



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS – LDPQ

PRODUÇÃO DE POLI(PIVALATO DE VINILA) MAGNÉTICO VISANDO
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Robson Teixeira Araujo

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

BRASÍLIA, DF - BRASIL
Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS – LDPQ

PRODUÇÃO DE POLI(PIVALATO DE VINILA) MAGNÉTICO VISANDO
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Robson Teixeira Araujo

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

BRASÍLIA, DF - BRASIL
Fevereiro de 2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Robson Teixeira Araújo**, matrícula nº **16/0172101**, intitulada **“PRODUÇÃO DE POLI(PIVALATO DE VINILA) MAGNÉTICO VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Simone Monteiro e Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Anderson Mateus Mendonça e Silva Medeiros
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Rossano Gambetta
Membro Suplente (EMBRAPA Agroenergia)

Em 10 de fevereiro de 2017.

DEDICATÓRIA

A meus pais – Gilson e Rosilda

À minha esposa – Rosimeiry

À minha filha – Martina

Aos meus irmãos – Gilda, Adriano e Anny

AGRADECIMENTOS

- Ao IQ/UnB, IB/UnB e IG/UnB por terem disponibilizado equipamentos e tempo para a realização de análises dos materiais sintetizados durante minha estada no mestrado.

- À Pós-Graduação do IQ/UnB pelas oportunidades e pelo ensino de alto nível.

Meus sinceros agradecimentos a:

- A amiga e companheira de laboratório Luana Ferreira, amiga de primeira hora, pela ajuda desde o início e com quem pude trocar opiniões, comentários e receber sugestões a respeito do trabalho ao longo do curso.

- À amiga e companheira de laboratório Gabriela Ribeiro por me auxiliar no entendimento inicial das técnicas usadas no laboratório.

- À Natália Campelo e ao Marcos Calil, pelos comentários valiosos ao longo deste período no laboratório.

- Aos colegas Vianney Santos (LMC) e Luciana Machado (LAQUIMET) pela ajuda em diversos momentos ao longo do curso.

- Ao Prof. Dr. Alexandre Umpierre (LDPQ) pelas muitas sugestões ao longo do processo.

- À minha família, consanguínea e não consanguínea, especialmente meus pais e minha esposa, pela presença e apoio moral que serviram de suporte e espelho ao longo das dificuldades do percurso.

Meu agradecimento muito especial:

- Ao Prof. Dr. Fabricio Machado, meu orientador, pela paciência, orientação, dedicação, profissionalismo e acolhida na família LDPQ, e que, desde o início do mestrado, me fez ver novos horizontes através da reflexão e aprendizado.

CITAÇÃO

"Parta do princípio de que toda crítica é construtiva. Se você pode se convencer de que a outra pessoa é bem-intencionada, você será beneficiado com as críticas dela, e não vai se aborrecer com o resto. Quando você acredita na boa intenção do crítico, você desarma um inimigo e adquire um aliado em potencial".

Carrol O'connor - ator americano (citado por Walt Andersen em *Courage is a three letter word* – Fawcett/Random House, 1987)

RESUMO

Uma nova classe de materiais magnetopoliméricos foi desenvolvida visando aplicações biomédicas, como a embolização intravascular e o tratamento por hipertermia em regiões tumorais. Foram sintetizados nanocompósitos microparticulados com morfologia esférica controlada, consistindo basicamente de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 nanoestruturadas com superfície modificada com ácido oleico dispersas homoganeamente em uma matriz termoplástica de poli(pivalato de vinila) – PPVi. Estas nanopartículas foram obtidas *in situ* via processo de polimerização em suspensão. Materiais magnetopoliméricos apresentando em sua composição nanopartículas de Fe_3O_4 na faixa de 8 % p/p a 16 % p/p exibem boa resposta magnética à ação de um campo externo, proporcional a fração de Fe_3O_4 . Análises de difração de raios X revelaram que o tamanho do cristalito determinado para os nanocompósitos, entre 7 nm e 9 nm, são similares aquele obtido para a magnetita pura, o que evidencia uma boa dispersão das nanopartículas de Fe_3O_4 modificadas com ácido oleico na matriz termoplástica do poli(pivalato de vinila). Um fator essencial para preservar o comportamento superparamagnético da ferrita precursora é a boa dispersão na matriz polimérica, independentemente de sua concentração nas micropartículas de PPVi. O controle de morfologia aliado a uma boa resposta superparamagnética e estabilidade térmica apropriada permite potencializar o emprego desta nova classe de nanocompósitos magnéticos em aplicações biomédicas diversas. Devido às propriedades apresentadas por estas nanopartículas magnéticas, há grandes possibilidades de serem usados como agentes embolizantes.

ABSTRACT

A new class of magnetopolymeric materials has been developed intended for medical applications such as intravascular embolization and hyperthermia therapy in tumor treatment. Microparticulate nanocomposites with controlled spherical morphology, were synthesized and consisting essentially of oleic acid surface-modified nanostructured magnetic particles of Fe_3O_4 homogeneously dispersed into a thermoplastic matrix of poly(vinyl pivalate) – PPVi. These nanoparticles have been synthesized *in situ* through a suspension polymerization process. Magnetopolymeric materials presenting Fe_3O_4 nanoparticles ranging from 8% wt-% to 16 wt-% exhibited good magnetic response relative to an external magnetic field, proportional to the fraction of Fe_3O_4 . X-ray diffraction analyses showed that the crystallite size determined for the magnetic nanocomposites, in the interval between 7 nm and 9 nm, are similar to the one obtained for the pure magnetite, indicating that oleic acid modified Fe_3O_4 nanoparticles were properly dispersed in the thermoplastic matrix poly(vinyl pivalate). An essential factor to preserve the superparamagnetic behavior of the precursor ferrite is a good dispersion on a polymeric matrix, independent of the Fe_3O_4 concentration into PPVi microparticles. Morphology control allied to a good superparamagnetic response and a suitable thermal stability might open opportunities for the use of this new class of magnetic nanocomposites in several biomedical applications. Based on the properties showed by these magnetic particles, there are a large possibility of use as embolic agent.

SUMÁRIO

Capítulo 1	Introdução	17
1.1	Contextualização do Problema: Nanopartículas de Magnetita, Nanocompósitos Magnéticos e Suas Aplicações	17
1.2	Objetivos da Dissertação	20
1.2.1	Objetivos Específicos	20
Capítulo 2	Revisão bibliográfica	21
2.1	Propriedades Magnéticas dos Materiais	21
2.1.1	Propriedades Magnéticas Cooperativas	21
2.1.2	Termos usados em magnetismo	21
2.1.3	Como o magnetismo se manifesta na matéria	22
2.1.3.1	Diamagnetismo	23
2.1.3.2	Paramagnetismo	24
2.1.3.3	Ferromagnetismo	24
2.1.3.4	Antiferromagnetismo	25
2.1.3.5	Ferrimagnetismo	25
2.1.4	Histerese	25
2.2	Propriedades magnéticas de pequenas partículas	26
2.2.1	Materiais Superparamagnéticos	27
2.4	Materiais nanoestruturados	28
2.4.1	Classificação dos Materiais Nanoestruturados	29
2.5	O Ferro e Seus Óxidos	30
2.5.1	A Magnetita	30
2.5.1.1	A estrutura da Magnetita	31
2.5.2	Estabilidade da magnetita e suas transformações	33
2.5.3	Química superficial da magnetita	33
2.6	Métodos Químicos de Preparação da magnetita	34
2.6.1	Coprecipitação	35
2.6.2	Síntese Hidrotérmica	35
2.6.3	Síntese Sonoquímica	36
2.6.4	Processos Sol-Gel	36
2.6.5	Métodos de Polióis (Solvotérmica)	37
2.6.6	Injeção de Fluxo	37
2.6.7	Eletroquímicos	37
2.6.8	Aerossol e Vapor	38
2.6.9	Sínteses em Ambientes Restritos	38
2.6.10	Microemulsão por Zona	38
2.7	Compósitos poliméricos	38
2.7.1	Nanopartículas de magnetita ligadas a superfície de partículas poliméricas	40
2.8	Caracterização de nanopartícula magnéticas	41
2.8.1	Análise de FTIR: Interação do ácido oleico com a Superfície da Magnetita	41
2.8.2	Difração de raios-X	43
2.8.3	Microscopia de transmissão eletrônica (TEM)	44
2.8.4	Espectroscopia Raman	44
2.9	Aplicações de Nanopartículas de Magnetita (Fe ₃ O ₄)	46
2.9.1	Biomédicas	46
2.9.2	Sensores	46
2.9.3	Carreadores de Drogas	47
2.9.4	Tratamento de Tumores por Hipertermia	47
2.9.5	Agentes de Contraste em Imagem por Ressonância Magnética (MRI)	47
2.9.6	Agentes Ativos no Diagnóstico de Doenças	48

2.9.7	Aplicações Tecnológicas	48
2.9.7.1	Usos Ambientais	48
2.9.7.2	Catalisadores	48
2.10	Emboloterapia	49
2.11	Toxidez da magnetita	53
2.12	Polímeros e Processos de Polimerização	53
2.13	Polimerização em Suspensão	57
2.14	Síntese de Nanocompósitos Poliméricos com Propriedades Magnéticas	58
2.15	Encapsulação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas	59
Capítulo 3	Procedimentos Experimentais	60
3.1	Reagentes e Materiais	60
3.1.1	Reagentes e Materiais Utilizados na Síntese e Modificação das Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	60
3.1.2	Reagentes e Materiais Utilizados na Síntese de Polímeros	60
3.2	Sínteses e Modificações Realizadas	61
3.2.1	Síntese de Nanopartículas Magnéticas de Fe ₃ O ₄	61
3.2.2	Modificação das Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	62
3.3	Síntese dos Materiais Poliméricos	63
3.3.1	Reações de Polimerização em Suspensão	63
3.4	Procedimentos Analíticos	65
3.4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	65
3.4.2	Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	66
3.4.3	Análise por Termogravimetria (TG)	66
3.4.4	Análise por Calcinação	66
3.4.5	Análise via Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	66
3.4.6	Análise por Difração de Raios X (DRX)	67
3.4.7	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
3.4.8	Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	67
3.4.9	Análise por Espectroscopia Raman	68
3.4.10	Medidas de Magnetização – Força Magnética	68
3.4.11	Cromatografia por Permeação em Gel	69
Capítulo 4	Resultados e Discussões	70
4.1	Síntese de Micropartículas Poliméricas via Processo de Polimerização em Suspensão	70
4.1.1	Modificação de Nanopartículas Magnéticas de Fe ₃ O ₄ com Ácido Oleico	70
4.2	Nanocompósitos Poliméricos Obtidos <i>in Situ</i> via Polimerização em Suspensão	77
Capítulo 5	Conclusão	96
5.1	Considerações Finais	96
5.2	Perspectivas de Trabalhos Futuros	97
Capítulo 6	Referências Bibliográficas	99
Apêndice 1	Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas Magnéticas de Fe ₃ O ₄	110
Apêndice 2	Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas Magnéticas de Fe ₃ O ₄ com Superfície Modificada com Ácido Oleico	111
Apêndice 3	Espectros Raman dos Materiais Poliméricos com Diferentes Concentrações de Nanopartículas Magnéticas de Fe ₃ O ₄	112

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1	Reação para produção do nylon-66 a partir da diamina de hexametileno e do ácido adípico	53
Esquema 2.2	Representação simplificada da reação envolvendo monômeros vinílicos	54
Esquema 2.3	Representação simplificada da reação de polimerização em etapas	55
Esquema 3.1	Fluxograma de preparação das partículas de magnetita	61
Esquema 3.2	Fluxograma da modificação das nanopartículas de magnetita	62
Esquema 3.3	Fluxograma das reações de polimerização em suspensão	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação de uma curva de histerese de um material magnético	26
Figura 2.2	Representação de uma curva de histerese de um material superparamagnético	27
Figura 2.3	Representação da estrutura cristalina da magnetita e maguemita	32
Figura 2.4	Representação da interação do ácido oleico com a superfície da nanopartícula de magnetita	34
Figura 2.5	Tipos de interação entre carboxilatos e metais	41
Figura 2.6	Relação entre Tamanho Médio da Cadeia Polimérica e Conversão da Reação	56
Figura 3.1	Representação da modificação superficial das nanopartículas magnéticas	62
Figura 3.2	Compostos usados na polimerização do poli(pivalato de vinila)	64
Figura 4.1	FTIR do ácido oleico e nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 modificadas com ácido oleico	86
Figura 4.2	Representação da interação entre o ion oleato e a magnetita	72
Figura 4.3	Microscopia eletrônica de transmissão distribuição de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . (A) Não modificada; (B) Superfície modificada com ácido oleico	74
Figura 4.4	Distribuição de tamanho de partícula de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . (A) Não modificada; (B) Superfície modificada com ácido oleico	75
Figura 4.5	Difratograma das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4	76
Figura 4.6	Perfil de perda de massa das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 modificada com ácido oleico	76
Figura 4.7	Distribuição de massa molar de homopolímeros de poli(pivalato de vinila)	78
Figura 4.8	Efeito da concentração de PBO sobre a dispersão de massa molar dos homopolímeros	79
Figura 4.9	Estabilidade térmica dos materiais poliméricos	81
Figura 4.10	Difratograma dos nanocompósitos magnéticos. Concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 igual a 8,5 % p/p para amostra AOSUSP5b, 11,6 % p/p para AOSUSP10b, 14,8 % p/p para AOSUSP15c, 16,2 % p/p para AOSUSP20a	83
Figura 4.11	Espectros de energia dispersiva de raios X dos nanocompósitos magnéticos. (A) AOSUSP2,5; (B) AOSUSP5a; (C) AOSUSP5b; (D) AOSUSP10a	84
Figura 4.12	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) PVi(b ₁); (B) PVi(b ₂); (C) PVi(b ₃); (D) PVi(b ₄).	85
Figura 4.13	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) AOSUSP2,5; (B) AOSUSP2,5b	86
Figura 4.14	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A–C) AOSUSP5a; (D–F) AOSUSP5b	88
Figura 4.15	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) AOSUSP10a; (B) AOSUSP10b	89
Figura 4.16	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. (A) AOSUSP15a; (B) AOSUSP15c	90
Figura 4.17	Força magnética relativa das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4	91
Figura 4.18	Comportamento magnético dos materiais poliméricos	91
Figura 4.19	Força magnética relativa dos materiais poliméricos	92
Figura 4.20	Curvas de magnetização dos compósitos de magnetita e poli(pivalato de vinila). (A) comportamento magnético; (B) comportamento magnético relativo	93
Figura 4.21	Espectroscopia Raman dos nanocompósitos poliméricos. Espectros coletados com modo de excitação em 633 nm (laser He-Ne).	94
Figura 4.22	Espectroscopia FTIR dos materiais poliméricos	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Susceptibilidade magnética para o ferro e alguns de seus óxidos	23
Tabela 2.2	Diâmetro crítico de domínio D_{crit} de partículas esféricas para diferentes materiais	26
Tabela 2.3	Dimensões de diversos materiais	28
Tabela 2.4	Algumas propriedades físicas da magnetita e maguemita	30
Tabela 2.5	Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita	42
Tabela 2.6	Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita, maguemita e hematita	42
Tabela 2.7	Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita modificada (recoberta) com ácido oleico	42
Tabela 2.8	Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho do ácido oleico	43
Tabela 2.9	Picos característicos de alguns óxidos de ferro	43
Tabela 2.10	Números de onda observados para a magnetita com os fônons ativos.	45
Tabela 2.11	Números de onda observados para a maguemita (γ - Fe_2O_3) com os fônons ativos.	46
Tabela 4.1	Principais picos e bandas de absorção observados via medidas de FTIR da magnetita recoberta com ácido oleico	71
Tabela 4.2	Diferença entre ligantes carboxilados monodentados e bidentados	72
Tabela 4.3	Condições experimentais utilizadas nas polimerizações	77
Tabela 4.4	Massas molares médias de homopolímeros de PVi	79
Tabela 4.5	Temperatura de Transição Vítreia de homopolímeros de PVi	80
Tabela 4.6	Fração mássica de NPMM e tamanho de cristalito	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1	Representação gráfica formação espontânea de domínios em diferentes materiais.	23
Quadro 2.2	Classificação dos materiais em relação à dimensionalidade das partículas.	28
Quadro 2.3	Relação entre o tipo de estrutura e propriedades magnéticas dos materiais.	29
Quadro 2.4	Compostos de ferro e suas propriedades magnéticas	30
Quadro 2.5	Outros métodos de caracterização de nanopartículas magnéticas	44
Quadro 2.6	Tipos de agentes embólicos	51
Quadro 3.1	Compostos usados nas reações de polimerização em suspensão e suas funções	65

NOMENCLATURA

Siglas

A	Ampère
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio
AO	Ácido oleico
APS	Persulfato de amônio
ATC	Agente de transferência de cadeia
atm	Atmosfera
Bulk	Sólido tridimensional infinito
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato de cálcio
DISP	Dispersão de massa molar
DMF	Dimetilformamida
DMM	Distribuição de massa molar
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDX	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
Fe ₃ O ₄	Magnetita, tetróxido de triferro
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Cloreto férrico hexahidratado
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio, água oxigenada
HCl	Ácido clorídrico
KPS	Persulfato de potássio
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
MRI	Imagem por Ressonância Magnética
N ₂	Gás nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio, soda cáustica
nm	Nanômetro (10 ⁻⁹ m)
NPMM	Nanopartículas magnéticas de Fe ₃ O ₄
Oe	Oersted
P.A.	Para Análise
PBO	Peróxido de benzoíla
pH	Potencial hidrogeniônico
pm	Picômetro (10 ⁻¹² m)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Partes por milhão
PS	Poliestireno
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVC	Policloreto de vinila
PVi	Pivalato de vinila
SA	poli(estireno-acrilonitrila)
SDS	Dodecil sulfato de sódio (ou laurilsulfato de sódio – SLS)
T _c	Temperatura Curie
TG	Termogravimetria
T _n	Temperatura de Néel
µm	Micrômetro (10 ⁻⁶ m)

AOSUSP2,5	Nanopartícula de magnetita a 2,5% modificada com ácido oleico
AOSUSP2,5b	Nanopartícula de magnetita a 2,5% modificada com ácido oleico – amostra b
AOSUSP5a	Nanopartícula de magnetita a 5,0% modificada com ácido oleico – amostra a
AOSUSP5b	Nanopartícula de magnetita a 5,0% modificada com ácido oleico – amostra b
AOSUSP10a	Nanopartícula de magnetita a 10,0% modificada com ácido oleico – amostra a
AOSUSP10b	Nanopartícula de magnetita a 10,0% modificada com ácido oleico – amostra b
AOSUSP15a	Nanopartícula de magnetita a 15,0 % modificada com ácido oleico – amostra a
AOSUSP15c	Nanopartícula de magnetita a 15,0 % modificada com ácido oleico – amostra c
AOSUSP20a	Nanopartícula de magnetita a 20,0% modificada com ácido oleico
PVi(b ₁)	Pivalato de vinila – amostra 1
PVi(b ₂)	Pivalato de vinila – amostra 2
PVi(b ₃)	Pivalato de vinila – amostra 3
PVi(b ₄)	Pivalato de vinila – amostra 4

SÍMBOLOS GREGOS

ν	Estiramento vibração de deformação angular em altas frequências
δ	Dobramento vibração de deformação angular (dobramento) em baixas frequências
χ	Susceptibilidade magnética
ϕ	Diâmetro

SUBSCRITOS

as	Assimétrico
s	Simétrico

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA: NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA, NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS E SUAS APLICAÇÕES

O ferro, na forma de seus diferentes óxidos, tem sido pesquisado e utilizado há anos na área biomédica.¹

O uso de nanopartículas magnéticas de ferro em inúmeras aplicações biomédicas é possível pois tais materiais apresentam propriedades como a reduzida capacidade de provocar intoxicações no organismo e o superparamagnetismo.^{2, 3}

Observa-se que o surgimento do superparamagnetismo depende do tamanho da partícula, a rota de síntese apropriada tem de ser capaz de produzir partículas nanométricas com uma distribuição de tamanhos estreita além de baixa ou nenhuma agregação das nanopartículas.⁴

Como característica intrínseca ao superparamagnetismo, as nanopartículas magnéticas não se comportam como ímãs permanentes, ou seja, não retêm sua magnetização após serem expostas a campos magnéticos externos. Como vantagem adicional, o comportamento superparamagnético auxilia no tratamento por hipertermia, graças ao aquecimento controlado das mesmas como resposta a ação do campo magnético externo.

Há estudos em diversas áreas como separação magnética de compostos diversos,⁵⁻⁷ agentes de contraste^{8,9} e diagnóstico,¹⁰ sensores químicos,¹¹ tratamento por hipertermia,¹²⁻¹⁴ sistemas transportadores de fármacos,¹⁵ catálise¹⁶⁻²⁰ e emboloterapia.²⁰⁻²⁵

A estabilização das nanopartículas é feita por agentes de cobertura, que apresentam características interessantes como a ação protetora, minimização da ação agentes oxidantes, além de evitar a aglomeração de nanopartículas devido ao efeito estérico de repulsão do grupo volumoso presente na superfície das nanopartículas.

Esta estabilização é chamada de estérica, uma vez que os grupos que se ligam à superfície da partícula, Neste cenário, os agentes de cobertura, são normalmente moléculas orgânicas de cadeia longa contendo um grupo doador.²⁶

A idéia fundamental é permitir uma boa compatibilidade com o(s) monômero(s) precursores.³ Compostos contendo grupos como o carboxilato e o fostato possuem esta propriedade e, neste trabalho, o ácido oleico foi utilizado como agente de cobertura, pois consegue se ligar de modo covalente à superfície da magnetita.²⁷

Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram escolhidas para este trabalho uma vez que possuem magnetização mais elevada que outros tipos de nanopartículas, principalmente as de metais de transição²⁸.

Nanopartículas de magnetita recobertas com ácidos carboxílicos de cadeia longa, como o ácido oleico são ideais, uma vez que a cobertura superficial reduz interações interparticulares devido a alteração entrópica causada pela compressão das cadeias poliméricas ligadas à superfície, o que melhora a estabilidade das nanopartículas em condições fisiológicas²⁸.

Adicionalmente, a escolha pela magnetita deve-se à sua elevada de biocompatibilidade e magnetismo, mesmo em relação a outros óxidos e metais puros que preenchem requisitos importantes para aplicações biomédicas. Além disto, outros requisitos também devem ser considerados, como o a estabilidade química e baixa toxidez em condições fisiológicas, bem como rotas sintéticas simples e econômicas.

Atualmente são utilizados diversos métodos de síntese de nanopartículas, destacam-se entre eles, coprecipitação,^{29,30} síntese hidrotérmica,^{31,32} sonoquímica,^{33,34} processo sol-gel,^{35,36} polióis,³⁷⁻³⁹ injeção em fluxo,¹ eletroquímicos,¹ aerossol e vapor,^{1,40} ambientes restritos¹ e microemulsão por zona.⁴¹

A despeito do elevado número de rotas sintéticas, o desafio principal inerente a obtenção de nanopartículas magnéticas é manter uma proporção adequada entre cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , a separação das nanopartículas magnéticas do meio reacional após sua síntese, controles para evitar ou reduzir a floculação do material obtido, a remoção de surfactantes, entre outros.⁴²⁻⁴⁴

É importante destacar, que o tamanho de partícula do nanocompósito polimérico aliado ao comportamento superparamagnético das nanopartículas de ferro é um requisito para uso de materiais poliméricos magnéticos em aplicação aplicações médicas, como por exemplo a emboloterapia (embolização vascular), caracterizada pela introdução de material particulado finamente dividido, via

cateter, com a finalidade obstruir mecanicamente os vasos sanguíneos que irrigam uma região tumoral.

O controle adequado do tamanho de partícula pode ser efetuado durante a síntese do material magnetopolimérico. Diversos processos de polimerização podem ser empregados com este intuito, destacando-se os processos de polimerização em suspensão, emulsão e miniemulsão.⁴²

No que tange ao caráter superparamagnético das nanopartículas, o mesmo é preservado quando ocorre o encapsulamento (ou incorporação) por uma matriz polimérica hidrofóbica. Por isso, torna-se indispensável uma dispersão adequada, que é conseguida graças à estabilização destas nanopartículas na fase monomérica precursora do polímero de interesse.^{45, 46}

Em particular para procedimentos médicos que exigem distribuição de tamanho de partícula estreita e em dimensão micrométrica, como a embolização intravascular), o emprego da polimerização em suspensão é uma condição *sine qua non*, pois permite o controle fino dentro de uma ampla faixa de tamanho de partícula.

O grande desafio desta dissertação é a síntese de materiais poliméricos microparticulados, usando o processo clássico de polimerização em suspensão, dotado de boa capacidade de magnetização, morfologia esférica e baixa suscetibilidade à hidrólise, visando seu uso em procedimentos médicos de embolização intravascular.

1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Neste contexto, o objetivo fundamental deste projeto de pesquisa é desenvolver novos materiais poliméricos que consistam de micropartículas esféricas de poli(pivalato de vinila) obtidos *in situ* em uma reação de poliadição do pivalato de vinila na presença de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) modificadas com ácido oleico.

1.2.1. Objetivos Específicos

Mais especificamente para alcance dos objetivos propostos, as principais metas desta dissertação de mestrado são:

- Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas, visando sua utilização como carga nanoestruturada em nanocompósitos.
- Avaliar as propriedades finais dos materiais poliméricos produzidos através de reações via radicais livres do pivalato de vinila em processos de polimerização em suspensão.
- Avaliar as propriedades finais dos nanocompósitos produzidos *in situ* a partir da inserção de nanopartículas magnéticas à matriz polimérica de poli(pivalato de vinila) em processos de polimerização em suspensão.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS

2.1.1. Propriedades Magnéticas Cooperativas

As propriedades magnéticas de um material devem-se ao movimento de partículas que possuem massa e carga elétrica. Podem ser elétrons, prótons, cátions, ânions ou defeitos cristalinos, uma vez que os mesmos possuem momento magnético por conta de seu movimento. Deste modo, deve-se levar em conta o tipo de momento magnético que surge a partir do tipo de interação que ocorre entre os dipolos.⁴⁷

Dentro dos materiais o comportamento dos elétrons dirige as propriedades magnéticas de dois modos. O primeiro tipo é o movimento rotacional dos elétrons, uma vez que o elétron pode se comportar como uma esfera carregada na qual o spin age como um pequeno imã. Spins podem ser orientados de dois modos, para cima (\uparrow) ou para baixo (\downarrow).⁴⁸

O segundo tipo de movimento é o dos elétrons ao redor do núcleo dos átomos, gerando uma corrente circular. O fluxo de carga na corrente produz linhas magnéticas conhecidas como dipolos. Em um imã, as linhas de força magnética fluem no dipolo do polo norte para o polo sul. Assim, o momento magnético é a medida deste dipolo. Elétrons em átomos tem momento magnético por conta de seus spins ou de spins e movimento orbital.⁴⁹

Um elétron em órbita responde a um campo magnético segundo a configuração de spin do material. O movimento orbital destes elétrons cria correntes que geram campos magnéticos. Deste modo, todos os materiais possuem campos magnéticos gerados por movimento orbitais de seus elétrons.⁴⁹

2.1.2. Termos Usados em Magnetismo

Algumas das medidas magnéticas são definidas a partir de conceitos fundamentais como o de dipolo magnético. Correntes geram campos definidos em termos de força de campo magnético ou intensidade (H).

Outra grandeza é a indução magnética (B) de uma função e H e a polarização (M).

$$B = H + 4\pi M \quad 2.1$$

A magnetização pode ser entendida como a densidade do momento de dipolo magnético (μ) do material.

$$M = \frac{\mu_{total}}{V} \quad 2.2$$

A susceptibilidade magnética (κ) mede a eficiência do campo aplicado para induzir um momento de dipolo magnético no material. A permeabilidade magnética (μ) é a razão entre a indução magnética e o campo magnético.

$$\kappa = \frac{M}{H} \quad e \quad \mu = \frac{B}{H} \quad 2.3$$

Há diversas grandezas usadas no magnetismo e diversas unidades, uma das mais usadas é a unidade eletromagnética do momento de dipolo por centímetro cúbico (emu/cm³).⁵⁰⁻⁵²

2.1.3. Como o Magnetismo se Manifesta na Matéria

Para efeitos de classificação, a presença de magnetização em materiais pode ser dividida em 5 categorias básicas: materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

A base desta classificação é a susceptibilidade *bulk* (χ), propriedade ligada à organização (alinhamento) dos domínios magnéticos dos materiais. Entende-se por domínio, qualquer região onde se observa um ordenamento de spins. Para alguns materiais esta formação é espontânea e, para outros, esta formação não ocorre, como mostrado no quadro 2.1 a seguir.

Quadro 2.1. Representação gráfica formação espontânea de domínios em diferentes materiais. Adaptado das referências ^{47, 53, 54}.

Formação espontânea de domínios		
<i>Ferrimagnéticos</i>	<i>Ferromagnéticos</i>	<i>Antiferromagnéticos</i>
↑↓↑↓↑↓↑↓	↓↓↓↓↓↓↓↓↓↓	↓↑↓↑↓↑↓↑
Não há formação de domínios		
↓↑↓↑↓↑↓↑	←↑→↓↖↗↘↙←↑	
<i>Diamagnéticos</i>	<i>Paramagnéticos</i>	

Os efeitos magnéticos podem ser classificados de acordo com a susceptibilidade (χ) e tais medidas dão informações do tamanho e forma de alguns tipos de moléculas.⁵⁵

Metais e óxidos metálicos podem apresentar susceptibilidade magnética sendo que os metais apresentam os maiores valores.

Tabela 2.1. Susceptibilidade magnética para o ferro e alguns de seus óxidos.⁴⁸

Substância	Susceptibilidade magnética (M_s) a 25°C (emu/cm³)
Fe (cúbico)	1700 - 1714
γ -Fe ₂ O ₃	394
FeO.Fe ₂ O ₃	480 - 500

2.1.3.1. Diamagnetismo

É uma propriedade comum a todas as substâncias, uma vez que todas possuem no mínimo um elétron em camadas completas, assim todos os momentos de spins dos elétrons são cancelados e não há magnetismo resultante. Contudo, torna-se relevante apenas quando não há paramagnetismo ou magnetismo coletivo se manifestando no sistema.⁵⁶

Por ser um efeito indutivo, obedece à lei de Lenz e na presença de um campo magnético externo, as camadas sofrem um efeito de alinhamento em oposição ao campo aplicado, devido ao pequeno momento induzido, e isso gera uma repulsão fraca pelo campo magnético. Na ausência de elétrons desemparelhados na substância, essa será a única resposta ao campo.

A susceptibilidade da substância será negativa e pequena ($\chi \approx -10^{-5}$). A resposta magnética é contra o campo e independe da temperatura e da força do campo magnético. Os supercondutores são um caso especial ($\chi \approx -1$). Entre os

exemplos de materiais diamagnéticos estão Cu, Ag, Au, Bi, Be e substâncias orgânicas, como por exemplo, N₂O₄.⁵⁷

2.1.3.2. *Paramagnetismo*

Nos materiais que apresentam este fenômeno, a susceptibilidade da substância será positiva e pequena ($\chi \approx 10^{-3}$ a 10^{-5} c.g.s). Neste caso, há presença de dipolos permanentes no material. A magnetização fraca e alinhada ao campo externo, ou seja, o material é atraído pelo campo magnético moderadamente. Entre os metais que apresentam esta propriedade, podemos citar como exemplos Al, Pt, Mn.

A orientação dos momentos magnéticos frente aos campos externos pode sofrer influências dos efeitos térmicos.

2.1.3.3. *Ferromagnetismo*

Nos materiais ferromagnéticos, há uma magnetização espontânea frente à aplicação de campos magnéticos externos. A susceptibilidade magnética χ é positiva e apresenta elevados valores (50 c.g.s. a 10.000 c.g.s) e entre os exemplos estão Fe, Co, Ni, terras raras e suas ligas.

Os átomos ou íons das substâncias que apresentam esta propriedade possuem configuração próxima o suficiente para influenciar seus vizinhos magneticamente de modo que todos os momentos apontam em uma mesma direção.

Apresentam elevadas permeabilidades magnéticas, geram altas induções com pequenos campos, retêm a magnetização e agem como fontes de campo e podem ser usados em motores elétricos. Permanecem magnéticos mesmo quando o campo externo é removido.

Normalmente é encontrado em metais de transição e seus compostos. Neste tipo de composto, na temperatura Curie (T_c) é observada a transição de ferromagnético para paramagnético (qualquer ferromagneto ao ser aquecido, a partir de certa temperatura se torna paramagnético). Neste ponto a permeabilidade cai bruscamente e a coercitividade/remanência se igualam a zero.

2.1.3.4. Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo ocorre quando o tipo de interação favorece orientações opostas dos momentos magnéticos e, conseqüentemente, sua anulação parcial. Com isso apresentam susceptibilidades magnéticas menores que o esperado para rede de íons magnéticos independentes.

É comum em íons de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Gd^{3+} que apresentam grandes momentos magnéticos e o acoplamento envolve interações através dos ânions que se localizam entre os átomos metálicos no sólido cristalino e desaparecem em soluções diluídas.

O comportamento apresentado desvia-se da lei de Curie. Apresentam atração fraca. Tem comportamento oposto ao dos materiais ferromagnéticos. Surge quando há dois tipos de íons magnéticos uma vez que os mesmos se alinham de modos diferentes em relação ao campo.

2.1.3.5. Ferrimagnetismo

Neste tipo de compostos, os íons apresentam dipolos com intensidades diferentes e sempre há um momento dipolo resultante. Exemplos destes compostos são as ferritas e óxidos metálicos em geral.

2.1.4. Histerese

Em um material ferro ou ferrimagnéticos não magnetizado o conjunto de spins em um domínio não estão alinhados e o resultado das interações pode ser mínimo ou zero, de acordo com a equação

$$M_s = \frac{M}{\rho} \quad , \text{ (emu/g)} \quad 2.4$$

Se o material é submetido a um campo magnético externo, os spins de cada domínio rotacionam até que os dipolos se alinhem ao campo. O platô na curva de magnetização é chamado de magnetização de saturação (M_s) e é a medida da magnetização por unidade de massa (g) e ρ é a densidade do material como podem ser vistos na equação 2.4.

Uma vez que a magnetização é proporcional ao campo aplicado, em ambientes de multidomínio, a desmagnetização ocorre por rotação de spin através dos limites do domínio.

Se a curva de desmagnetização não segue a curva de magnetização, o material apresenta histerese, que é a diferença observada na curva da figura 2.1.

A magnetização de remanência (M_r) é a que resta após o campo estar nulo ($H = 0$). A coercitividade, H_c , é campo externo de sinal oposto necessário para reduzir a magnetização a zero. Representa o mínimo de energia necessário para reverter a magnetização.³

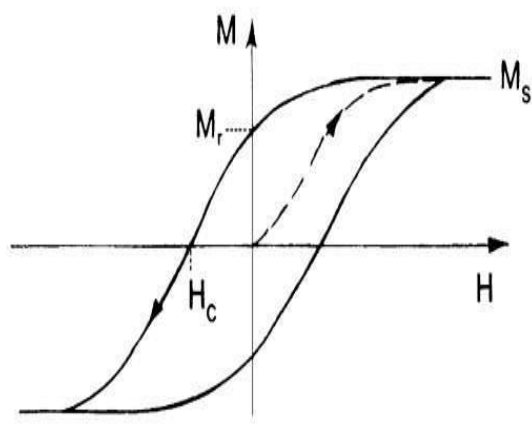


Figura 2.1. Representação de uma curva de histerese de um material magnético.⁵⁸,

2.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE PEQUENAS PARTÍCULAS

Observa-se uma relação entre o comportamento apresentado pelas partículas, em relação às propriedades magnéticas, e o tamanho das partículas. As partículas podem apresentar características de monodomínios magnéticos (partículas menores) ou multidomínios (partículas maiores), diretamente relacionadas ao tamanho limite de partículas (tamanho ou diâmetro crítico – D_{crit}).³

Tabela 2.2: Diâmetro crítico de condomínio D_{crit} de partículas esféricas para diferentes materiais.⁴⁸

Material	D_{crit} (nm)
Co	70
Fe	14
Ni	55
Fe_3O_4	128
γ - Fe_2O_3	166

A partir de um determinado valor de tamanho da partícula, chamado de raio superparamagnético, ocorre uma transição de partículas ferro e ferrimagnéticas em superparamagnéticas e grandes momentos magnéticos são

observados sob a ação de um campo externo, o que é vantajoso no caso de aplicações in vivo, uma vez o magnetismo desaparece após a remoção do campo externo, o que evita a aglomeração de partículas no organismo.⁵⁴

2.2.1 Materiais Superparamagnéticos

Neste tipo de material, há um tamanho crítico para que esta propriedade se manifeste, situado em torno de 30 nm.^{48, 59}

Podemos observar a diferença entre um material magnético, como o mostrado na figura 2.1 e um superparamagnético, mostrado na figura 2.2 abaixo:

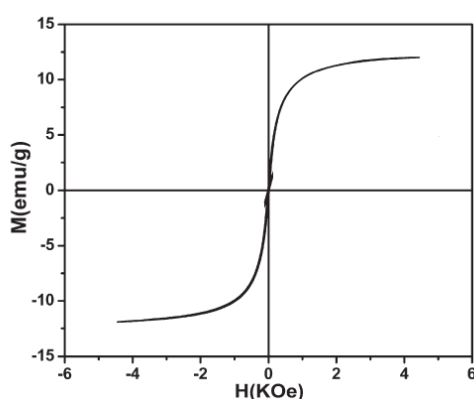


Figura 2.2. Representação de uma curva de histerese de um material superparamagnético⁶⁰.

Assim, em relação ao superparamagnetismo, materiais com tal característica não apresentam magnetização remanescente na ausência de campos magnéticos externos, ou seja, não há uma memória magnética do material.

O superparamagnetismo é dependente do tipo de partícula, suas dimensões e cristalinidade, ou seja, não há um método direto de previsão do superparamagnetismo.⁵²

A magnetização de materiais no bulk são normalmente maiores que aqueles das nanopartículas dos respectivos materiais. Valores experimentais para a magnetização de saturação da magnetita variam de 30 a 60 emu/g enquanto no sólido (bulk) podem chegar a valores iguais a 92 emu/g.⁶¹

2.4. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Atualmente muito se fala em nanotecnologia, nanocompostos, nanomundo. Quando se fala de uma nanopartícula, estamos indicando algo que apresenta um tamanho convencionalizado entre 1 e 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões.^{62, 63}

A nanotecnologia tornou-se ao longo dos anos um campo de pesquisa importante que atrai a atenção de pesquisadores de todo o mundo. De acordo com as suas dimensões, os nanomateriais podem ser classificados da maneira mostrada no a seguir.

Quadro 2.2. Classificação dos materiais em relação à dimensionalidade das partículas.⁶⁴

Tipo de material	Características
Nanopartículas	- As três dimensões tem a mesma ordem de grandeza – nanométrica Ex.: nanoesferas, nanocristais e grânulos nanométricos.
Nanotubos	- Duas das dimensões estão na mesma ordem de grandeza, mas a terceira é maior, o que forma uma estrutura alongada. Ex.: nanotubos de carbono (CNTs), de sílica e titânio, nanofibras.
Nanocamadas	- Apenas uma dimensão apresenta ordem de grandeza de nanômetros. - O material se apresenta na forma de folhas nanométricas. Ex.: silicatos folhados, hidróxidos de camada dupla.

A noção do tamanho de estruturas é feita por comparação com outras estruturas conhecidas. A tabela 2.3 a seguir ilustra os diferentes tamanhos de materiais de composição orgânica e inorgânica conhecidos.

Tabela 2.3. Dimensões de diversos materiais⁵².

Espécie	Tamanho
Átomo de ferro	156 pm
Glucose	900 pm
Fulerenos (C ₆₀)	<1 nm
Ribossomo	30 nm
Nanopartículas	Entre 1 e 100 nm
Vírus HIV	130 nm
Cromossomo X humano	7 µm
Óvulo humano	130 µm
Grão de sal	0,5 mm

Tais materiais destacam-se por suas propriedades diferentes em termos elétricos, magnéticos, químicos e estruturais dos nanomateriais em relação ao *bulk*.⁶⁵ O que vai diferenciar um material na relação *bulk versus nano* são suas propriedades físico-químicas, tais como as quânticas e sua elevada área superficial, que se tornam mais pronunciadas à medida que o tamanho da partícula se reduz.⁶⁶

A nanotecnologia aplicada ao campo dos nanocompósitos poliméricos leva em consideração o princípio básico do melhoramento das propriedades dos materiais poliméricos, conduzindo a formação de materiais mais eficientes para uso em diferentes segmentos tecnológicos como, por exemplo, biotecnologia, medicina, saúde, dispositivos eletrônicos, energia, separação, etc.

2.4.1. Classificação dos Materiais Nanoestruturados

Em relação à classificação dos materiais nanoestruturados, diversos métodos podem ser empregados. Um deles relaciona o tipo de estrutura e as propriedades magnéticas, como descrito no quadro 2.3 a seguir.

Quadro 2.3. Relação entre o tipo de estrutura e propriedades magnéticas dos materiais.⁶⁵

Tipo	Características
A	<ul style="list-style-type: none"> - Sistemas de partículas isolados; - Diâmetro de partícula na faixa nanométrica. - Sistemas não interativos; - Propriedades magnéticas derivam do tamanho dos componentes; - Não há contribuição das interações interpartículas nas propriedades magnéticas.
B	<ul style="list-style-type: none"> - Partículas ultrafinas com morfologia casca-núcleo; - Presença da casca reduz interações interpartículas; - Há interações entre casca e núcleo; - Cascas podem ser formadas por oxidação e apresentarem magnetismo;
C	<ul style="list-style-type: none"> - Nanocompósitos onde dois materiais heterogêneos são combinados; - As partículas magnéticas são distribuídas em matrizes; - Interações magnéticas são determinadas pela fração das partículas magnéticas e o tipo de matriz empregada.
D	<ul style="list-style-type: none"> - Materiais massivos com estrutura nanométrica. - Frações superiores a 50% da amostra são formadas por limites de grão e interfaces; - Propriedades dominadas por interações físicas e químicas.

2.5. O FERRO E SEUS ÓXIDOS

Há milhares de anos são conhecidos compostos de ferro, entre eles os óxidos de ferro, hidróxidos, óxido-hidróxidos, entre outros. Muitos dos compostos apresentam propriedades magnéticas diferentes e, por isto, encontram diferentes usos.

Em tempos antigos foram usados como pigmentos e em tempos mais recentes como bússolas (China antiga), que auxiliaram os primeiros navegadores a identificarem o polo norte magnético, considerado como o primeiro uso documentado de óxidos magnéticos de ferro.⁶⁷

Quadro 2.4. Compostos de ferro e suas propriedades magnéticas.⁶⁸

Substância	Fórmula	Propriedade magnética
Goethita	α -FeOOH	Antiferromagnética
Akaganeita	β -FeOOH	Antiferromagnética
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Antiferromagnética
Feroxita	δ' -FeOOH	Ferrimagnética
Ferridrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Antiferromagnética
Hematita	α - Fe_2O_3	Fracamente ferrimagnética
Maguemita	γ - Fe_2O_3	Ferrimagnética
Magnetita	Fe_3O_4	Ferrimagnética

A magnetita e a maguemita são os compostos mais estudados e possuem propriedades físicas semelhantes, bem como suas estruturas cristalinas. Apesar de serem ambas ferrimagnéticas, a maguemita possui uma saturação magnética menor devido ao tipo de arranjo cristalino.

Tabela 2.4. Algumas propriedades físicas da magnetita e maguemita.⁶⁸

	Sistema cristalino	Célula (nm)	Densidade (g/cm ³)	Cor	Susceptibilidade magnética (emu/g)
Magnetita	Cúbico	$a_0 = 0,839$	5,26	Preto	90-98 ⁶⁹
Maguemita	Cúbico ou trigonal	$a_0 = 0,834$	4,87	Marrom	76-81

2.5.1. A Magnetita (Fe_3O_4)

O nome magnetita, que é um termo antigo, é provavelmente uma referência à Magnesia, cidade situada na Grécia²⁸. No Brasil, é encontrada em depósitos minerais na região de Itabira - MG.

Além da origem mineral, a magnetita pode ser encontrada em moluscos (rádulas), artrópodes (abelhas), pinguins, algas, fungos e bactérias magnetotátéis.^{70,71} As bactérias que produzem magnetita têm sido estudadas devido a particularidades como a distribuição estreita de tamanho de partículas.

É um composto de cor negra, ferrimagnético, contendo cátions de ferro nos estados de oxidação +2 e +3 e possui um alto percentual de ferro. Por conta de suas propriedades magnéticas, seus depósitos minerais são de fácil localização e concentração.⁷²

Faz parte do grupo mineral dos espinélios, pertencem ao grupo espacial Fd3m (sintético)²⁸. Ocorre em rochas minerais ígneas e metamórficas, onde a segregação magmática ou o metamorfismo de contato pode produzir jazidas. Pode ser biogênico (detritos) e aparece em formações sedimentares.

Dentro do estudo dos materiais a magnetita tem papel especial devido a suas propriedades catalíticas e magnéticas.

2.5.1.1. Estrutura da Magnetita

As estruturas de óxidos são formadas pelo arranjo de cátions de ferro e ânions de hidroxila ou oxigênio com os cátions ocupando camadas relativas diferentes das dos ânions.

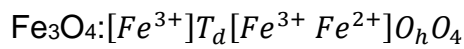
Na química, o termo ferrita é empregado a compostos que possuem o cátion férrico como maior componente. Existem 3 tipos de espinélios (compostos com estrutura do tipo $MgAl_2O_4$): ferritas espinélicas, ferritas de granada e hexaferritas.

Nas ferritas espinélicas, o arranjo é do tipo cúbico de face centrada (CFC) em relação aos ânions O^{2-} , onde os cátions ocupam 16 sítios octaédricos (sítios B) e os ânions ocupam 8 sítios tetraédricos (sítios A). Neste tipo de empacotamento do tipo CFC existem 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 do tipo octaédrico.

Nas estruturas espinélicas normais (XY_2O_4), os cátions +3(Y) ocupam sítios octaédricos e os cátions +2(X) ocupam os tetraédricos. Quando a estrutura possui parte dos íons +3 localizados em sítios tetraédricos e os restantes, juntamente com os íons +2, em sítios octaédricos, a estrutura é denominada espinélio inverso ($B(AB)O_4$). Há ainda, uma terceira possibilidade onde os íons

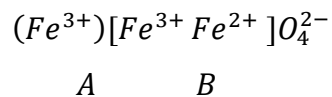
maiores estão em 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/4 dos octaédricos e os íons menores estão em 1/4 dos octaédricos.^{72,73}

No caso dos óxidos de ferro, a magnetita e a maguemita possuem estruturas cristalinas semelhantes. Em particular para maguemita, há uma deficiência de ferro em relação à magnetita e isso pode ser descrito como:¹



Onde T_d se refere a sítios tetraédricos e O_h está relacionado aos sítios octaédricos da estrutura.

A estrutura da maghemita pode também ser descrita da seguinte forma:



onde, A indica os sítios tetraédricos e B está relacionado aos sítios octaédricos.

Graficamente as estruturas podem ser representadas do seguinte modo:⁷⁴

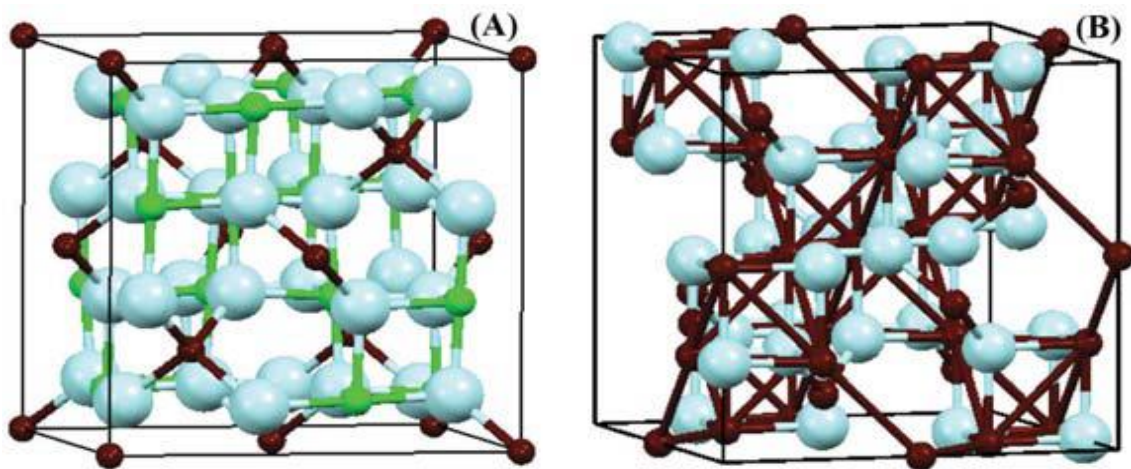
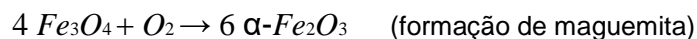


Figura 2.3: Representação da estrutura cristalina da magnetita e maguemita. Adaptado de Neto *et al.*⁷⁴.

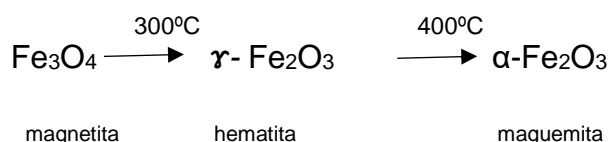
Uma vez que estes dois cátions coexistem na célula cristalina, há um movimento de elétrons entre os dois sítios octaédricos, o que auxilia no entendimento das propriedades magnéticas da magnetita.⁷⁵

2.5.2. Estabilidade da Magnetita e Suas Transformações

A magnetita sofre facilmente oxidação à maguemita quando aquecida exposta ao ar. Quando sofre aquecimento acima de 300°C, também sofre oxidação à hematita.⁶⁸



As reações possíveis no sistema são as seguintes



Sinteticamente a magnetita pode ser preparada por diversas técnicas, como a precipitação de misturas de íons férricos e ferrosos em meio alcalino, por oxidação de íons ferrosos de soluções de hidróxidos ferrosos, pela interação de íons ferrosos com ferridratos ou decomposição de precursores orgânicos.

2.5.3. Química superficial da magnetita

As propriedades físicas e químicas superficiais de nanopartículas magnéticas são importantes no entendimento das propriedades e uso de partículas magnéticas.

No caso da magnetita, os átomos de ferro agem como ácidos de Lewis e se coordenam com espécies que agem como bases de Lewis ao doarem pares de elétrons. Em sistemas aquosos, os átomos de ferro se coordenam com a água, que sofre dissociação para que a superfície do óxido de ferro seja funcionalizada com grupos hidroxila.

Por conta das forças atrativas associadas a nanopartículas de magnetita, a proteção contra agregação é feita por diversos métodos, entre eles a criação de uma camada eletrostática dupla, o uso de surfactantes como estabilizantes estéricos ou por modificação do ponto isoelétrico com coberturas.^{76, 77}

A estabilidade pode ser estérica, quando depende do tipo de eletrólito ou eletrostática, que depende do tipo de solvente e da massa molar da camada de polímero adsorvido na superfície e normalmente a estabilidade é melhorada quando ocorre a ação destes dois mecanismos juntos.⁷⁸

A estabilização de superfícies de magnetita pode ser feita em meio aquoso pelo uso de surfactantes anfotéricos. A cabeça polar pode ser um grupo

fosfato, sulfato ou carboxilato. Grupos carboxilato são muitos usados por conta da capacidade de interagir de modo covalente com a superfície da nanopartícula.

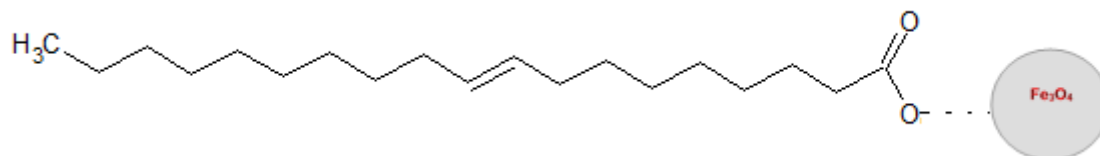


Figura 2.4. Representação da interação do ácido oleico com a superfície da nanopartícula de magnetita

Podem ser usados como estabilizantes estéricos para nanopartículas, compostos com cadeias variando entre 10 e 15 carbonos formam soluções dispersíveis em água.^{27, 79, 80}

Neste trabalho, foi utilizado o ácido oleico e a partir de dados da literatura sabe-se que o processo de adição de ácido oleico aos precursores da reação pode afetar a estrutura e o tamanho da ferrita espinélica e mudar as propriedades magnéticas das nanopartículas.^{81, 82}

Uma vez que a ligação de surfactantes à superfície da nanopartícula afeta as propriedades magnéticas, há evidências de que a presença de carboxilatos durante a formação da nanopartícula provoca interferência durante o crescimento do cristal, interferindo no desenvolvimento de forma e tamanho uniformes e com poucos defeitos.⁸³

O efeito da adsorção superficial geralmente é investigado por conta de sua presença durante a formação da nanopartícula e do resultado de propriedades magnéticas apresentadas pelo sistema. Estes efeitos são aumentados devido a partícula ter grande área superficial e raio superfície/volume elevado.

2.6. MÉTODOS QUÍMICOS DE PREPARAÇÃO DA MAGNETITA

Uma vez que a magnetita encontrada na natureza é de baixa cristalinidade, com cristais nanométricos que não exibem uma morfologia de materiais bem cristalizados, com muitas impurezas e defeitos associados que são resultado das condições de formação encontradas na natureza, como temperatura e pH.⁸⁴

De modo a contornar todas estas particularidades, faz-se uso de rotas sintéticas de modo a obter materiais que atinjam padrões adequados à destinação tecnológica a qual se destina.

Dados da literatura mostram uma relação entre o tempo de formação da magnetita e a temperatura. Há um limite de temperatura para a formação de partículas magnéticas, a partir do qual há uma alteração qualitativa na formação da magnetita.⁷⁶

2.6.1. Coprecipitação

É uma das técnicas mais usadas na síntese de nanopartículas pela facilidade do procedimento experimental. No caso de materiais de ferro, é feita a partir de misturas de sais de ferro em estados de oxidação diferentes (ferroso e férrico) em soluções alcalinas.⁸⁵ Há diversas variantes da técnica, dependendo do objetivo desejado.^{29,30}

Algumas das sínteses também trabalham com modificações de temperatura e modificação superficial para originarem produtos com morfologias diferenciadas.⁸⁶

Nas condições reacionais, observa-se um aumento do tamanho da partícula à medida que aumenta a temperatura.⁶⁹ O limite de temperatura é o da ebulição da água, quando há formação de partículas com baixa cristalinidade e grande polidispersividade.³

A distribuição de tamanhos pode ser controlada pelas condições reacionais como a concentração de reagentes, o tipo de base usada, o pH e a força iônica do meio.⁸⁷⁻⁸⁹

Uma outra vantagem do método é a pureza do material, uma vez que a quantidade de impurezas é mínima em relação a outros métodos sintéticos. Entre as desvantagens do método, estão a oxidação quando deixados ao ar e a aglomeração das nanopartículas.¹

2.6.2. Síntese Hidrotérmica

Neste tipo de processo, a síntese ocorre em altas temperaturas (em torno de 200 °C) em reatores ou autoclaves a elevadas pressões (> 100 atm). São conhecidas algumas rotas sintéticas para a formação de ferritas por esse

processo, entre elas a hidrólise e oxidação de ou neutralização de hidróxidos metálicos mistos.

Uma característica deste método em relação ao tamanho da partícula diz respeito ao controle efetivo pelas velocidades de crescimento e nucleação dos cristais, determinado por fatores como temperatura.³¹

Outra característica deste método é a obtenção de partículas monodispersas e altamente cristalinas. Alguns trabalhos trazem modificações para melhoria das propriedades tais como as magnéticas e hidrofílicas.^{3, 32}

2.6.3. Síntese Sonoquímica

Este tipo de síntese é caracterizado pelo uso de ondas de alta frequência, variando de quilo a mega-hertz, o que provoca formação de bolhas em líquidos, com nucleação, crescimento e coalescência rápida, que permite a conversão de sais de Fe^{2+} em partículas com magnetismo.

Neste tipo de síntese, o uso de elevadas energias para excitação, pode conduzir a temperaturas muito elevadas em algumas áreas (> 5000 °C) e pressões (>100 atm) em períodos curtos de tempo.⁹⁰ Isto pode produzir fases metaestáveis de compostos como o ferro puro em estado amorfo.

As partículas produzidas por esta técnica possuem superfícies muito reativas. A técnica pode ser usada na produção de quantidades grandes de material, o que é de interesse de segmentos industriais. A produção é feita a partir de compostos organometálicos³⁴ e alguns tipos de compostos são limitantes ao crescimento das nanopartículas. Entre eles, podem ser citados polímeros, agentes de cobertura orgânicos, agentes estruturais.

2.6.4. Processos Sol-Gel

O fundamento da técnica é a hidroxilação e condensação de precursores moleculares em solução, o que origina um sol de partículas de tamanho nanométrico. Ao longo do processo ocorrem condensações e polimerizações que formam óxidos metálicos tridimensionais - gel. Esses processos podem ser feitos a temperaturas ordinárias, mas são necessários aquecimentos posteriores para que o produto adquira o estado cristalino.³⁵

Há fatores que influenciam alguns parâmetros do material obtido (cinética, crescimento, hidrólise, condensação). Fatores como tipo de solvente, temperatura, concentrações dos precursores, pH e tipo de sal afetam as propriedades do material. Entre as vantagens da técnica estão a homogeneidade, pureza do material, baixo custo dos materiais usados.³⁶

2.6.5. Métodos de Polióis (Solvotérmica)

A vantagem deste método é que o material obtido tem formas bem definidas e tamanhos controlados.^{37,38} É semelhante ao processo sol-gel.

Os compostos dessa classe possuem elevadas constantes dielétricas e podem agir como solventes de compostos inorgânicos. Como possuem pontos de ebulição elevados, podem ser usados como materiais no preparo de compostos inorgânicos. Além disso, podem servir como agentes de redução e estabilizantes no controle de crescimento e agregação.

O princípio desta técnica é a suspensão de um precursor em um poliol seguida de agitação e aquecimento em temperatura que seja igual à de ebulição do poliol. Ao longo do processo o precursor sofre solubilização no diol formando intermediários que são reduzidos a núcleo metálicos que formam as partículas metálicas.³⁹

2.6.6. Injeção de Fluxo

Matrizes como emulsões são usadas na síntese de partículas com distribuição estreita de tamanhos e morfologias. O tipo e geometria do reator podem agir como uma zona de reação diferente.

O princípio da técnica consiste na mistura de reagentes em fluxo laminar em reatores tubulares de dimensão capilar. Entre as vantagens do método, estão a reprodutibilidade e controle externo do processo.¹

2.6.7. Eletroquímicos

O princípio da técnica é a deposição de ferro sob condições oxidantes para preparar óxidos de ferro (maghemita e magnetita). Normalmente, o eletrodo de ferro é colocado em solução aquosa de DMF juntamente com surfactantes catiônicos.¹

2.6.8. Aerossol e Vapor

A técnica pode ser usada quando se deseja produção contínua e elevada de material. Pode ser uma pirólise de spray, onde soluções de sais férricos e agentes redutores em solventes orgânicos são colocados em diversos reatores e o aerossol sofre condensação enquanto o solvente sofre evaporação.

No caso de serem usados *lasers* (pirólise a laser), o volume reacional é menor, pois o *laser* aquece a mistura gasosa produzindo partículas de tamanho reduzido e sem agregação.^{1,40}

2.6.9. Sínteses em Ambientes Restritos

Quando se faz uso deste tipo de técnica, os ambientes usados são surfactantes anfotéricos que criam micelas reversas em solventes apolares. Moléculas que formam vesículas podem servir de suporte para a reação. Tal técnica encontra usos em aplicações biológicas que empreguem o uso de nanorreatores sintéticos e biológicos.¹

2.6.10. Microemulsão por Zona

Neste tipo de processo, ocorre o encapsulamento de materiais em microesferas poliméricas. A partir da dissolução de um polímero em pequenas quantidades de solvente com a adição subsequente a um sistema não solvente micelar provoca a precipitação do polímero na forma de micropartículas estáveis.⁴¹

2.7. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Materiais compósitos, conjugados ou compostos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais.⁹¹ Possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas, em sua composição.

Observa-se que quando os constituintes do compósito se misturam, formam um composto com propriedades diferentes dos materiais originais e, em alguns casos, o material final apresenta propriedades não existentes nos materiais originais.⁹²

Entre os exemplos de combinações possíveis, podemos citar metais e polímeros, metais e cerâmicas e polímeros e cerâmicas que encontram uso em diversos campos.

No caso da síntese dos compósitos, os materiais que os compõem são de dois tipos basicamente:

- a) Matrizes:** podem ser poliméricas, metálicas ou cerâmicas e conferem estrutura ao material compósito através do preenchimento dos espaços vazios que ficam entre os materiais de modo a mantê-los em suas posições relativas.
- b) Reforços:** podem ser fibras orgânicas, cerâmicas, metálicas, vidro ou madeira, entre tantos outros tipos. Tem a função de realçar propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo.

Alguns materiais podem ser coloidais e feitos a partir da incorporação de materiais orgânicos ou inorgânicos que ajudam no melhoramento das propriedades.⁹³ Neste cenário, os óxidos de ferro, como a magnetita, encontram aplicações em diversas áreas como sensores, refrigeração magnética, armazenamento de dados, materiais adsorventes, catalisadores, uma vez que podem ser magnéticos.

Quando são adicionados materiais de dimensões abaixo de 100 nm, costuma-se denominá-los nanocompósitos. Em relação à síntese de nanocompósitos à base de magnetita, existem processos diversos como sol-gel, eletroquímicos, deposição química de vapor e pirólise.

Quando as nanopartículas são incorporadas em polímeros sintetizados *in situ*, os compostos são denominados compósitos magnéticos. Quanto aos compostos poliméricos com propriedades magnéticas, são importantes devido à grande gama de aplicações nas mais diversas áreas como saúde, industrial, catálise, entre outras.

À medida que o comportamento dos materiais nanoparticulados é entendido, novas técnicas de síntese surgem e procuram contornar os problemas inerentes à síntese de tais materiais tais como a degradação do mesmo devido à elevada área, que pode ser feita através de coberturas poliméricas, por exemplo.

Na literatura, compostos do tipo casca-núcleo (*core/shell*) são feitos de um núcleo metálico/óxido coberto com uma casca de outro material. A vantagem do uso de sistemas deste tipo são:³

1. Proteção ao núcleo de compostos de ferro por uma camada polimérica de modo a evitar a oxidação;
2. A proteção pode ser usada para ajustar a reatividade do núcleo interno.

Na síntese de nanocompósitos os mesmos podem ser de diferentes formatos, embora os esféricos sejam os preferenciais pela razão área/volume.

Na literatura são reportados diversos tipos de síntese, que podem envolver precursores orgânicos.⁹⁴ Como exemplo, podemos citar o procedimento de obtenção de compósitos magnéticos híbridos de alumínio e óxido de ferro, cuja síntese consiste da mistura de sais de alumínio e ferro em meio alcalino em contato com quitosana, sob agitação, forma um material híbrido, após a eliminação da matriz orgânica por calcinação com diferentes estequiometrias dependendo das quantidades iniciais de sais.

Neste tipo de material observa-se, ainda, a existência de superparamagnetismo, uma vez que as partículas obtidas têm tamanhos que propiciam o surgimento da propriedade.

Outra aplicação de compósitos magnéticos é na indústria petrolífera, como absorventes em vazamentos de óleo em corpos aquáticos.⁹⁵ Por exemplo, materiais poliméricos a base de lignina, óleo da casca do caju e resinas de formaldeído são empregados para a síntese do compósito com maghemita incorporada ao longo da síntese de modo a dotá-lo de propriedades magnéticas. Aqui o compósito de óxido de ferro magnético é produzido por coprecipitação e adicionado às resinas produzidas por catálise ácida de modo a produzir um material sólido que apresenta bons resultados quanto à capacidade de remoção de petróleo em águas.

2.7.1. Nanopartículas de Magnetita Ligadas a Superfície de Partículas Poliméricas

Uma outra abordagem para os compostos magnéticos é a adsorção de nanopartículas na superfície de polímeros. O método de síntese inclui a preparação de nanopartículas aniônicas de óxido de ferro juntamente com catiônicas do polímero; a adsorção das partículas aniônicas do óxido à superfície

do polímero e a encapsulação das partículas magnéticas cobertas no polímero.⁹⁶⁻⁹⁸

2.8. CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

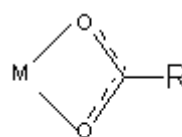
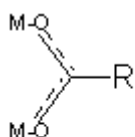
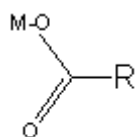
2.8.1. Análise de FTIR: Interação do ácido oleico com a Superfície da Magnetita

A análise via infravermelho pode ser usada no entendimento do tipo de interação que ocorre entre o ácido oleico e a superfície da nanopartícula de magnetita, uma vez que durante a estabilização surge uma interação covalente observável espectroscopicamente.

O grupo carboxilato (COO^-) do ácido oleico apresenta uma banda característica de estiramento em 1710 cm^{-1} , e ao se ligar à magnetita, ocorre uma mudança na absorção do grupo, com uma redução de frequência de absorção com um alargamento da banda e isto pode ser visto em 1600 cm^{-1} por conta do estiramento antissimétrico do grupo COO^- .⁷⁹

Em relação à adsorção de água e hidroxilas na superfície de nanopartículas, a absorção ocorre em 3440 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} , respectivamente. Há estudos na literatura sobre o modo de adsorção do grupo carboxilato à superfície da magnetita por uma configuração quelante bidentada, uma vez que o Fe^{3+} é um ácido de Lewis. Neste caso há uma banda que aparece em 1520 cm^{-1} (assimétrico) e 1425 cm^{-1} (simétrico). Uma banda fraca é observada entre $1560\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ por conta do oleato ligando-se de modo bidentado.

A interação dos carboxilatos-metais pode ser caracterizada por quatro tipos diferentes: monodentado, bidentado (ponte ou quelante) e interação iônica.



a) monodentado

b) bidentado

c) ponte

Figura 2.5. Tipos de interação entre carboxilatos e metais.⁹⁹

As Tabelas 2.5 a 2.8 ilustram típicas absorções e seus comprimentos de ondas característicos, observados para a magnetita pura e modificada, e para os materiais poliméricos obtidos via reações de polimerização em suspensão.

Tabela 2.5. Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita.^{100, 101}

Tipo de deformação	Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação avaliada
Estiramento	3200-3600	v(O-H) da água ou do H ligado de grupos OH (do ácido oleico)
Estiramento	580	Pico característico, estiramento da ligação Fe-O do sítio tetraédrico
Estiramento	400	Pico característico, estiramento da ligação Fe-O do sítio octaédrico

Tabela 2.6: Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita, maguemita e hematita^{100, 101}

Composto	Absorção (cm ⁻¹)
Magnetita	566 (500-700) (Banda, fraca) 404 (300-500) (Banda larga, fraca)
Maguemita	1790 (banda muito fraca, 690 (forte), 628 (forte), 550 (muito forte), 475 (fraca). 437 (fraca), 418 (muito fraca), 386 (forte), 3611 (muito fraca)
Hematita	535 (forte), 464 (Média), 308 (fraca)

Tabela 2.7 Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho da magnetita modificada (recoberta) com ácido oleico.

Tipo de deformação (axial simétrica ou assimétrica)	Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação avaliada
Estiramento	457, 626 e 695	Fe-O
Estiramento	3391	Fe-OH
Dobramento	1406	C-H do ácido oleico
Dobramento	1466	C=C do ácido oleico
Estiramentos	3005, 2852, 2923 e 2954	Vibração do CH= cis, que é assimétrico em relação a CH ₃ e CH ₂ e simétrico em relação a CH ₂ respectivamente
Estiramentos	1530	Grupo carboxilato do AO na superfície da magnetita
Estiramentos	2922 (banda)	Deslocamento do estiramento assimétrico de CH ₂
Estiramentos	2852(banda)	Deslocamento do estiramento simétrico de CH ₂
Estiramentos	1050 (forte)	Estiramento da ligação C-O, o que mostra que AO é quimissorvido nas partículas de Fe ₃ O ₄ como carboxilato.

Tabela 2.8 Vibrações de absorção na região espectral de infravermelho do ácido oleico.¹⁰²

Tipo de deformação	Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de ligação avaliada
Estiramentos	3710 e 2700	Estiramento O–H
Estiramentos	2924 e 2854	Estiramentos CH ₂ assimétrico e simétrico
Estiramento	1710 (Pico intenso)	Derivado do estiramento C=O
Estiramento	1285(banda)	Presença de estiramento C-O
Bending	1462 e 937 (bandas)	O-H no plano O-H fora do plano

2.8.2. Difração de raios X

A determinação de estruturas cristalinas é feita a partir da difração de raios X para obter o espaçamento da rede cristalina da amostra. A estrutura apresenta elementos de simetria em relação aos planos, eixos e centros. São descritos em função dos índices hkl de Miller.

A fonte de radiação pode ser CoK α ou FeK α . CuK α pode ser usada embora o ferro absorva a radiação e leve a redução na intensidade da radiação⁸⁴.

A intensidade dos picos pode ser usada na quantificação dos tipos de óxido de ferro presentes na amostra por comparação com os padrões de referência.

Tabela 2.9. Picos característicos de alguns óxidos de ferro.¹⁰³

Composto	Valores dos picos							
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	28	39	42	48	58	64	74	76
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	21	35,6	43,3	53,4	57,3	62,8	74,3	
Maguemita (γ - Fe ₂ O ₃)	27	35	38	41	47	50	58	63

O tamanho do cristal pode ser calculado a partir dos padrões de raios X usando a fórmula de Debye-Scherrer, onde D_{DRX} representa o tamanho médio do cristalito, k é uma constante associada ao formato da partícula e tem valor normalmente igual a 0,9. λ é o comprimento de onda da radiação CuK α (igual a 0,1542 nm), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade [correspondente à reflexão (311)] e θ é relacionado ao ângulo de difração de Bragg⁶⁸.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{bcos\theta}$$

2.8.3. Microscopia de transmissão eletrônica (MET/TEM)

Uma outra técnica que possibilita o tamanho de partículas a partir das micrografias e permite determinar a distribuição de tamanhos de partículas. A distribuição de tamanho pode ser calculada a partir da equação a seguir.

$$p_d = \frac{1}{D p_d \sqrt{2\pi}} \exp\left(\ln \frac{D}{D_0}\right)^2$$

Onde: p_d = desvio padrão do diâmetro; D = Diâmetro, D_0 = diâmetro médio.

Quadro 2.5. Outros métodos de caracterização de nanopartículas magnéticas.

Método	Sigla	O que determina
Espectroscopia de energia dispersiva	EDS	Espaçamento de rede, tamanho de partícula, estrutura do composto e cristalinidade
Análise termogravimétrica	TGA	% de magnetita na amostra

2.8.4. Espectroscopia Raman

Este tipo de espectroscopia usa o espalhamento da luz e as vibrações moleculares que são geradas para entender o tipo de estrutura, a simetria, o ambiente eletrônico e os tipos de ligações presentes na estrutura, permitindo uma análise qualitativa dos compostos.¹⁰⁴

O efeito Raman traz informações complementares ao infravermelho e são as duas técnicas mais importantes na observação vibracional do espectro.¹⁰⁵ O fundamento da técnica é o espalhamento inelástico da radiação por amostras sólidas, líquidas ou gasosas, onde os fótons sofrem excitação ou desativação.

Nesta técnica, as regras de seleção são diferentes das do infravermelho uma vez que os sinais associados às vibrações de moléculas provocam alterações na polarizabilidade de moléculas. Grupos como -C-X (X = F, Cl, Br, I), -C-NO₂, -C-S-, -S-S-, -C=C-, -C=S-, -N=N-, -S-H-, -CN, entre outros dão sinais intensos.

A emissão é fraca mas variações da técnica podem amplificá-la em diversas ordens de magnitude quando o comprimento de onda da fonte usada, normalmente um laser, é semelhante ao da banda de absorção eletrônica, num efeito de ressonância.¹⁰⁶

Entre as vantagens da técnica, estão a possibilidade de realização de amostras *in situ*, com resultados imediatos e não destrutivos e a não interferência da água no sistema.¹⁰⁷

A estrutura da magnetita, que pertence ao grupo espacial $Fd3m (O^7_h)$, com uma célula cristalina de 56 átomos, o que possibilita 42 modos vibracionais diferentes. A partir da análise de teoria de grupos, podemos ter os seguintes modos:

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Destes modos, T_{1g} , A_{2u} , E_u , T_{2u} são inativos, restando 5 modos vibracionais no espectro Raman ($A_{1g} + E_g + T_{2g}$) e mais 5 no infravermelho ($5T_{1u}$).¹⁰⁸ Os valores vibracionais para a magnetita, maguemita e hematita são os seguintes:

Tabela 2.10: Números de onda observados para a magnetita com os fônons ativos.^{100, 103, 109-111}

Observado (cm ⁻¹)	Espécie de simetria	Atividade	Íon responsável
210	$T_{1u}(1)$	IR	A, B, O
193 (fraca)	$T_{2g}(1)$	Raman	A, O
308 (fraca)	$T_{2g}(2)$	Raman	O
270	$T_{1u}(2)$	IR	A, B, O
350	$T_{1u}(3)$	IR	A, B, O
540 (fraca)	$T_{2g}(3)$	Raman	A, O
560	$T_{1u}(4)$	IR	A, B, O
670 (forte)	A_{1g}	Raman	O

Há dificuldades na correta atribuição dos fônons para a magnetita, uma vez que a intensidade do laser usado interfere na análise de dados devido ao aquecimento que provoca a transformação da magnetita em hematita e maguemita.¹⁰⁹

Alguns dos fônons aparecem em amostras específicas, uma vez que podem resultar de modos de ativação não previstos na teoria de grupos, como compostos não estequiométricos, presença de defeitos, vacâncias de rede e cátions intersticiais.¹¹⁰

Tabela 2.11. Números de onda observados para a maguemita (γ -Fe₂O₃) com os fônons ativos.^{103, 109}

Observado (cm ⁻¹)	Espécie de simetria	Atividade	Íon responsável
	T ₂ (1)	IR	Fe + O (estrutura larga)
350 (forte)	T ₁ (1)	Raman	Fe + O (estrutura larga)
319	T ₂ (2)	IR	Fe + O
440	T ₂ (3)	IR	Fe + O
500 (forte)	E(3)	Raman	Fe + O (estrutura larga)
553	T ₂ (4)	IR	Fe + O
700 (forte)	A ₁	Raman	Fe + O (estrutura larga)

Há uma redução na simetria que segue a sequência



o que gera um aumento no número de fônons ativos no Raman, que podem ser explicados devido ao aquecimento, que provoca transições de fase.

2.9. APLICAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄)

As aplicações de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ podem ser encontradas nas seguintes áreas:

2.9.1. Biomédicas

Neste caso são necessárias partículas que possuam altos valores de magnetização, tamanhos menores que 100 nm e distribuições de tamanho de partículas estreitas. Além disso, deve-se fabricar uma estrutura que não seja agressiva ao corpo humano e para isso as partículas devem ser atóxicas e biocompatíveis de modo que as coberturas de partículas são necessárias para este tipo de aplicação.¹

2.9.2. Sensores

Nanopartículas podem ser usadas na melhoria de limites de detecção em diversos métodos como métodos fluorimétricos, de detecção elétrica e magnética e gravimétrica, entre outros.¹¹

2.9.3. Carreadores de Drogas

A aplicação de drogas ao longo de tratamentos médicos traz muitos inconvenientes devido a problemas com solubilidade dos materiais no organismo, os danos colaterais a tecidos e órgãos são, perda rápida de atividade dos compostos, problemas farmacocinéticos com a droga e a falta de seletividade dos compostos, entre outros.

Sistemas de transporte de drogas (DDS – *drug delivery systems*) baseados em nanopartículas associadas a biomoléculas ou polímeros surgiram como uma tentativa de se resolver várias das dificuldades citadas anteriormente no tratamento de diversas moléstias.

Com o uso deste tipo de sistemas, há uma melhora nas propriedades farmacocinéticas e na biodistribuição, uma vez que a dose da droga pode ser controlada para liberação lenta ao invés de entrar no sistema corporal rapidamente e ser excretada em pouco tempo.¹⁵

2.9.4. Tratamento de Tumores por Hipertermia

As primeiras referências ao uso de tratamentos por hipertermia reportados na literatura datam da década de 1960 no tratamento de câncer.¹³ Neste tipo de abordagem, o princípio da técnica é a diferença de comportamento entre células saudáveis e as doentes em relação aos efeitos térmicos.¹²

São usadas nanopartículas “tunadas”, isto é, preparadas para que tenham um efeito térmico controlável de modo que não formem pontos muito quentes dentro do organismo e que possam prejudicá-lo ao longo do tratamento.¹⁴

Contudo, há diversas questões sendo estudadas ainda a respeito do uso de nanopartículas tais como: biocompatibilidade e resistência tissular a nanopartículas, facilidade de carreadores nanométricos, entre outros.

2.9.5. Agentes de Contraste em Imagem por Ressonância Magnética (MRI)

Um dos grandes problemas na área de diagnósticos médicos diz respeito à necessidade de procedimentos invasivos. Neste ponto, os métodos que usam agentes de contraste se tornam interessantes, uma vez que são métodos não invasivos, trazem informações em tempos muito pequenos e dão informações detalhadas sobre tecidos moles em organismos.⁹

Para uso neste tipo de aplicação, as partículas dependem das características das partículas utilizadas, notadamente partículas de tamanho nanométrico (< 20 nm) e grandes momentos magnéticos.⁸

2.9.6. Agentes Ativos no Diagnóstico de Doenças

Quando se faz uso de agente de diagnóstico para doenças, durante o processo de aplicações biológicas são levados em conta cuidados como a dispersibilidade em água no pH semelhante ao do organismo humano e a proteção das moléculas com materiais atóxicos de modo a evitar efeitos colaterais aos usuários do produto.

No caso do organismo humano, é interessante que no tratamento da hipertermia as partículas sejam transportadas até o local e lá ativadas com campos externos, neste caso, há o problema de tamanho da partícula *versus* magnetização, uma vez que moléculas maiores tem maiores valores de magnetização porém têm mais dificuldade de transporte ao longo do percurso e tendem a se aglomerar.¹⁰

2.9.7. Aplicações Tecnológicas

2.9.7.1. Meio Ambiente

Em termos de aplicações ambientais, podemos citar o uso de nanopartículas como materiais absorventes de cátions metálicos no meio ambiente. Devido às propriedades absorventes e magnéticas, nanopartículas de Fe₃O₄ mostram-se materiais com boa capacidade de adsorção de cátions metálicos e, por isso, podem ser usadas em remediação ambiental na captura de efluentes na forma gasosa ou em solução.⁵

Nanopartículas podem ser usadas também na recuperação de metais pesados do ambiente por adsorção, uma vez que se mostram economicamente viáveis no tratamento de efluentes.^{6,7}

2.9.7.2. Catalisadores

Na literatura há diversas aplicações de nanopartículas como catalisadores, uma vez que podem ser recobertas e dispersas em solventes

orgânicos. A vantagem de seu uso vem de suas propriedades como a elevada área superficial e a facilidade de remoção ao final da reação, o que reduz custos. Podem ser usados em sínteses assimétricas enantioseletivas,¹⁶ catalisadores de H₂O₂ por reação de Fenton,^{18,17} produção de estireno por desidrogenação de etilbenzeno, processo de Fischer-Tropsch.^{20,19}

2.10. EMBOLOTERAPIA

O termo significa a oclusão intencional de um vaso por entrada de material estranho com intenção de reduzir o calibre do vaso e reduzir ou interromper o fluxo através do mesmo. A técnica se apoia em elementos como a seleção do agente adequado, a aplicação clínica e a perícia.^{20, 21}

A técnica tem quase 100 anos e ressurgiu como um tratamento durável para lesões vasculares de diversos tipos. Entre suas vantagens estão o acesso seguro e fácil em locais de lesões de difícil acesso. É um tratamento pouco invasivo e usado em situações onde a cirurgia não é aconselhável.²²

O procedimento pode ser usado em terapia anticâncer por isquemia, o que resulta em uma necrose do tumor. O efeito é potencializado pelo tratamento conjunto com quimioterápicos (quimioembolização). Outra possibilidade de uso é no controle de hemorragias severas devido a tumores que possam afetar o funcionamento do organismo.²¹

Alguns biomateriais usados na embolização líquida possuem o cuidado de serem usados com a mínima invasividade em tratamentos por imageamento de lesões vasculares. Quando são injetados, ocorrem modificações que podem levar a formação de materiais sólidos e estes processos incluem polimerizações, precipitações, formação de ligações cruzadas por processos térmicos ou iônicos.

Quando estes materiais chegam ao sítio de atuação, provocam trombozes ou bloqueios na lesão à medida que a cimentação do material ocorre. Para evitar efeitos colaterais, devem ser levadas em conta a biocompatibilidade, a biodegradabilidade e as propriedades biomecânicas dos materiais usados.

Como o diâmetro de pequenos capilares se situa em torno de 5-8 µm, é interessante que o embolizante tenha partículas de tamanho superior a 10 µm para que o tratamento seja eficiente.²³ Em relação ao tamanho e forma,

embolizantes irregulares podem aglomerar-se em veias de maior calibre. Se forem elásticas possuem um alcance maior no interior dos vasos.

A vantagem do uso de líquidos embólicos em relação a outras técnicas usadas (serpentinhas, balões e partículas) reside no fato de formarem géis que encham o espaço totalmente no interior da lesão. São usados diversos materiais que possuam biocompatibilidade como o poli(álcool vinílico) (PVA), gelatinas esponjosas, microesferas de amido ou colágeno.²³

Alguns polímeros possuem efeitos indesejáveis como a agregação e formação de massas irregulares que podem levar ao entupimento dos cateteres utilizados. Assim, há uma limitação na capacidade de penetração do material na lesão. Este é um dos desafios a serem resolvidos neste tipo de terapia.^{23, 24}

Partículas de óxido de ferro superparamagnéticas sofrem degradação rápida em ambientes oxidantes ou em sistemas biológicos, sofrendo aglomeração e alterações nas propriedades magnéticas. Para aplicações em sistemas biológicos, é necessário que apresentem propriedades compatíveis e que sejam funcionalizadas de modo a serem protegidas do meio.

Devido a esta necessidade, normalmente são recobertas com moléculas hidrofílicas como dextranas, quitosanas e outras.²⁵ Em relação aos efeitos dos embolizantes, podemos classificá-los diversos modos, de acordo com o nível de oclusão e mecanismo, como exemplifica o quadro 2.6.

Quadro 2.6. Tipos de agentes embólicos.⁷⁴

Tipo de agente	Material	Tamanho de partícula	Aplicação	Vantagens e Desvantagens	Ref.
Temporário	Agente de autotransplante	2-30 mm	Interromper fluxo sanguíneo.	Barato, oferece risco de recanalização e decomposição.	112, 113
	Esponjas de gelatina reabsorvível (gelfoam®)	Compressa ou pó. 0,5 a 2 mm	Controle temporário de vasos, usado em traumas.	Administrável como pó ou pasta. Pode ocorrer embolização distal (longe do sitio) com isquemia (supressão de circulação sanguínea). Recanalização em tempo curto (4-6 semanas)	112, 113
Permanentes					
Sólidos	Serpentinas		Aneurisma, oclusão completa de grandes vasos.	Há diversos tipos, deve-se escolher o mais adequado, barato e de fácil uso. Formação de vasos colaterais	21, 112, 113, 114,
	Plugues		Oclusão completa do vaso com pouco produto.	Normalmente usados com serpentina e partículas para gerar trombose. Deve-se saber o tamanho adequado.	112, 113
	Balões		Oclusão permanente de vasos grandes.	Pouco usado por conta da disponibilidade de serpentinas e plugues.	112, 113
Particulados	poli(álcool vinílico) (PVA)	150 – 1000 µm	Oclusão simples ou múltipla de pequenos vasos, usado em tumores.	Variedade de tamanhos: deve-se evitar a oclusão de cateter ou embolização de outros locais. Ocorrem modificações na morfologia por conta da calcificação no organismo.	112, 113, 115, 116, 117,
	Microesferas compressíveis		Usada em embolização uterina, quimioembolização transarterial para oclusão de vasos pequenos.	Mais caro que PVA, verificação de tamanho é importante. Tem uma penetração melhor que o PVA por conta da não agregação e superfície hidrofílica e elasticidade.	24, 118, 119, 120,
Líquidos	Trombina		Para pseudoaneurismas, serpentinas saturadas antes de coagulação.	Deve-se evitar refluxo ao injetar e provocar embolização distal.	112, 113

	Álcool desidratado (etanol)		Devascularização de carcinomas renais antes de cirurgias, tratamento de más formações vasculares. Oclui a nível capilar. Provoca morte celular por desnaturação.	Deve-se evitar refluxo e vazamentos. Doloroso, requer anestesia.	112, 113, 121, 122,
	Sulfato sódico de tetradecila		Oclusão de varicosidades superficiais, má formação vascular.	Injetável como espuma, menos agressivo que álcool para os tecidos adjacentes.	112, 113
	Colas líquidas		Tratamento de má formação venosa-arterial, varizes gástricas. Permanente. NBCA (“cola”): é um adesivo para feridas pequenas e tem sido usado no tratamento de lesões vasculares periféricas (AVMs). Sofre polimerização rápida quando em contato com ânions presentes no sangue, em contrastes salinos e hidrossolúveis.	Deve-se evitar que o cateter entupa com cola, injeção rápida e cuidadosa.	112, 113, 121,
	Ônix		Tratamento de má formação venosa-arterial, varizes gástricas.	Deve-se injetar lentamente: é seguro em contato com material enxertado.	113, 123, 124,

2.11. TOXIDAZ DA MAGNETITA

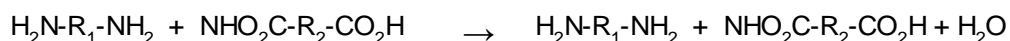
Em sistemas biológicos a magnetita normalmente é encapsulada em proteínas de modo a torna-la atóxica.¹²⁵ Há estudos sobre a toxidez de nanopartículas ligadas a citrato. Em relação à LD₅₀, o valor encontrado é de 400 mg/kg.

2.12. POLÍMEROS E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Polímeros são macromoléculas, de elevada massa molar, formadas pela repetição de unidades estruturais menores (meros), cujo tamanho de cadeia pode facilmente alcançar centenas ou milhares de unidades méricas, dependendo do tipo de sistema de polimerização empregado. Uma gama enorme de polímeros sintéticos pode ser obtida via polimerização de um número enorme de monômeros caracterizados por apresentar grupos funcionais reativos ou duplas ligações susceptíveis a reação química.

Historicamente os diversos tipos de polímeros (ou reações envolvidas durante a síntese) podem ser classificados de duas formas, levando em consideração: *i*) estrutura (arquitetura) molecular, e *ii*) mecanismo de polimerização.¹²⁶

A classificação com base na arquitetura macromolecular tem como base fundamental as diferenças composicionais observadas entre o polímero e os monômeros precursores. Neste sentido, são considerados polímeros de condensação, macromoléculas provenientes da reação entre monômeros multifuncionais (dois ou mais grupos), cuja reação de condensação ocorre com a eliminação de pequenas moléculas, como por exemplo, a água. Um exemplo desse tipo de reação é a condensação de diaminas e diácidos com eliminação de água, que segue o seguinte esquema abaixo:

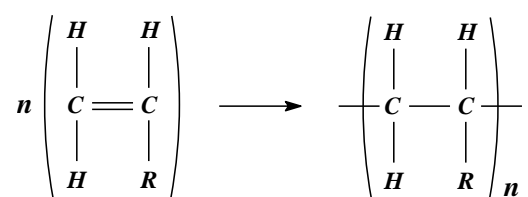


Esquema 2.1. Reação para produção do nylon-66 a partir da diamina de hexametileno e do ácido adípico.

Ainda com base na distinção quanto à arquitetura macromolecular, são considerados polímeros de adição, macromoléculas formadas através de reações poliméricas de monômeros vinílicos nas quais não ocorre a eliminação de pequenas moléculas.

No caso particular dos polímeros de adição, as unidades de repetição (mero) apresentam composição similar à do monômero de origem. Tais polímeros derivam de monômeros contendo duplas ligações C=C, que são conhecidos como monômeros vinílicos (vinil significa CH₂=CH- ligado a outro substituinte, como por exemplo, H, alquila, arila, nitrila, éster, ácido, cetona, éter e halogênio).

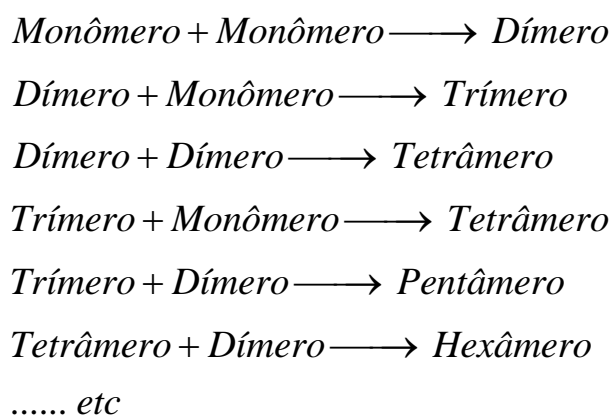
Polímeros de adição são formados por reações de monômero(s) com eliminação da dupla e formação de ligações simples, podendo ser representado de forma simplificada como:



Esquema 2.2. Representação simplificada da reação envolvendo monômeros vinílicos.

De acordo com o mecanismo de polimerização, as reações de polimerização são comumente classificadas em *i*) polimerização em etapas, e *ii*) polimerização em cadeia (crescimento de cadeia). Apesar das diferenças significativas observadas entre as polimerizações em etapa e crescimento de cadeia, a forma como as moléculas de monômero(s) se combinam (e conseqüentemente são incorporadas a cadeia polimérica) consiste na diferença fundamental entre estes dois mecanismos.

No caso particular das reações em etapa, espécies oligoméricas (dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc.) ao se combinarem dão origem a cadeias poliméricas de maior tamanho. A reação ocorre entre as espécies presentes no sistema reacional independentemente do tamanho que estejam, como ilustra o esquema 2.3.



Esquema 2.3. Representação simplificada da reação de polimerização em etapas.

A reação entre grupos funcionais é característica das reações de polimerização em cadeia. Vale salientar que a funcionalização das cadeias poliméricas formadas favorece sobremaneira a reação entre espécies reativas de diferentes tamanhos, com características de reação do tipo cadeia-cadeia (polímero-polímero).

Embora por razões práticas tais polimerizações sejam conduzidas na presença de catalisadores, reações de policondensação¹ autocatalíticas (na ausência de catalisadores) também ocorrem.

Reações de polimerização em cadeia são caracterizadas pela adição (incorporação) sucessiva de moléculas de monômero às cadeias poliméricas. A formação das cadeias poliméricas, através de reações de propagação (crescimento de cadeia polimérica), depende exclusivamente da presença de espécies ativas (sítios ou centros ativos), como por exemplo, um radical, um cátion, um ânion ou um metal de transição.

De acordo com o tipo de espécie ativa, as reações de polimerização por adição podem ser classificadas como: reações via radicais livres, reações aniônicas, reações catiônicas, reações de coordenação, polimerização estereoespecífica, reações por transferência de grupos, entre outras.

Nas polimerizações em cadeia não existe reação entre espécies reativas de diferentes tamanhos. Deste modo, os dímeros, trímeros, etc., não reagem uns com os outros, apresentando características de reação cadeia-monômero

¹ Tanto os termos Condensação e Etapas, bem como Adição e Cadeia são usualmente empregados como sinônimos.

(polímero-mônômero). Estas reações são tipicamente muito mais rápidas do que as reações em etapas, cujo crescimento de cadeia polimérica se dá por adições sucessivas de monômeros na ordem de milhares.

Diferenças importantes determinadas pela relação entre o tamanho da cadeia polimérica e a conversão da reação são observadas entre as polimerizações em etapas e crescimento de cadeia.

Tipicamente, o peso molecular médio (massa molar média) de polímeros de adição não está relacionado ao percentual de conversão durante a polimerização. Já polímeros de condensação tem seu peso molecular dependente da conversão do sistema, como ilustra a Figura 2.4.

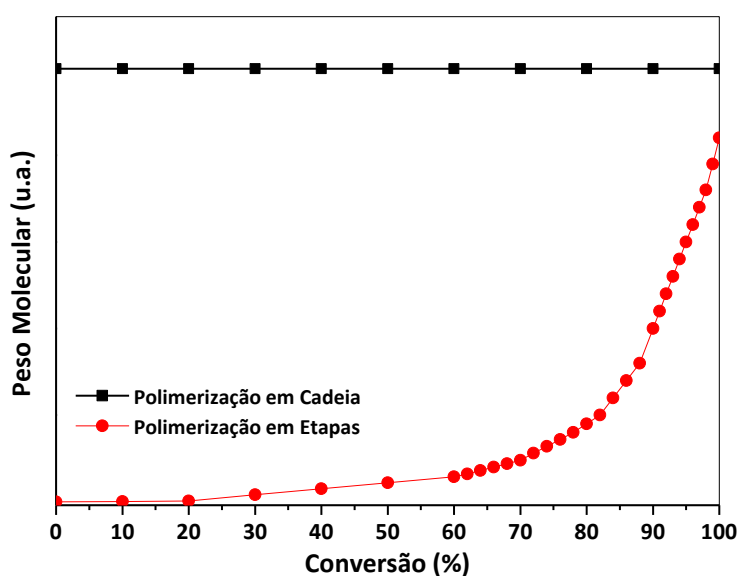


Figura 2.6. Relação entre Tamanho Médio da Cadeia Polimérica e Conversão da Reação. (Adaptado de Odian¹²⁶)

Inúmeros polímeros (ou famílias de polímeros) podem ser sintetizados em sistemas de polimerização que diferem entre si quanto à homogeneidade, genericamente classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, dependendo fundamentalmente da solubilidade do(s) monômero(s) e/ou cadeias poliméricas no meio reacional.

Os processos de polimerização, em fase homogênea ou heterogênea, são dotados de características que lhe são peculiares, permitindo, desta forma, a obtenção de materiais poliméricos dos mais variados tipos e propriedades (tamanho médio de cadeia, morfologia de partícula, composição química, etc.).

Neste cenário, destacam-se os processos de polimerização em fase homogênea: massa e solução; e processos em fase heterogênea: suspensão, emulsão, miniemulsão, microemulsão, dispersão, massa-suspensão, suspensão-emulsão, micro suspensão, entre outros.¹²⁷

2.13. POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Processos de polimerização em suspensão são amplamente empregados para produção de partículas poliméricas em escala micrométrica (com diâmetro médio de partícula na faixa de $50 \mu\text{m} < \phi < 500 \mu\text{m}$). Estes sistemas de polimerização são caracterizados por conter espécies reativas insolúveis em uma fase aquosa, onde são dispersas à custa de agitação (cisalhamento) vigorosa e da ação estabilizante de protetores coloidais não iônicos, normalmente polímeros hidrossolúveis também conhecidos como agentes de suspensão (graças à ação protetiva minimiza o fenômeno indesejável de coalescência das gotas monoméricas).¹²⁷⁻¹²⁹

Em alguns processos de polimerização em suspensão compostos inorgânicos finamente divididos e insolúveis em água como o talco, a hidroxiapatita, o caulim, o MgCO_3 , o Mg(OH)_2 , o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e o Al(OH)_3 são também utilizados¹²⁶.

Nestes processos gotas de monômero(s), apropriadamente dispersas na fase aquosa contínua, contendo iniciadores (peróxidos orgânicos ou azocompostos) organossolúveis comportam-se como microrreatores de polimerização em massa (exibindo cinética de reação similar a observada em polimerizações em massa).

Processos heterogêneos, como a polimerização em suspensão, são usados principalmente para contornar problemas relacionados ao descontrole térmico associado ao aumento de viscosidade do sistema à medida que a fase orgânica rica em monômero(s) é convertida em polímero.

Estes processos reúnem como vantagens adicionais a facilidade de separação dos produtos ao final da reação e incidência de pequenas quantidades de contaminantes nos produtos de reação, além do fácil controle de

temperatura e troca de calor. Devido a estas características, podem ser usado em diversas aplicações biomédicas e tecnológicas.⁴⁴

Inúmeros polímeros de elevado interesse industrial são produzidos via polimerização em suspensão, como por exemplo, o poli(cloreto de vinila) (PVC), o poliestireno (PS), o poli(metacrilato de metila) (PMMA), a poliacrilonitrila (PAN), poli(estireno-acrilonitrila) (SAN), entre outros.

Alguns autores tratam de forma mais detalhada processos de polimerização em suspensão no que diz respeito à influência das principais variáveis de processos sobre a qualidade dos materiais poliméricos obtidos em suspensão.¹²⁷.

2.14. SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Polímeros podem ser desenhados para apresentar resposta a uma série de efeitos de externos, como variações de temperatura, pH, campo magnético, meio solvente, entre outros.¹³⁰

Por apresentarem comportamento magnéticos, materiais magneto-poliméricos são normalmente de fácil manuseio e, por isso, podem ser aplicados na manipulação e automação de equipamentos analíticos que permitem a separação rápida e a estabilização das nanopartículas, além da elasticidade e possibilidade de funcionalização superficial que possibilite o uso como ligantes específicos para imunoenaios, sequenciamento de ácidos nucleicos, células, microrganismos entre outros.¹³¹

Na área biomédica, a síntese de nanomateriais com propriedades bifuncionais é crescente, uma vez que este tipo de material tem aplicações como separação de células, DDS (*drug delivery systems*), suporte de enzimas e proteínas, imunologia, purificação de ácidos nucleicos.¹³²

Uma vez que óxidos metálicos são mais resistentes à degradação que os metais puros, eles são os primeiros candidatos nas rotas sintéticas de nanomateriais. Propriedades de interesse, como a magnetização, dependem de fatores como composição química, morfologia, tamanho, estrutura cristalina, cristalinidade, entre outros.

No contexto de emboloterapia, é preferível nanomateriais cujo tamanho de monodomínios conduza a um comportamento superparamagnético. Outro aspecto importante, diz respeito funcionalização das nanopartículas com o intuito de aumentar sua estabilidade na forma coloidal.

Adicionalmente, agentes embolizantes à base de PPVi são pouco suscetíveis a reações de hidrólise indesejáveis, o que inibe uma possível recanalização dos vasos sanguíneos.

Através de processos de polimerização em suspensão podem ser obtidos materiais do tipo casca polimérica-núcleo magnético usando-se compostos como PPVi e magnetita, que ajuda na estabilização do material obtido.

Nesta rota sintética, a morfologia é controlável por este tipo de processo e o mesmo pode ser usado na área de separação magnética na área biomédica.¹³¹

2.15. ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS

A encapsulação de partículas em matrizes poliméricas traz novas propriedades que as partículas não recobertas não apresentam. No caso de carreadores de droga, é interessante que o organismo não reconheça as nanopartículas como organismos estranhos e, deste modo, não seja eliminada rapidamente pela corrente sanguínea.¹³³

Deste modo, polímeros hidrofílicos, flexíveis, aniônicos podem conferir propriedades que evitem interações com proteínas do sangue. Um obstáculo para isto é a obtenção de partículas estáveis, com cobertura biocompatível para partículas que são rapidamente biodegradáveis. Além disto, a degradação da camada de cobertura permite que as proteínas do sangue se liguem às nanopartículas e façam a fagocitose rapidamente.

Uma outra vantagem do encapsulamento é a proteção superficial contra a oxidação, o que melhora a dispersividade, estabilidade estérica ou eletrostática e redução na toxidez. Há diversos meios de realizar a proteção, como dispersão em albumina, quitosana, polímeros de PVA.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. REAGENTES E MATERIAIS

3.1.1. Reagentes e Materiais Utilizados na Síntese e Modificação das Nanopartículas de Fe₃O₄

Nitrogênio, usado nas reações para manter a atmosfera inerte, fornecido pela White Martins Ltda com 99.5% de pureza. Água destilada foi usada como meio reacional. Os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) com pureza de 99%, cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) com pureza de 97%, sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) com 99% de pureza, ácido clorídrico (HCl) com 37% de pureza, álcool etílico (99 %), acetona com pureza de 99,5 %, sulfato de alumínio hidratado com 98% de pureza, ácido acrílico e ácido metacrílico, ambos com pureza de 99% foram fornecidos pela VETEC Química Fina Ltda. O ácido oleico foi fornecido pela Synth com pureza de 99%. Os solventes e reagentes não sofreram nenhum tratamento prévio, como purificação ou secagem, antes do uso, e foram utilizados como recebidos dos fornecedores.

3.1.2. Reagentes e Materiais Utilizados na Síntese dos Polímeros

O pivalato de vinila (PVi), estabilizado com 6-15 ppm de monometil éter de hidroquinona (MEHQ), usado como monômero nas polimerizações, foi adquirido da Aldrich apresentando pureza de 99%. A fase contínua usada como meio de suspensão foi água destilada. A hidroquinona, com pureza de 99%, foi fornecida pela Merck.

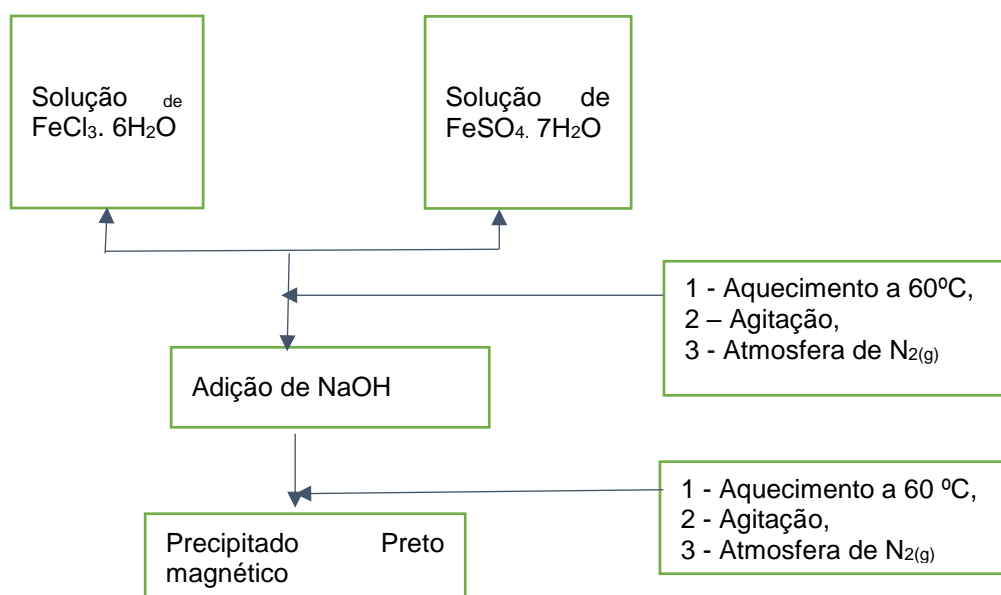
Nas reações de polimerização em suspensão os seguintes reagentes foram utilizados: *i*) como iniciador de reação foi usado o peróxido de benzoíla (BPO), com pureza de 75 % m/m, (contendo 25 % m/m de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 % m/m), gentilmente doado pela Arkema; *ii*) o poli(álcool vinílico) (PVA) POVAL B24, usado como agente de suspensão, foi gentilmente doado pela Denka com grau de hidrólise na faixa de 86-89%) e pureza de 99%.

Todos os reagentes usados não foram purificados para uso nas reações, tendo sido utilizados como foram recebidos.

3.2. SÍNTESES E MODIFICAÇÕES REALIZADAS

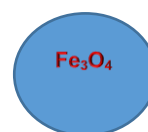
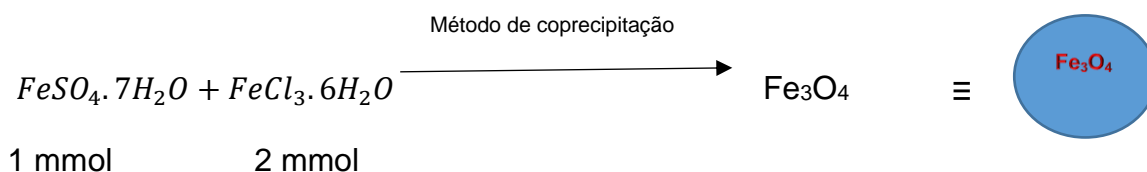
3.2.1. Síntese de Nanopartículas Magnéticas de Fe₃O₄

Nanopartículas de Fe₃O₄ são obtidas pelo método da coprecipitação, baseado no método descrito por Pu *et al.*¹³⁴ (ver Esquema 3.1). Inicialmente, prepara-se uma solução com 5 mL de HCl em 125 mL de H₂O destilada. São adicionados 3,1 g de FeSO₄·7H₂O e 6,1 g de FeCl₃·6H₂O. A mistura é aquecida até 60°C sob agitação e em atmosfera de N₂ por 30 minutos. A solução contendo a mistura de sais é adicionada a um béquer contendo 620 mL de H₂O e 37,5 g de NaOH, previamente aquecida a 60°C e com borbulhamento de N₂. O sistema é mantido por 30 minutos a 60°C sob agitação e com borbulhamento de N₂. As nanopartículas formadas são lavadas com água destilada até pH neutro e mantidas em etanol P.A.



Esquema 3.1. Fluxograma de preparação das partículas de magnetita.

O processo de síntese das nanopartículas de magnetita pode ser representado pela equação a seguir:

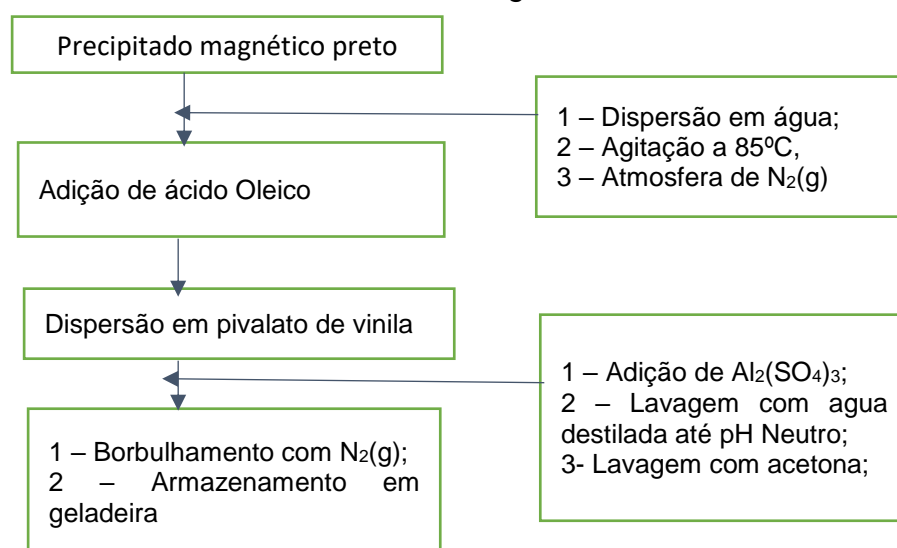


3.2.2. Modificação das Nanopartículas de Fe₃O₄

O procedimento experimental adotado para modificação da superfície das nanopartículas é similar aquele proposto por Pich *et al.*¹³⁵ e Huang *et al.*¹³⁶ (ver Esquema 3.2). A partir da produção de uma batelada de magnetita, aproximadamente 5 g de nanopartículas de Fe₃O₄ são dispersas em 170 mL de água. A mistura é então aquecida, sob agitação, a 85°C com borbulhamento de N₂. Em seguida, 5,6 mL de ácido oleico (AO) são adicionados, por gotejamento, a uma taxa máxima de 0,5 mL/min sob agitação. Ao final da adição de AO, o sistema foi mantido em agitação por mais 30 minutos, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente.

Um excesso de AO foi utilizado para inibir a coagulação das nanopartículas de magnetita durante a etapa de adição de AO, e conseqüentemente garantir a dispersão e a modificação apropriada das mesmas.⁴²⁻⁴⁴ As nanopartículas com superfícies modificadas por AO apresentam-se como uma dispersão coloidal bastante estável, cuja separação de fases, necessária para recuperação das mesmas, é realizada pela adição de sulfato de alumínio.

Após segregação de fases, as nanopartículas são lavadas com água destilada até pH neutro. Em seguida o material é lavado três vezes com acetona. Após remoção do excesso de acetona, as nanopartículas são dispersas em monômero pivalato de vinila, seguido de borbulhamento com nitrogênio e posterior armazenamento em atmosfera inerte em geladeira.



Esquema 3.2. Fluxograma da modificação das nanopartículas de magnetita.

A modificação superficial das nanopartículas de magnetita pode ser representada, de modo simplificado, na figura 3.1 abaixo.

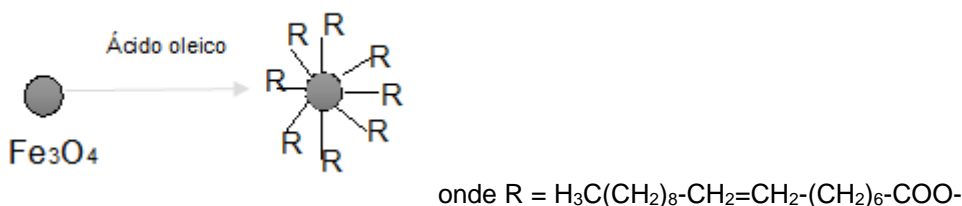


Figura 3.1: Representação da modificação superficial das nanopartículas magnéticas

3.3 Síntese dos Materiais Poliméricos

3.3.1 Reações de Polimerização em Suspensão

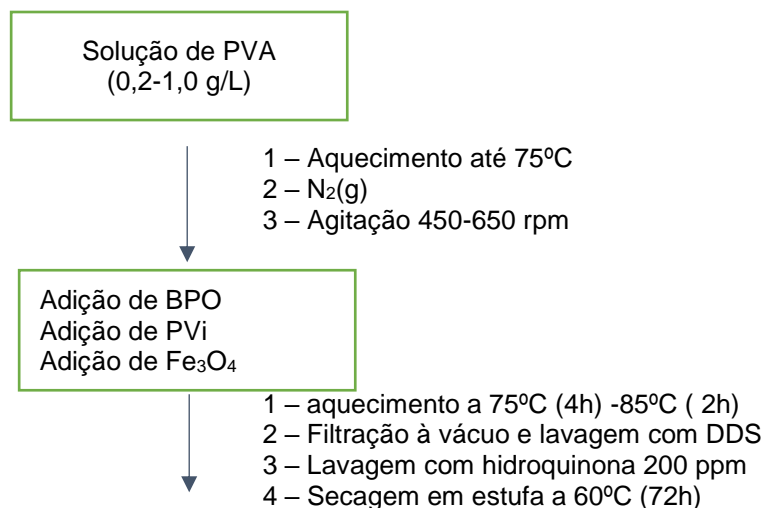
As reações de polimerização em suspensão foram conduzidas em um reator de vidro borossilicato encamisado de 200 mL, acoplado a um banho térmico de água e condensador (ver Esquema 3.3). Inicialmente, é adicionada uma solução de PVA, de concentração variável entre 0,2 g/L e 1,0 g/L, dependendo da concentração de magnetita usada.

A solução de PVA é aquecida até 75°C sob atmosfera de N₂ com agitação entre 450 e 650 rpm. Após estabelecimento da temperatura inicial de reação, a mistura contendo quantidades variando de 0,2 g a 2,0 g de peróxido de benzoíla, 20 g de pivalato de vinila (PVi) e nanopartículas de Fe₃O₄ com fração mássica (em relação ao PVi) na faixa de 0 a 20 % é adicionada ao reator.

A reação de polimerização é mantida a 75 °C durante as quatro primeiras horas, e então, elevada até 85 °C por mais duas horas, uma vez que o tempo de meia vida para o iniciador é de cerca de 80 minutos, o que garante o consumo do iniciador¹²⁶.

Ao final da reação, o polímero microparticulado é filtrado a vácuo e lavado com uma solução de dodecilsulfato de sódio para eliminação de quaisquer quantidades de monômero residual.

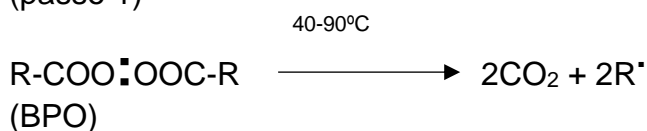
Uma segunda lavagem é feita com uma solução de hidroquinona 200 ppm, recém-preparada, para inibir uma eventual polimerização posterior. Após lavagem, o material polimérico é mantido em estufa a 60 °C por 72 horas para eliminação de eventuais espécies voláteis presentes em sua fase amorfa.



Esquema 3.3. Fluxograma das reações de polimerização em suspensão.

As reações que ocorrem na polimerização seguem os princípios mostrados no esquema 2.2 e 2.3 e podem ser representadas do seguinte modo:

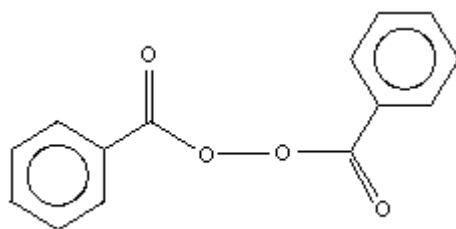
Etapa 1: iniciação
(passo 1)



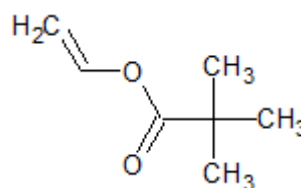
(passo 2)



Onde:



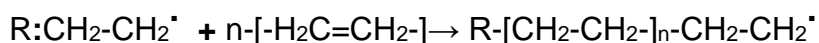
BPO
(Peroxido de benzoila)



PVi
(Pivalato de vinila)

Figura 3.2: Compostos usados na polimerização do poli(pivalato de vinila)

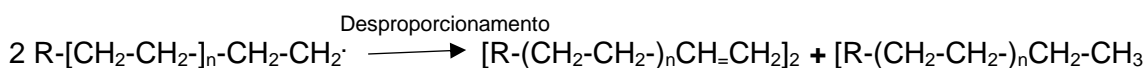
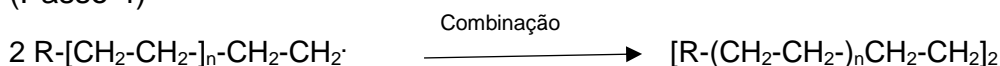
Etapa 2: propagação
(passo 3)



A reação continua até o término do crescimento por combinação ou desproporcionamento:

Etapa 3: terminação

(Passo 4)



O quadro 3.1 a seguir mostra a função de cada um dos compostos usados no esquema 3.6.

Quadro 3.1. Compostos usados nas reações de polimerização em suspensão e suas funções

Composto	Função
N ₂	Garante atmosfera inerte
BPO	Iniciador da reação radicalar
PVi	Monômero usado para polimerização
Fe ₃ O ₄	Nanopartícula magnética
DDS	Elimina monômeros residuais
Hidroquinona	Inibidor de polimerização

3.4. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Nesta seção são apresentados os principais procedimentos analíticos utilizados para caracterização dos materiais obtidos nas reações de coprecipitação, modificação da superfície das nanopartículas magnéticas e reações de polimerização em suspensão e emulsão.

3.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da marca JASCO, modelo FT/IR-4100, em célula de refletância total atenuada (ATR), com varredura de espectro na faixa de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ e média de 64 scans.

3.4.2. Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições térmicas dos materiais poliméricos foram avaliadas por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com o auxílio de um calorímetro Shimadzu, modelo DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments, EUA), operado com a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio e fluxo igual a $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas em placas de alumínio com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.4.3. Análise por Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada através de análises termogravimétricas (TG/DTA) com o auxílio de uma termobalança Shimadzu modelo TA-60WS (Tóquio, Japão), operada a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas em placa de platina com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.4.4. Análise por Calcinação

A fração nanopartículas presentes nos nanocompósitos poliméricos foi quantificada via procedimento de calcinação. Os materiais foram calcinados em forno de quartzo em atmosfera de nitrogênio, cujo procedimento foi realizado em triplicatas. A rampa de aquecimento variando $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 700°C com uma isoterma de 1h e resfriamento até a temperatura ambiente.

3.4.5. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Espectrometria de energia dispersiva de raios X foi utilizada para avaliação das nanopartículas magnéticas e dos nanocompósitos de poli(pivalato de vinila) e Fe_3O_4 . As análises foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu, modelo EDX720 (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Alemanha) à vácuo com colimador de 5 mm, com feixe variando de 50 keV (canal Sc-Ti, passo de 0,02) e 15 keV (canal Na-Sc, passo de 0,01) com 2048 pontos.

3.4.6. Difração de Raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difração de Raios X utilizando-se um difratômetro Bruker D8 FOCUS (Bruker AXS, Inc., Wisconsin, EUA), com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418$, voltagem de 40 kV e amperagem de 30 mA. A faixa de varredura para os ângulos de Bragg (2θ) foi de $2 \leq 2\theta \leq 80$ com incremento de $0,05^\circ$ e velocidade angular de $0,25^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Padrões de difração das amostras fornecem informações importantes sobre o tamanho médio dos cristalitos do material inorgânico, que pode ser determinado pela equação de Debye-Scherrer, descrita como¹³⁷:

$$D_{\text{DRX}} = k \cdot \lambda / [\beta \cdot \cos(\theta)] \quad (1)$$

onde, D_{DRX} representa o tamanho médio do cristalito, k é uma constante associada ao formato da partícula e tem valor normalmente igual a 0,9. λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (igual a 0,1542 nm), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade [correspondente a reflexão (311)] e θ é relacionado ao ângulo de difração de Bragg.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas poliméricas foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Jeol, modelo JSM-7001F (Tóquio, Japão), operando com um feixe de elétrons de 15 keV. Os materiais poliméricos foram previamente recobertos com uma fina camada de ouro, depositados pelo processo de *sputtering*.

3.4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das nanopartículas de Fe_3O_4 foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão em um equipamento Jeol, modelo JEM-1011 (Tóquio, Japão), operando com um feixe de elétrons de 80 keV. Para o caso particular das nanopartículas magnéticas, informações fornecidas pela MET são fundamentais para determinação da distribuição do tamanho de partícula (DTP) e do valor médio do diâmetro das partículas.

3.4.9. Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Raman modelo InVia da Renishaw, com microscópio óptico confocal e modo de excitação em 633 nm (*laser* He-Ne) e 785 nm (diodo), e redes de 1200 L/mm e 1800 L/mm. Os espectros das amostras foram obtidos com aumento de 50x e rede de 1200 L/mm, em modo de varredura, com tempo de exposição de 10 segundos e potência de 50mW (633nm) e 500 mW (785nm), respectivamente.

3.4.10. Medidas de Magnetização – Força Magnética

Medições de força magnética dos materiais foram realizadas em uma aparato experimental similar ao descrito por Grance *et al.*⁹⁵, e que consiste da combinação de uma balança analítica Shimadzu AY220 (Shimadzu do Brasil, São Paulo, Brasil), uma fonte de tensão ICEL PS-4100 (Icel, Manaus, Brasil), um multímetro digital ICEL MD-6450 (Icel, Manaus, Brasil), um medidor de campo magnético Globalmag TLMP-Hall-02 (Globalmag, São Paulo, Brasil), um porta amostra e um eletroímã.

A força magnética é determinada com base na variação da massa das amostras na presença de campos magnéticos diferentes, produzidos pelo eletroímã. De acordo com este procedimento experimental, a variação aparente de massa da amostra em presença do campo magnético foi calculada subtraindo a massa da amostra em presença de um campo magnético a partir da massa da amostra.

A força magnética (FM) oposta a força gravitacional é dada por:

$$F_M = \Delta m \cdot g \quad (2)$$

onde FM é a força magnética, Δm é a variação da massa aparente na presença do campo magnético e g é a aceleração da gravidade.

A calibração do sistema foi realizada na ausência de material magnético, tomando como material de referência o cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os ensaios de magnetização com $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conduziram a uma força magnética igual a (0.18 ± 0.02) mN em (838 ± 1) Gauss.

3.4.11. Cromatografia por Permeação em Gel

Os pesos moleculares médios em número e massa e as distribuições de peso molecular (DPMs) foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um Viscotek GPCmax™ (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK), equipado colunas lineares com géis de porosidade na faixa de 10^3 Å a 10^6 Å, amostrador automático, com detector refratométrico (Viscotek 3580) e bomba com sistema de degasagem.

A curva de calibração foi construída usando amostras de poliestireno com peso molecular na faixa de 3×10^3 g·mol⁻¹ a 1.85×10^6 g·mol⁻¹ e dispersão de peso molecular menor que 1.05. As análises foram realizadas usando tetrahidrofurano (THF) como fase móvel a 40 °C e vazão de 1 mL·min⁻¹.

As amostras de polímero, isentas de umidade (ou solventes / monômero), na concentração de aproximadamente 1,5 g/L a 2,0 g/L, solubilizadas em THF, foram filtradas em filtros de membrana microporosa (diâmetro médio de poros igual a 0,45 µm) para posterior injeção automática em loop com um volume de 200 µL.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS VIA PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

4.1.1. Modificação de Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4 com Ácido Oleico

A modificação superficial das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (NPMM) representa uma etapa essencial à preparação dos materiais poliméricos magnéticos via polimerização em suspensão *in situ*, pois garante boa compatibilidade entre as NPMM e monômero pivalato de vinila.

É fundamental que no princípio da reação as NPMM mantenham-se homoganeamente distribuídas nas gotas de pivalato de vinila (PVi) dispersas na fase aquosa contínua, onde a dispersão NPMM / PVi será gradualmente convertida em partículas poliméricas magnéticas micrométricas.

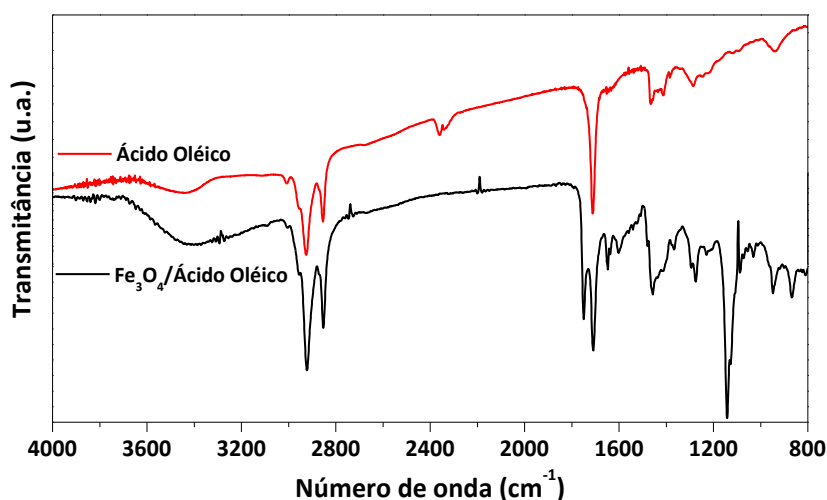


Figura 4.1. FTIR do ácido oleico e nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 modificadas com ácido oleico.

A Figura 4.1 apresenta espectros de infravermelho (IR) do ácido oleico (AO) e das nanopartículas de magnetita com superfície modificada com AO. De acordo com a figura, os espectros do AO e das NPMM são caracterizadores por apresentarem uma banda larga entre 3710 cm^{-1} e 3030 cm^{-1} , devida ao estiramento O–H da cadeia do ácido graxo livre ou água adsorvida, uma banda de estiramento carbonila intensa em 1710 cm^{-1} , modos vibracionais do

estiramento C–H representados por picos de absorção observados em 3008 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2955 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2925 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$) e 2854 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$).¹³⁸⁻¹⁴⁰

A modificação superficial das nanopartículas é evidenciada pelo aparecimento de picos intensos em 1750 cm^{-1} devido ao estiramento C=O da carbonila e em torno de 1142 cm^{-1} devido ao estiramento C–O da carboxila.

Além disso, duas novas bandas surgem em 1646 cm^{-1} (estiramento assimétrico de COO⁻, ν_{s}) e 1366 cm^{-1} (estiramento simétrico de COO⁻, ν_{as}), que são explicadas pelo padrão de ligação entre ácidos carboxílicos na superfície da nanopartícula que são combinações de moléculas ligadas simetricamente e aquelas ligadas formando ângulos com a superfície.¹⁴⁰⁻¹⁴² A Tabela 4.1 sumariza os principais picos e bandas observados via medidas de FTIR.

Tabela 4.1. Principais picos e bandas de absorção observados via medidas de FTIR da magnetita recoberta com ácido oleico.

Pico e bandas	Explicação	Ref.
3700-3030	Estiramento de hidroxila $\nu(\text{O-H})$ do H do ácido oleico	85, 140, 141, 143
2922 forte	Estiramento assimétrico de grupos metileno $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ do ácido oleico	85, 141-146
2853 forte	Estiramento simétrico de grupos metileno $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ do ácido oleico	140, 141, 143-145, 147
1749	$\nu(\text{C=O})$ no COOH da cobertura monomérica.	142
1708	$\nu(\text{C=O})$ no COOH da cobertura dimérica	85, 141-145
1646	Estiramento assimétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ do carboxilato do ácido oleico em combinação com o Fe da superfície da magnetita que formam uma ligação parcial que enfraquece a ligação C=O e reduz a frequência de estiramento.	140, 141
1601	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ do COOH quimicamente adsorvido	142
1457	Dobramento $\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ do CH ₃ do ácido oleico. Normalmente se sobrepõem às vibrações assimétricas dos grupos metileno, junto com o estiramento simétrico indica que o ácido está ligado à superfície da magnetita de modo covalente.	85, 140, 144-147
1367	Estiramento simétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ do carboxilato	140
1142	Estiramento $\nu(\text{C-O})$	146
948	Dobramento de OH fora do plano $\delta_{\text{oop}}(\text{O-H})$	145, 146
577	Pico característico da magnetita, estiramento da ligação Fe-O do sítio tetraédrico	85, 143, 148

A diferença de números de onda Δ , entre o estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e o simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ das bandas de infravermelho (IR) auxiliam na identificação do tipo de interação.

Por exemplo, a ausência de um pico de COO^- e o aparecimento um de modo de vibração C=O pode ser um indicativo de que a carboxila se ligou de modo monodentado à superfície da nanopartícula.¹⁴⁴

Deve-se levar em conta, também, que as moléculas do AO no estado adsorvido são sujeitas a fenômenos de superfície que podem gerar bandas características deslocadas para regiões de frequências mais baixas indicando, deste modo, que as cadeias do ácido carboxílico na monocamada ao redor da nanopartícula estão empacotadas.⁹⁹

Os dados registrados na literatura indicam que a maior diferença ($\Delta=200\sim 320\text{ cm}^{-1}$) é a interação monodentada e a menor ($\Delta<110\text{ cm}^{-1}$) é a bidentada quelante. Na faixa intermediária ($\Delta=140\sim 190\text{ cm}^{-1}$) é do bidentado em ponte.

Em particular para as nanopartículas magnéticas modificadas com AO, o valor observado para Δ [$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$] equivale a 279 cm^{-1} , o que sugere uma interação monodentada entre o carboxilato e o átomo de ferro, como representado na figura 4.2 abaixo.^{141, 147}

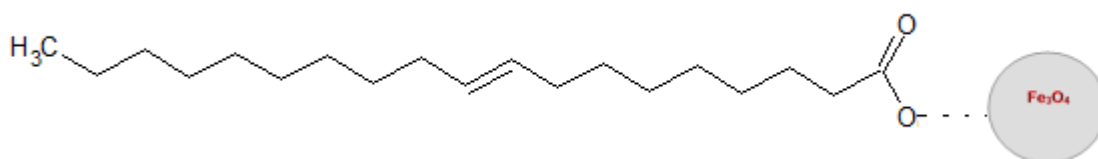


Figura 4.2: Representação da interação entre o ion oleato e a magnetita

A distinção entre interações monodentada e bidentada é observada através de frequências específicas do carboxilato que auxiliam a interpretação do infravermelho e do modo de coordenação, como ilustra a Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2. Diferença entre ligantes carboxilados monodentados e bidentados⁹⁹.

Interação	Estiramento		$\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}), \text{ cm}^{-1}$
	Simétrico – $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-), \text{ cm}^{-1}$	Assimétrico – $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-), \text{ cm}^{-1}$	
Monodentado	1370	1650	280
Bidentado	1450	1580	130

A Figura 4.3 apresenta a morfologia das partículas de magnetita e das NPMM modificadas com AO, observada por microscopia eletrônica de

transmissão (MET). Como pode ser observado, em ambos os casos NPMM apresentam estreita distribuição de tamanho partícula e bastantes similares (imagens adicionais nos Apêndices 1 e 2).

O tamanho médio (D_{MET}) determinadas com base na Figura 4.4 equivale a $7,71 \pm 1,61$ nm para NPMM puras e $7,68 \pm 1,65$ nm para as NPMM modificadas com ácido oleico, o que indica que o procedimento experimental adotado para modificação superficial das NPMM não altera o tamanho e a morfologia das magnetitas precursoras.

A Figura 4.5 mostra o difratograma típico observado para as nanopartículas magnéticas sintetizadas neste trabalho. São observados picos característicos da magnetita em $2\theta = 30,2, 35,6, 43,3, 53,4, 57,3, 62,8$ e $74,3^\circ$, correspondentes às reflexões (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), evidenciam que a magnetita sintetizada apresenta estrutura cristalina do tipo espinelio.

O tamanho médio dos cristalitos, determinado a partir da equação de Debye-Scherrer (ver Equação 1),¹³⁷ assumiu valor igual a 8 nm, característico de nanopartículas magnéticas que apresentam comportamento superparamagnético, normalmente atribuído a materiais que apresentam monodomínios magnéticos, cujo tamanho do cristalito é inferior ao valor crítico equivalente a 25 nm.^{149, 150}

É importante ressaltar que o tamanho médio de nanodomínios obtidos via difração de raios X é bastante próximo aquele obtido via medidas de MET, cujo resultado corrobora a hipótese de superparamagnetismo das nanopartículas de Fe_3O_4 adotada neste trabalho.

Se consideramos que a distância das ligações carbonila é de 0,122 nm e que as mesmas encontram-se alinhadas devido à interações eletrostáticas, para o valor médio de 8 nm, equivalente à uma área superficial ($S_{NP} = 4 \cdot \pi \cdot r^2$) de 804 nm², a superfície de cada partícula magnética é recoberta por aproximadamente 6590 moléculas de ácido oleico.⁴⁴

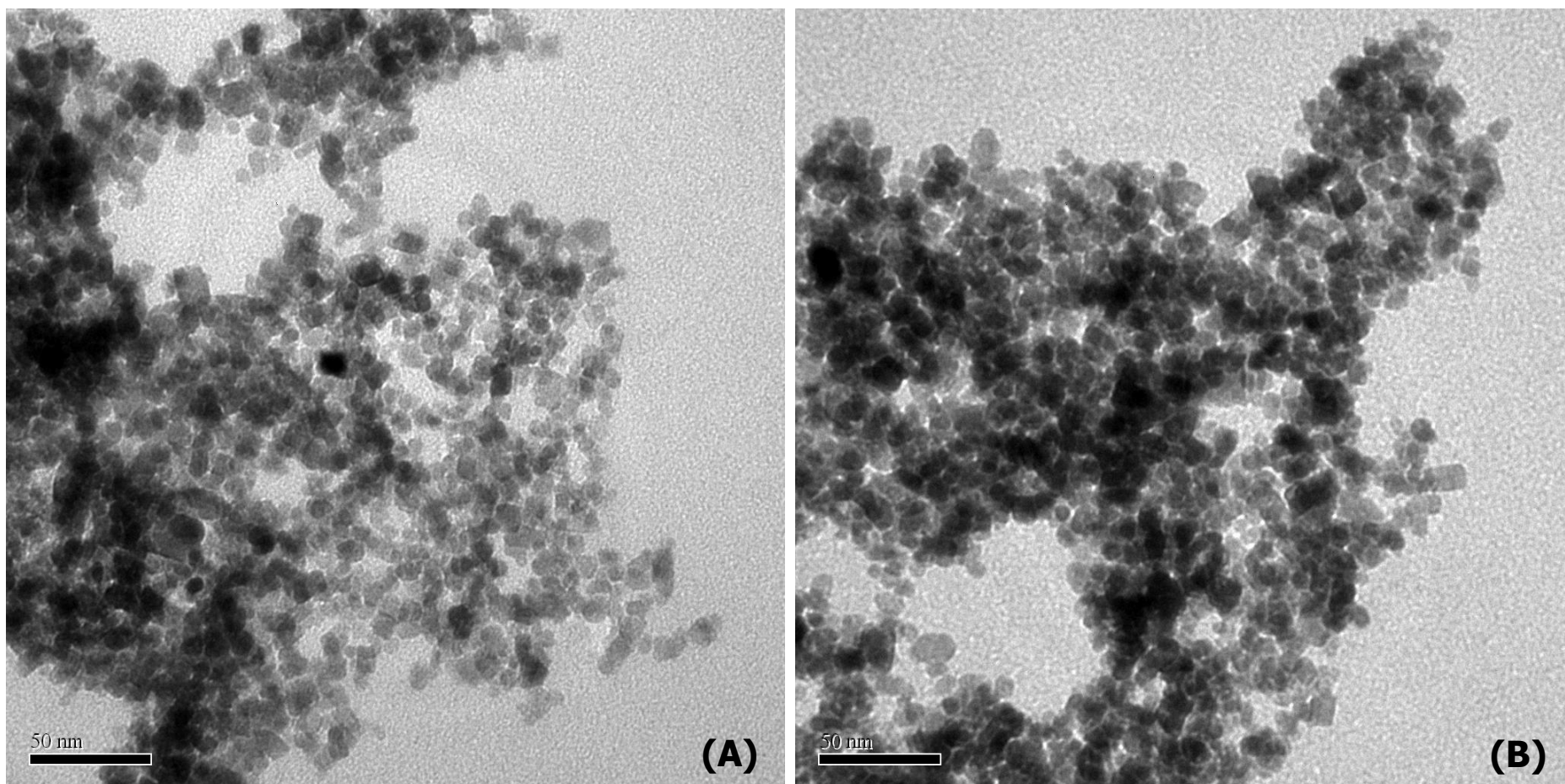


Figura 4.3. Microscopia eletrônica de transmissão da distribuição de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . **(A)** Não modificada; **(B)** Superfície modificada com ácido oleico.

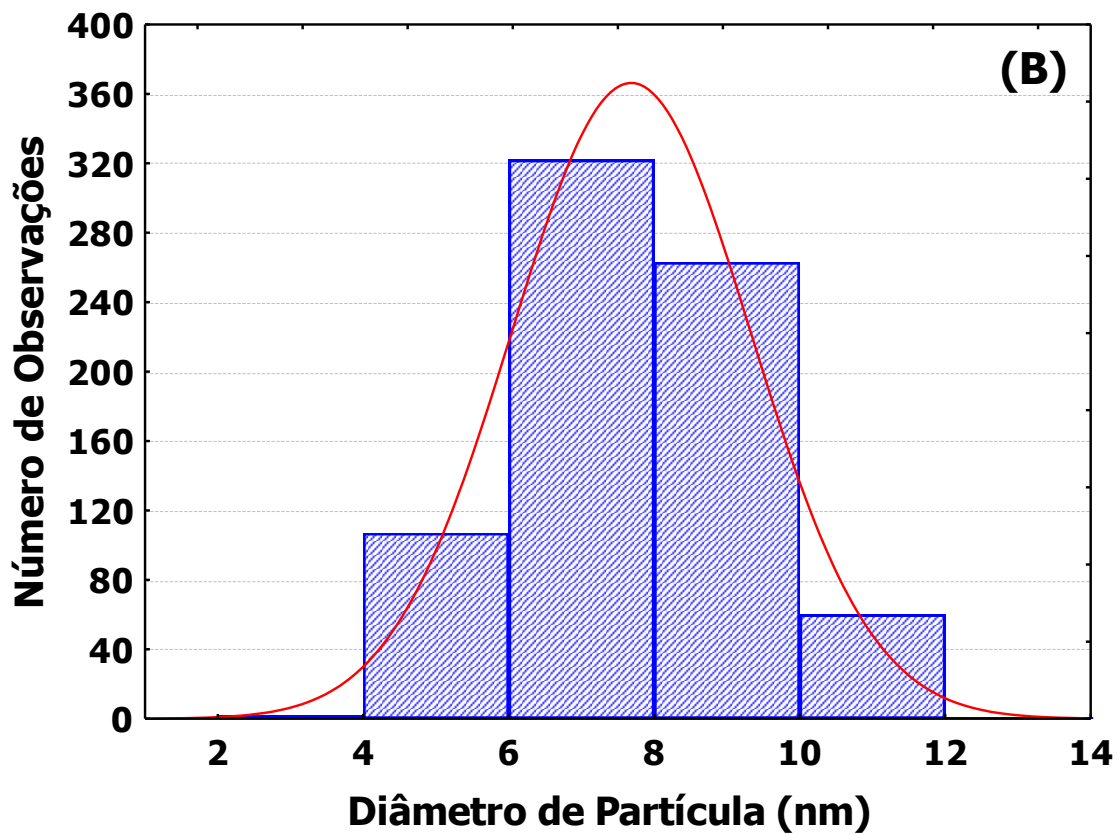
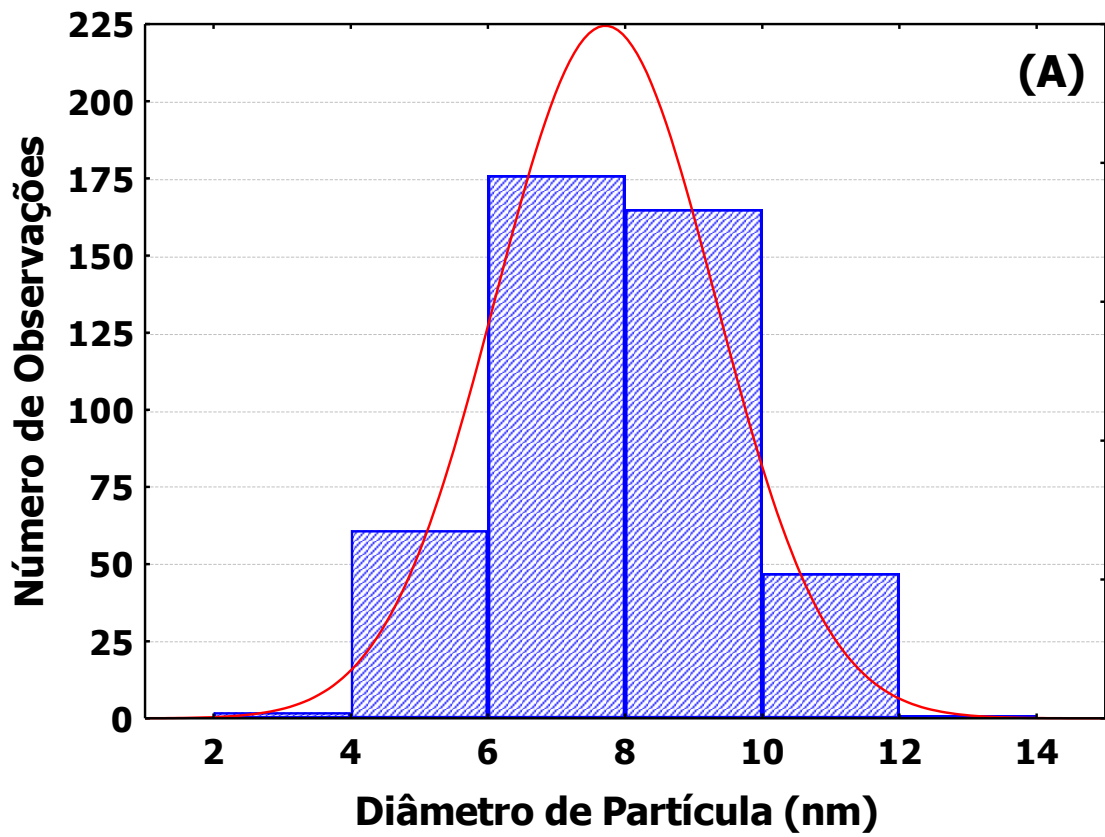


Figura 4.4. Distribuição de tamanho de partícula de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . **(A)** Não modificada; **(B)** Superfície modificada com ácido oleico.

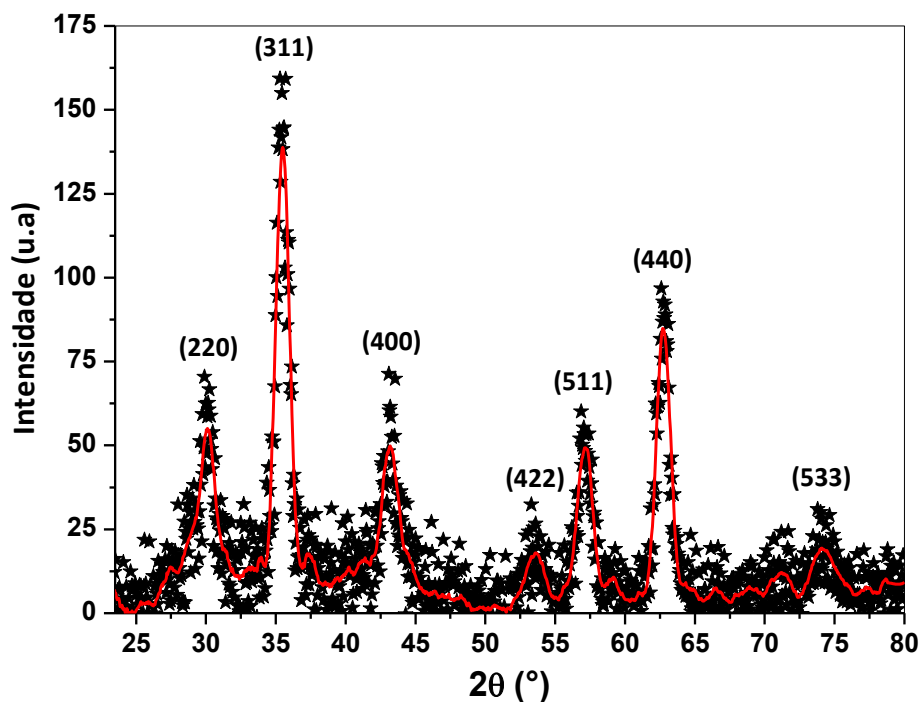


Figura 4.5. Difratoograma das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄.

A Figura 4.6 ilustra o comportamento de perda de massa das NPMM modificadas com AO. O perfil de estabilidade térmica observado deve-se essencialmente a degradação térmica do AO presente na superfície das nanopartículas de magnetita, o que equivale a um percentual de aproximadamente 15 % em massa.

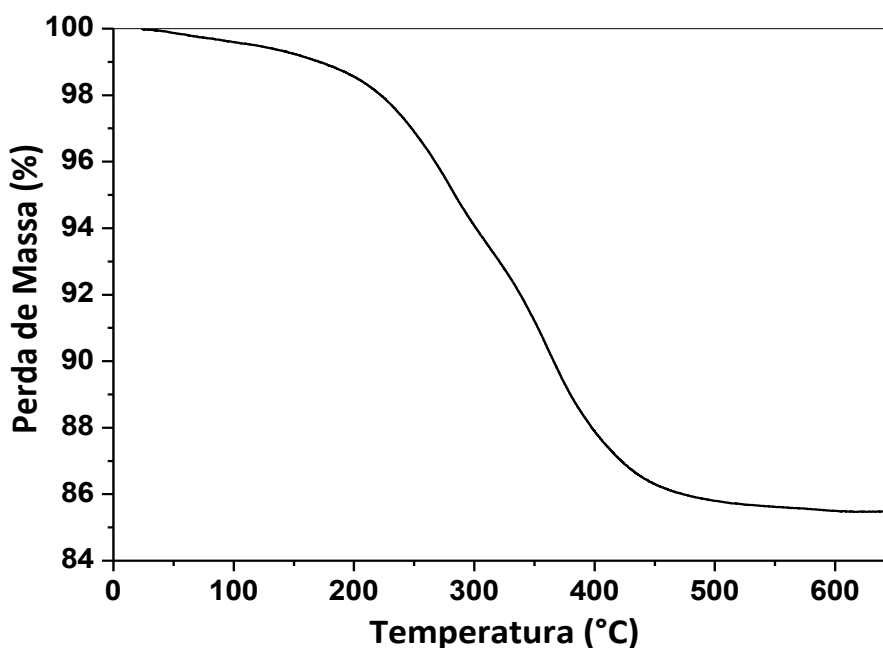


Figura 4.6. Perfil de perda de massa das nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ modificada com ácido oleico.

4.2. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS OBTIDOS IN SITU VIA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

As reações do pivalato de vinila (PVi) em suspensão apresentam um comportamento cinético clássico de polimerização em adição de cadeia via radicais livres.

A Tabela 4.3 mostra as condições experimentais adotadas para obtenção de micropartículas de homopolímeros de poli(pivalato de vinila) – PPVi e nanocompósitos magnéticos caracterizados pela dispersão de nanopartículas magnéticas de magnetita – NPMM homoganeamente dispersas na matriz termoplástica de PPVi com morfologia também esférica em dimensão micrométrica.

Tabela 4.3. Condições experimentais utilizadas nas polimerizações. ‡

Exp.	Código	Tempo (h)	T (°C)	BPO (g)	PVA (g/L)	Agitação (rpm)
1	PVi(a)	4, (3 / 1)	75 / 80	0,10	1,2	450
2	PVi(b)	4, (3 / 1)	75 / 80	0,10	0,5	450
3	PVi(b ₂)	6, (4 / 2)	75 / 85	0,15	0,5	450
4	PVi(b ₃)	6, (4 / 2)	75 / 85	0,20	0,4	450
5	PVi(b ₄)	6, (4 / 2)	75 / 85	0,50	0,4	450
6	PVi(b ₅)	6, (4 / 2)	75 / 80	0,50	0,5	450
7	PVi(b ₆)	6, (4 / 2)	75 / 80	1,00	0,5	650
8	AOSUSP 2,5	4, (3 / 1)	75 / 85	0,15	0,5	450
9	AOSUSP 2,5b	4, (3 / 1)	75 / 85	0,15	0,4	450
10	AOSUSP5a	5, (3 / 2)	75 / 85	0,15	0,4	450
11	AOSUSP5b	5, (3 / 2)	75 / 85	0,15	0,4	450
12	AOSUSP10a	5, (3 / 2)	75 / 85	0,15	0,4	450
13	AOSUSP10b	6, (4 / 2)	75 / 85	0,20	0,4	450
14	AOSUSP10c	8, (6 / 2)	75 / 85	0,50	0,8	650
15	AOSUSP15a	6, (4 / 2)	75 / 80	0,20	0,4	450
16	AOSUSP15b	6, (4 / 2)	75 / 80	0,50	0,4	1000
17	AOSUSP15c	6, (4 / 2)	75 / 80	2,00	0,5	650
18	AOSUSP20a	6, (4 / 2)	75 / 80	2,00	0,5	650

‡ As polimerizações foram conduzidas com uma fração mássica de fase orgânica de 30 %. Na coluna referente ao tempo de polimerização, o primeiro valor corresponde ao tempo total de reação e os valores em parênteses indicam o tempo no qual a temperatura do meio reacional foi mantida de acordo com os valores indicados na coluna de dados referente à temperatura de reação.

Em processos poliméricos, o controle da distribuição de tamanhos depende de diversos efeitos como a quebra e a coalescência de gotas de monômero, que são resultantes, também, da velocidade de agitação do meio. Aumentos na velocidade causam uma maior quebra das gotas do monômero e redução no tamanho médio de partícula, velocidades menores provocam menos quebramentos e maiores tamanhos médios. ^{127, 151}

A Figura 4.7 apresenta as distribuições de massa molar (DMM) de homopolímeros sintetizados com diferentes concentrações de iniciador peróxido de benzoíla (PBO), como apresentado na Tabela 4.3, com frações mássicas na faixa de 0,5 % a 5,0 % em relação a fase monomérica de PVi.

Embora as DMMs apresentem comportamento unimodal, o efeito da concentração de PBO sobre a dispersão de massa molar (DISP) dos homopolímeros fica bastante claro, de forma que concentrações mais elevadas do iniciador organossolúvel conduz a DMMs largas e conseqüentemente a maiores valores de DISP, como ilustrado na Tabela 4.4.

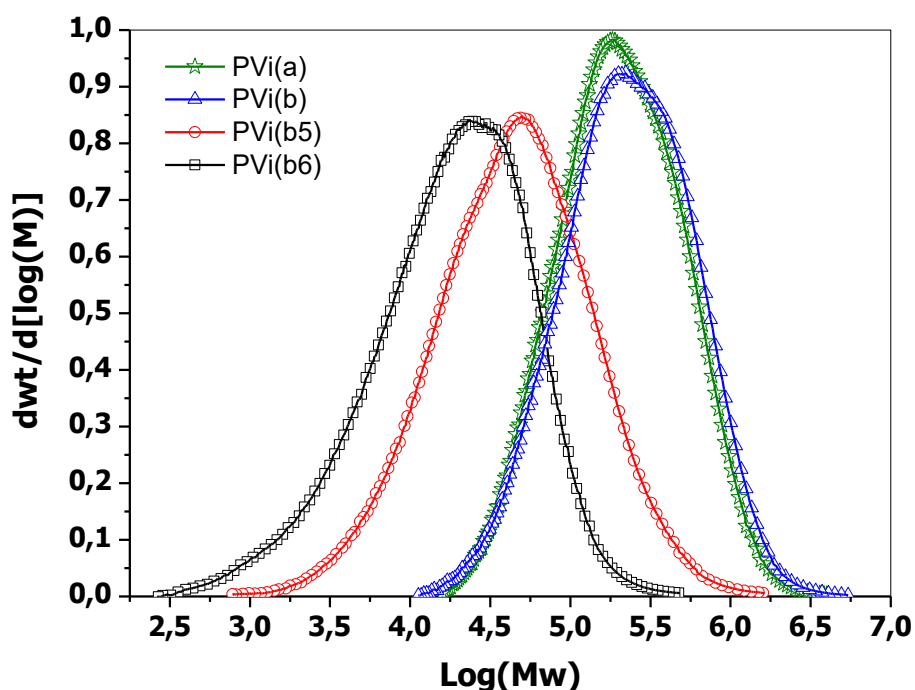


Figura 4.7. Distribuição de massa molar de homopolímeros de poli(pivalato de vinila).

Observa-se também na Figura 4.8 e Tabela 4.4 o efeito significativo da concentração de PBO sobre as massas molares médias em massa (M_w) e em número (M_n). Valores pequenos de M_w e M_n estão relacionados a uma menor

concentração de cadeias poliméricas e a um número também reduzido de cadeias poliméricas com uma determinada concentração, respectivamente.

Tal comportamento reflete a capacidade dos radicais livres de iniciador de PBO em gerar mais cadeias poliméricas com tamanho menor a medida que sua concentração é aumentada no meio reacional.

Tabela 4.4. Massas molares médias de homopolímeros de PVi.

Exp.	Código	BPO (g)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	DISP
1	PVi(a)	0,10	304495	139096	2,19
2	PVi(b)	0,10	346883	145165	2,39
6	PVi(b ₅)	0,50	80508	22812	3,53
7	PVi(b ₆)	1,00	30402	8350	3,64

A Figura 4.8 apresenta a relação entre fração mássica de PBO e a DISP dos homopolímeros, que pode ser descrita por uma função do tipo sigmoide expressa pela Equação 3.2.

$$DISP = \frac{a}{1 + \exp(-b \cdot (x_{PBO} - c))} \quad (3.2)$$

onde, x_{PBO} corresponde a fração mássica de peróxido de benzoíla em relação a fase monomérica; a, b e c são parâmetros ajustáveis ($a = 3,64$, $b = 7,29$ e $c = 2,78 \times 10^{-2}$).

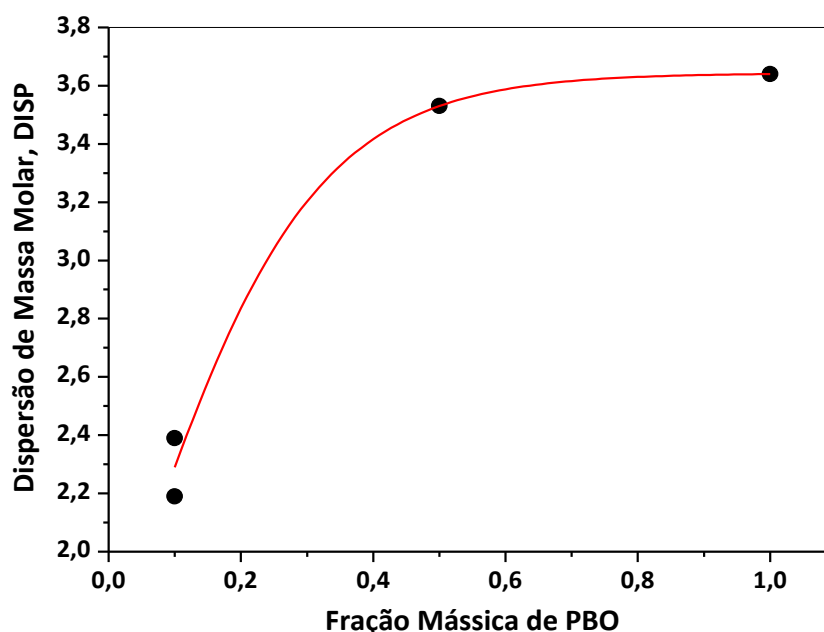


Figura 4.8. Efeito da concentração de PBO sobre a dispersão de massa molar dos homopolímeros.

O efeito da concentração de iniciador também é observado quando a temperatura de transição vítrea (T_g) dos homopolímeros de PVi são comparadas, como ilustrado na Tabela 4.5.

A T_g de um material polimérico está diretamente relacionada a mobilidade das cadeias poliméricas amorfas presentes no mesmo, e em consequência disso, pode variar com o comprimento de cadeia dos polímeros. A partir dos dados mostrados na tabela 4.5 abaixo, podemos supor, também, que ocorreu uma competição do iniciador pelo monômero e pela nanopartícula, o que ajuda a entender a redução dos valores de T_g nos experimentos 3 e 12.

Desta forma, para um mesmo tipo de polímero sintetizado por um mesmo processo de polimerização é esperado que valores baixos de T_g caracterizem baixas massas molares médias (obtidas graças a concentrações elevadas de PBO), que em última instância exibiriam maior mobilidade molecular.^{126, 152}

Tabela 4.5. Temperatura de Transição Vítrea de homopolímeros de PVi.

Experimento	Código	BPO (g)	T_g (°C)
3	PVi(b ₂)	0,15	81,2
4	PVi(b ₃)	0,20	81,1
5	PVi(b ₄)	0,50	61,2
6	PVi(b ₅)	0,50	61,8
7	PVi(b ₆)	1,00	60,2
12	AOSUSP10a	0,15	70,2
16	AOSUSP15b	0,50	70,7

A fração de nanopartículas magnéticas dispersas na matriz polimérica e a estabilidade do material frente à temperatura foram avaliadas por meio de análises termogravimétricas, como mostra a Figura 4.9.

A Figura 4.10 mostra, também, que os materiais poliméricos de natureza magnética analisados apresentam fração mássica de NPMM na faixa de 8 % a 16 %.

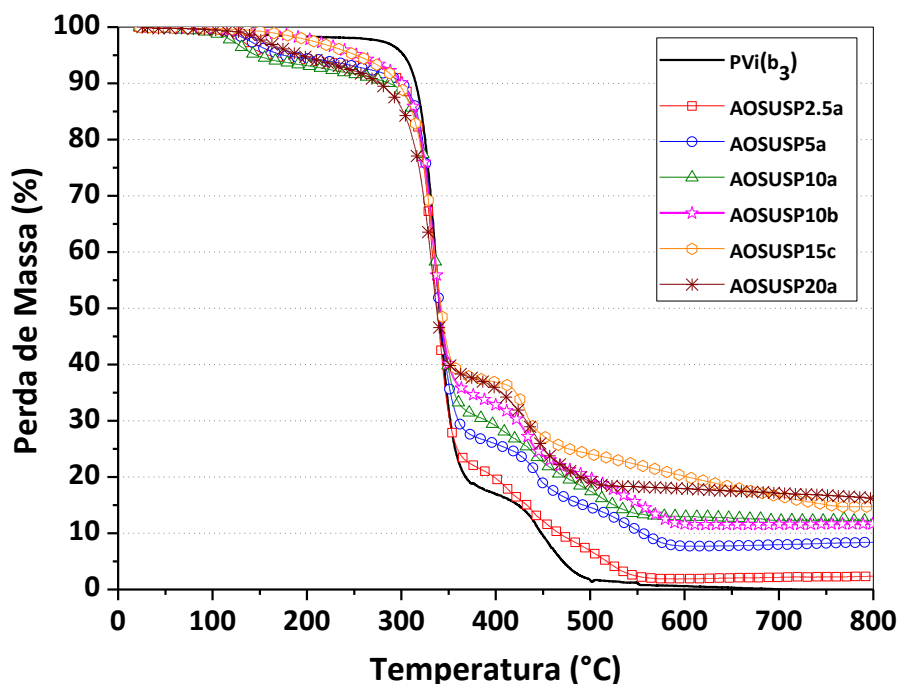


Figura 4.9. Estabilidade térmica dos materiais poliméricos. AOSUSP2,5a – ζ_{NP} = 2,15% p/p; AOSUSP 5a – ζ_{NP} = 7,97% p/p; AOSUSP10A – ζ_{NP} = 11,79% pp AOSUSP10b – ζ_{NP} = 11,55%pp AOSUSP15c – ζ_{NP} = 14,76% p/p; AOSUSP20a – ζ_{NP} = 16,22% p/p

Verifica-se que os materiais poliméricos sofrem degradação total numa faixa de temperatura entre 100 e 600 °C, exibindo perdas de massa características:

- i)* A primeira perda de massa ocorre na faixa situada entre 100°C e 200°C corresponde a aproximadamente 10% p/p de massa, atribuída à água livre;
- ii)* A segunda perda de massa, relacionada à decomposição de matéria orgânica, é observada na faixa situada entre 300°C e 450°C, correspondendo a aproximadamente 70% p/p;
- iii)* A terceira perda 450°C e 700°C, diz respeito à ocorrência de transformações estruturais em outros óxidos de ferro.¹⁵³

As curvas de decomposição indicam que o material apresenta boa estabilidade térmica e que há um padrão de decomposição associado à magnetita e os compostos de pivalato de vinila que a possuem em sua composição.

A Tabela 4.6 apresenta dados de tamanho de cristalito (χ_{NP}) e fração mássica (ζ_{NP}) de nanopartículas de magnetita dispersas na matriz termoplástica do PPVi. De acordo com as condições experimentais avaliadas, materiais

sintetizados apresentando ζ_{NP} na faixa de 8 % a 16 % exibem tamanhos de cristalito similares (determinados com base nos dados apresentados na Figura 4.9) ao valor determinado para a magnetita pura, o que sugere que as propriedades magnéticas das NPMM precursoras são preservadas, e que as nanopartículas magnéticas foram apropriadamente dispersas na matriz termoplástica de PPVi.

Tabela 4.6. Fração mássica de NPMM e tamanho de cristalito.

Experimento	Código	BPO (g)	ζ_{NP} (%)	χ_{NP} (nm)
4	PVi(b ₃)	0,20	0,00	0,00
10	AOSUSP5a	0,15	7,97 ± 0,99	7,42
11	AOSUSP5b	0,15	8,15 ± 0,67	8,59
12	AOSUSP10a	0,15	11,79 ± 0,14	8,28
13	AOSUSP10b	0,20	11,55 ± 0,98	8,07
16	AOSUSP15b	0,50	11,77 ± 0,72	8,17
17	AOSUSP15c	2,00	14,76 ± 2,17	9,29
18	AOSUSP20a	2,00	16,22 ± 0,03	8,59

A Figura 4.10 mostra os difratogramas dos nanocompósitos magneto-poliméricos com diferentes concentrações de nanopartículas de Fe₃O₄ dispersas na matriz de poli(pivalato de vinila).

Os picos característicos às nanopartículas magnéticas são observados em $2\theta = 30,2; 35,6; 43,3; 53,4; 57,3; 62,8$ e $74,3^\circ$, correspondendo as reflexões (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) da estrutura cristalina do tipo espinélio da magnetita. A Figura 3 mostra ainda dois picos de reflexão largos relativos ao poli(pivalato de vinila), localizados em $2\theta = 9,1^\circ$ e $17,8^\circ$.

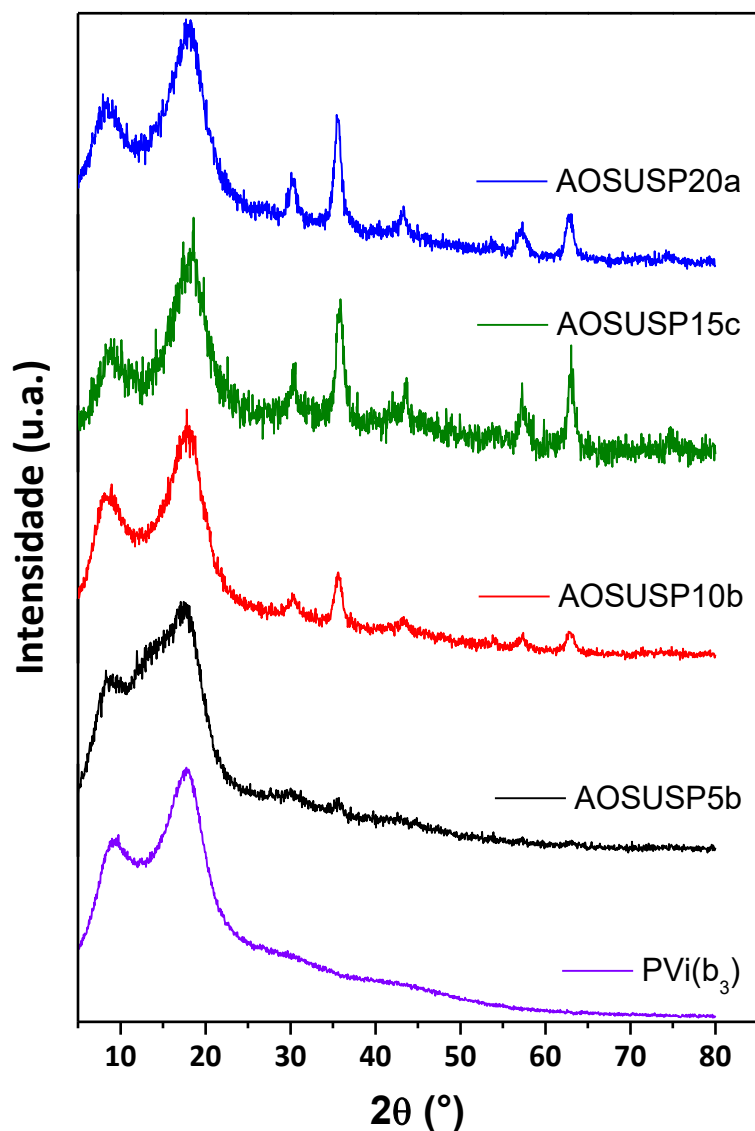


Figura 4.10. Difratograma dos nanocompósitos magnéticos. Concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 igual a 8,5 % p/p para amostra AOSUSP5b, 11,6 % p/p para AOSUSP10b, 14,8 % p/p para AOSUSP15c, 16,2 % p/p para AOSUSP20a.

Os valores de tamanho de cristalito - χ_{NP} - determinados com base nos espectros de DRX, são importantes do ponto de vista da aplicação médica de embolização intravascular, dado que o caráter supermagnético, essencial para este procedimento médico, permanece presente nas micropartículas de poli(pivalato de vinila) / Fe_3O_4 .

A Figura 4.11 mostra espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) dos nanocompósitos magnéticos, caracterizados por apresentar picos $\text{k}\alpha$ e $\text{k}\beta$ referentes ao ferro na faixa de 6,14 keV a 7,27 keV. A fração de Fe nas amostras avaliadas foi determinada na faixa de 92 % a 99 %. Análises de EDX também mostraram a presença de pequenas quantidades de Al, Mn, Zn, S e Si, que

podem ser considerados como impurezas presentes nos reagentes empregados na síntese das nanopartículas.

Os resultados mostrados na Figura 4.11 são similares aqueles obtidos em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa, que dizem respeito a obtenção de micropartículas poliméricas a base de poliestireno / Fe_3O_4 , poli(acetato de vinila) / Fe_3O_4 e poli(acetato de vinila) / poli(álcool vinílico) / Fe_3O_4 com morfologia do tipo casca-núcleo.⁴²⁻⁴⁴

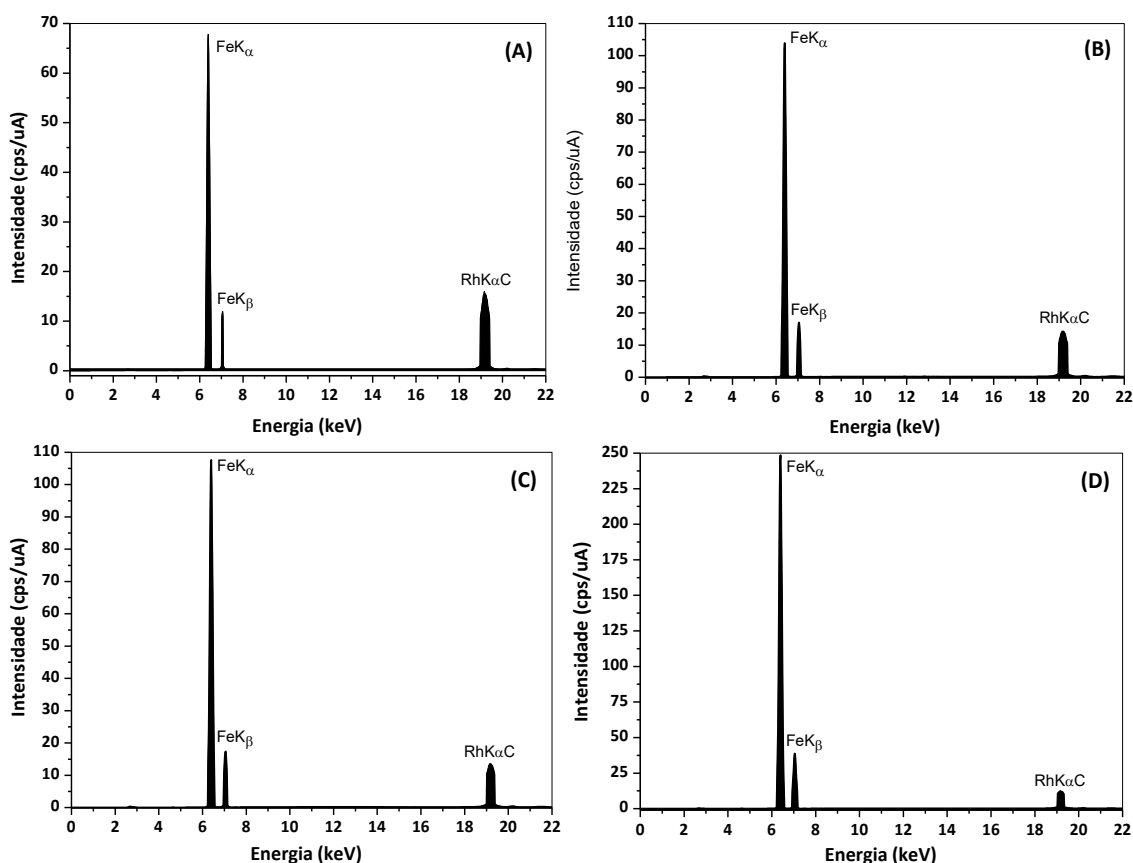


Figura 4.11. Espectros de energia dispersiva de raios X dos nanocompósitos magnéticos. **(A)** AOSUSP2,5; **(B)** AOSUSP5a; **(C)** AOSUSP5b; **(D)** AOSUSP10a.

Morfologia uniforme é comumente considerada como uma característica essencial para um material polimérico ser utilizado com sucesso como agente embolizante em procedimentos de embolização intravascular (adotada para o tratamento de tumores, aneurismas e malformações arteriovenosas).

Espera-se que partículas poliméricas esféricas com superfície lisa apresentem uma grande capacidade de obstrução mecânica dos vasos sanguíneos, graças a fácil acomodação (empacotamento) o que favorece a interrupção do fornecimento de nutrientes à região tumoral, o que em última

instância leva a diminuição de tamanho, permitindo a recuperação do tecido após intervalo de tempo menor.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam a morfologia dos homopolímeros de PVi e nanocompósitos de PPVi / Fe_3O_4 , respectivamente. Como pode ser observado, as partículas poliméricas micrométricas, esféricas e com superfície regular são obtidas.

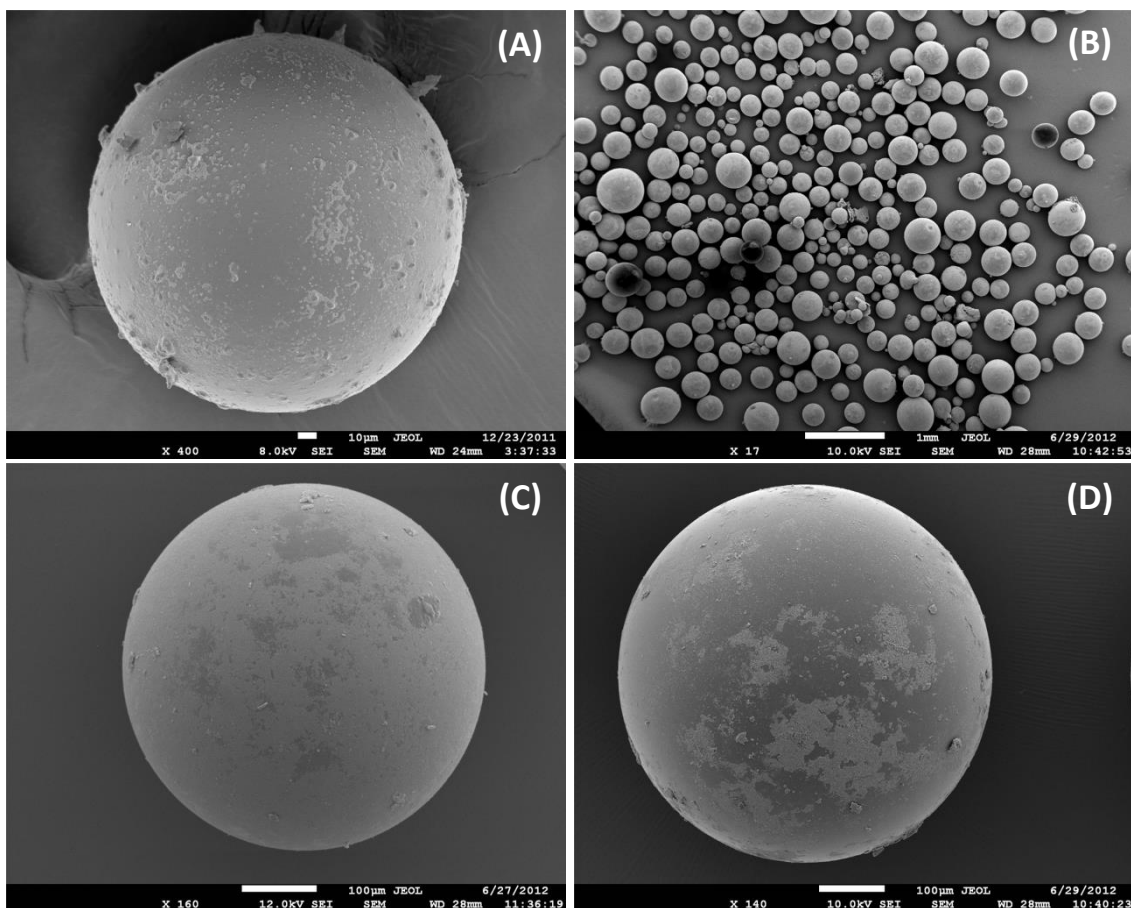


Figura 4.12. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. **(A)** PVi(b₁); **(B)** PVi(b₂); **(C)** PVi(b₃); **(D)** PVi(b₄).

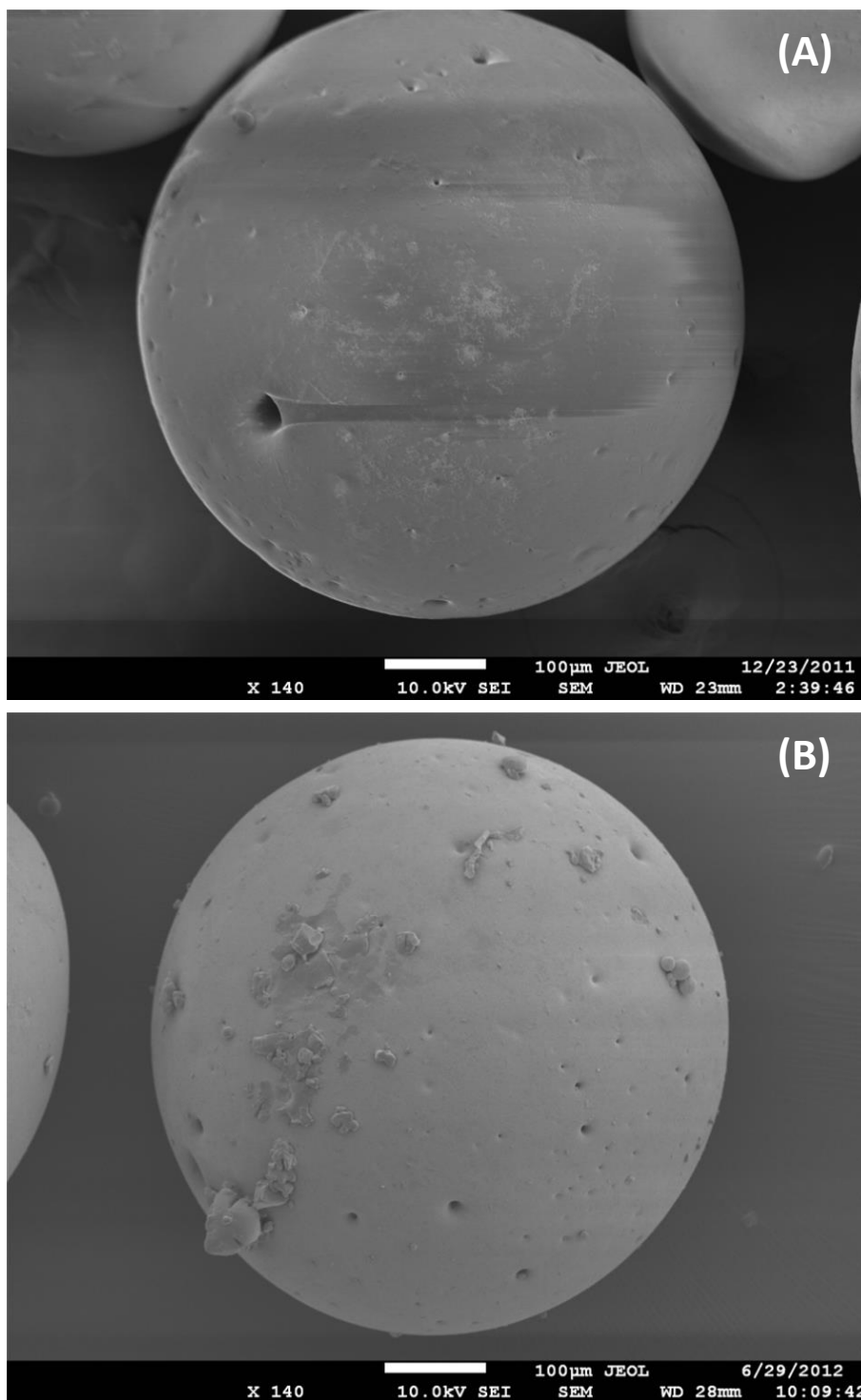


Figura 4.13. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. **(A)** AOSUSP2,5; **(B)** AOSUSP2,5b.

As Figuras 4.14 a 4.16 apresentam a morfologia das partículas poliméricas com fração mássica de nanopartículas na faixa de 8 % a 16 %. É interessante observar a formação de partículas poliméricas com morfologia irregular nestas condições experimentais. Estas formações morfológicas

irregulares ocorrem como um efeito principal dos radicais de iniciador PBO, que atuam como um forte oxidante no meio de reação.^{126, 154}

Graças a esta característica marcante do PBO, é razoável acreditar que uma grande parte dos radicais de iniciador, gerados por decomposição térmica (cisão homolítica da molécula de PBO), atue significativamente na oxidação das nanopartículas de magnetita, transformando-as parcialmente em nanopartículas de maguemita. Como consequência imediata, a carência de radicais de iniciador no meio reacional conduz a uma diminuição significativa da conversão da reação.

Nestas situações, é comum a formação indesejável de partículas poliméricas achatadas, o que indica que a parcela de monômero não reagido presente na partícula de polímero impede que o ponto de identificação de partícula (PIP) seja alcançado (embora o PIP dependa das condições de reação, corresponde normalmente a conversões na faixa de 65 % a 80%),^{127, 155, 156} limite crítico a partir do qual a forma das partículas poliméricas não é alterada pela ação cisalhante do impedidor (responsável pela quebra das partículas) e/ou pela coalescência de partículas.^{157, 158}

O problema de morfologia irregular das nanopartículas poliméricas pode ser resolvido pela adoção de concentrações de PBO elevadas, de forma a garantir que um excedente de radicais de iniciador no meio seja direcionada à polimerização eficaz das moléculas de monômero.

Como pode ser observado nas Figuras 4.14B, 4.15B e 4.16B, partículas poliméricas com morfologia regulares podem ser obtidas, quando concentrações de iniciador mais elevadas são utilizadas.

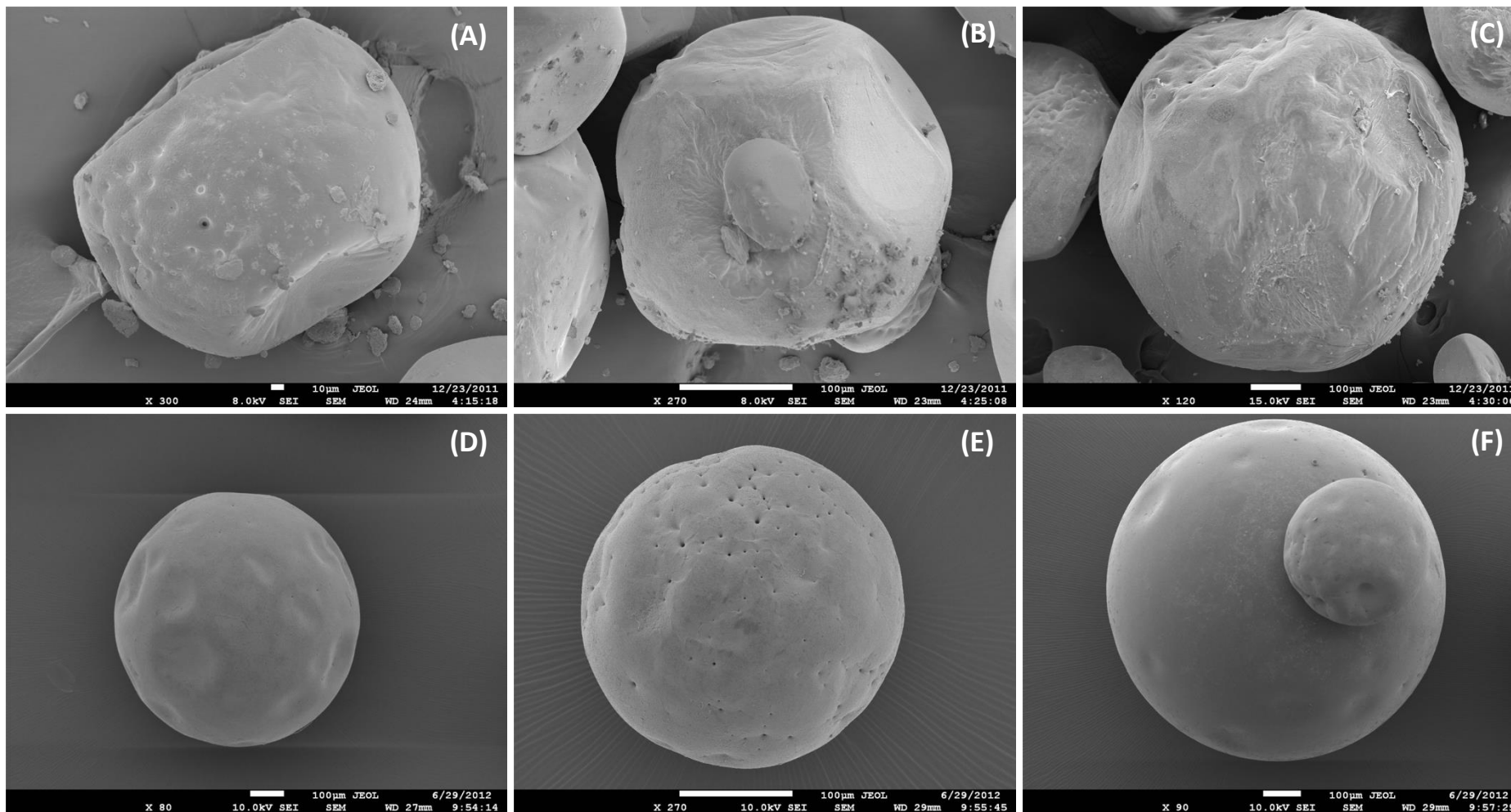


Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. **(A–C)** AOSUSP5a; **(D–F)** AOSUSP5b.

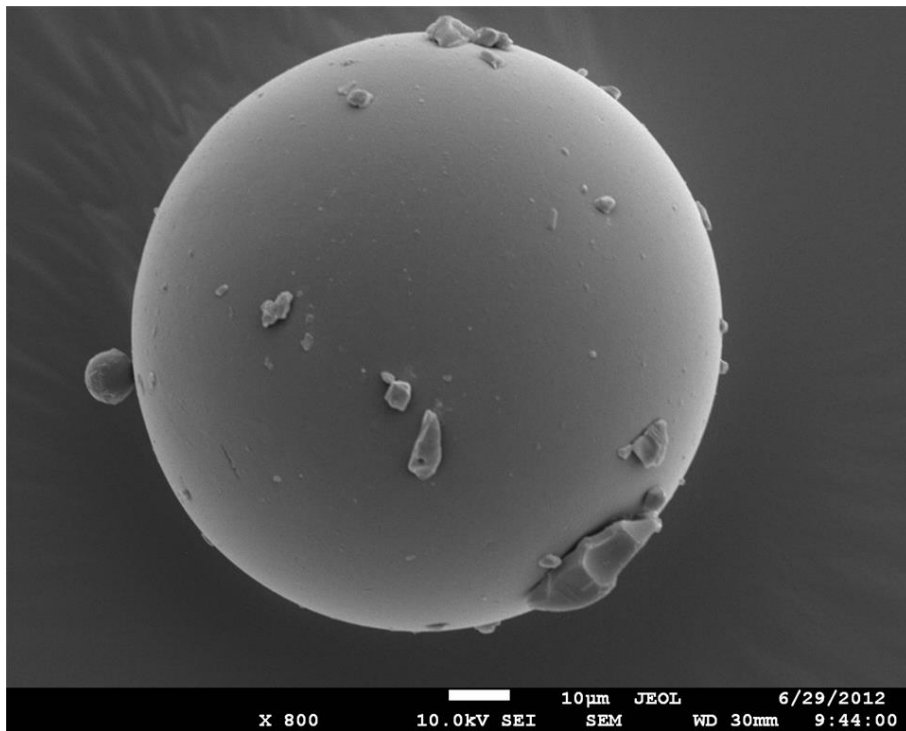
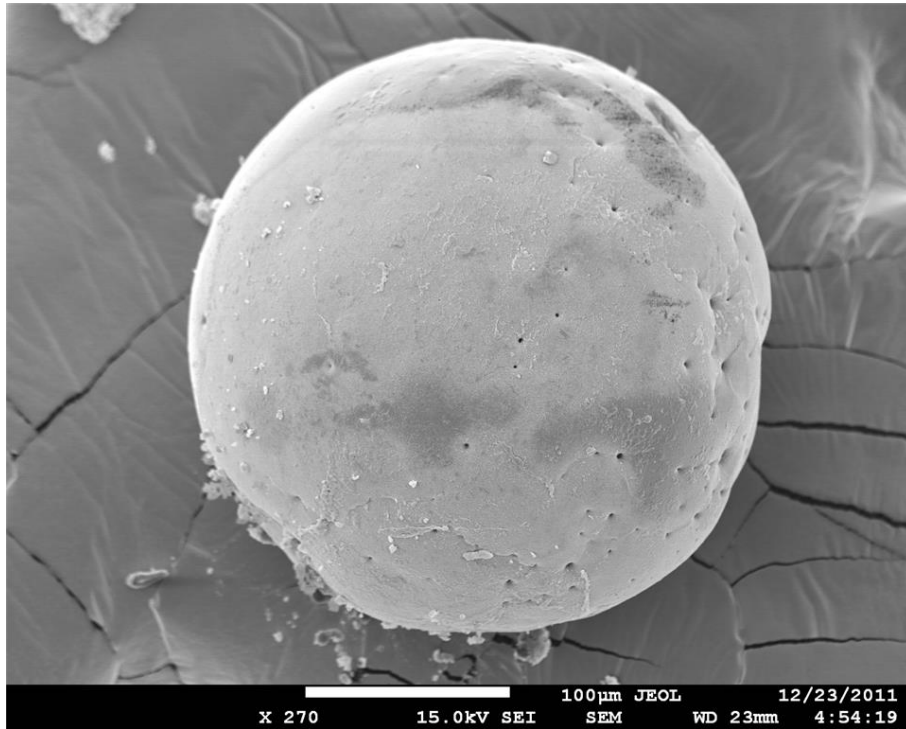


Figura 4.15. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. **(A)** AOSUSP10a; **(B)** AOSUSP10b.

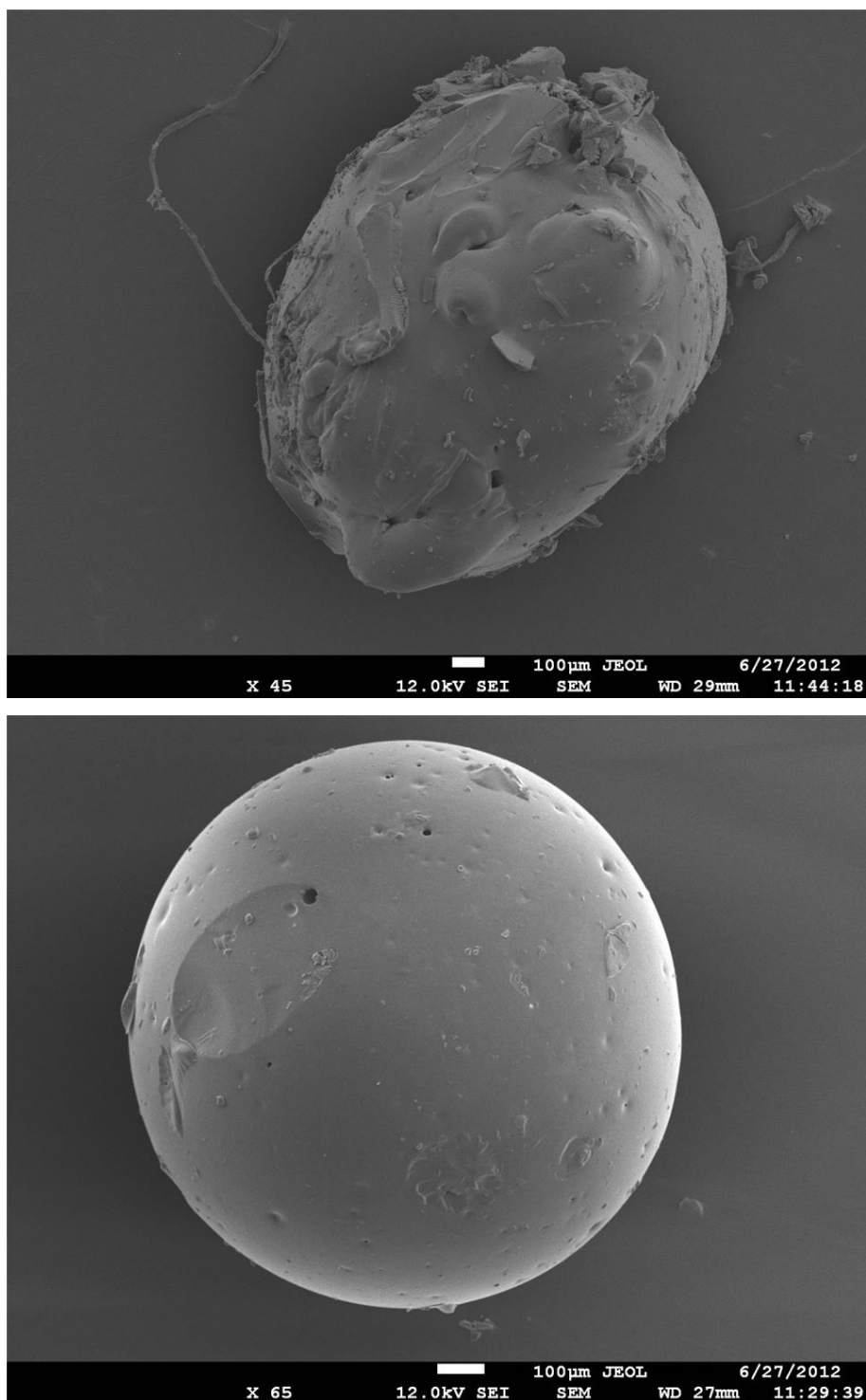


Figura 4.16. Microscopia eletrônica de varredura dos materiais poliméricos. **(A)** AOSUSP15a; **(B)** AOSUSP15c.

As Figuras 4.17 a 4.20 ilustram os perfis de magnetização da magnetita pura e de nanocompósitos de PPVi / Fe_3O_4 com teor de magnetita iguais a 8% p/p e 16% p/p. Observa-se que a resposta frente ao campo magnético é diretamente proporcional à fração de nanopartículas de Fe_3O_4 na amostra.

Comparativamente, micropartículas contendo 16% p/p de Fe_3O_4 exibem uma força magnética cerca de cinco vezes maior a observada para a amostra com 8% p/p de Fe_3O_4 dispersos na matriz termoplástica de PPVi, como mostra a Figura 4.19.

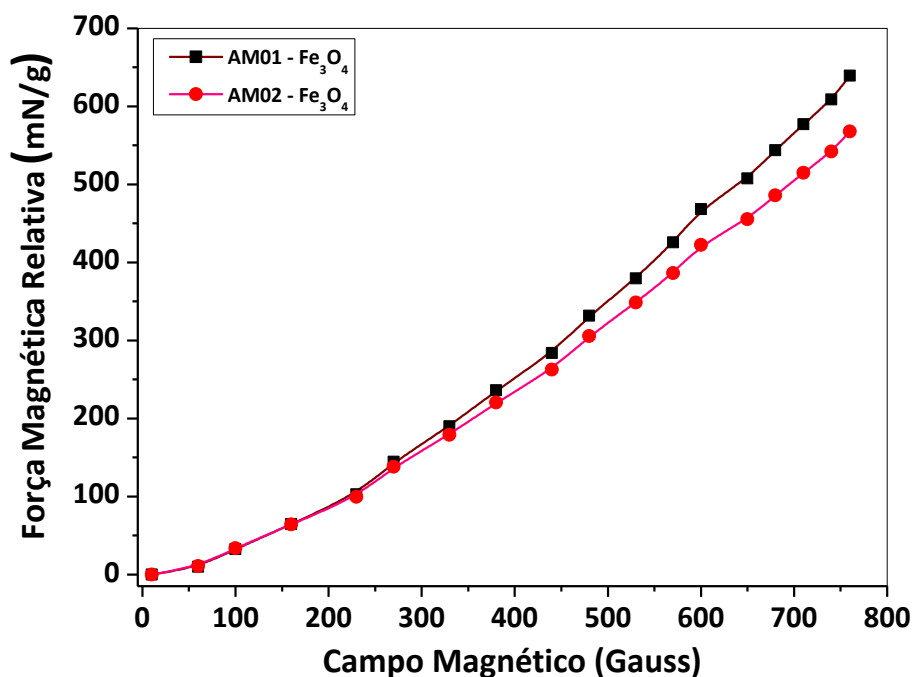


Figura 4.17. Força magnética relativa das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 .

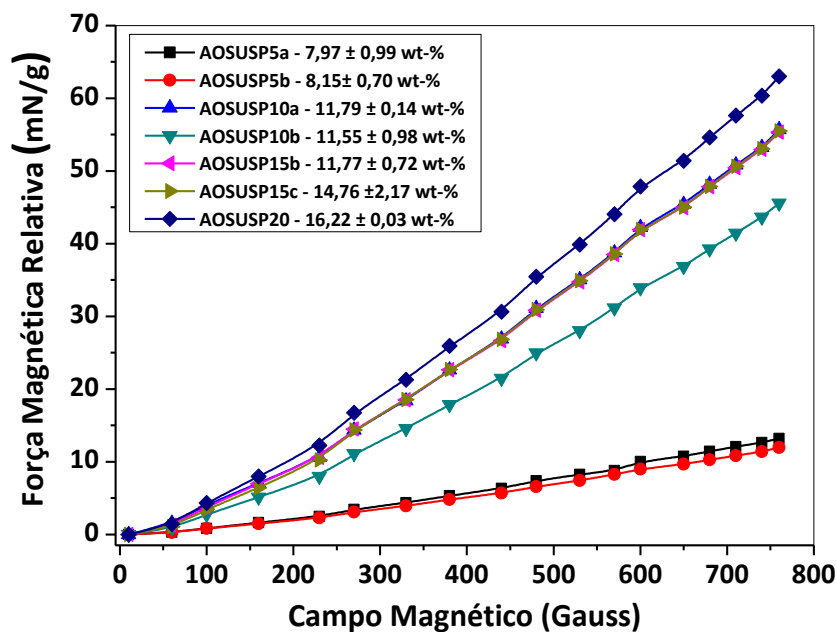


Figura 4.18. Comportamento magnético dos materiais poliméricos.

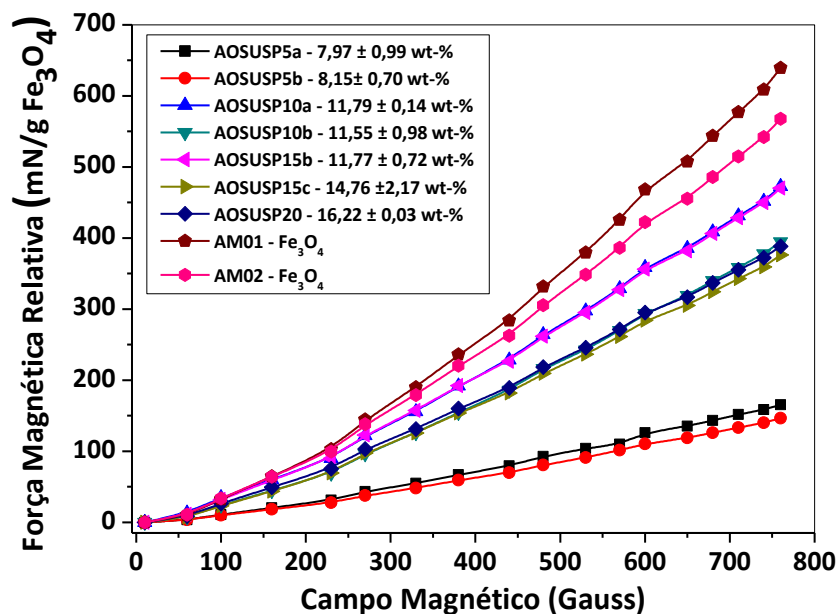


Figura 4.19. Força magnética relativa dos materiais poliméricos.

Comportamento similar é observado, quando a força magnética é corrigida pela quantidade de nanopartícula dispersa na matriz termoplástica de PVI, com resposta magnética proporcional à fração de nanopartículas, como mostrado na Figura 4.19.

A Figura 4.19 também mostra o comportamento magnético dos materiais poliméricos. Observa-se, a partir das curvas, que a magnetização é proporcional ao teor de magnetita dispersa na matriz polimérica (Figura 4.19A). O mesmo é observável quando os valores de magnetização são representados levando em conta a fração mássica (\mathfrak{S}_{NP}) de nanopartículas magnéticas, exibindo, assim, uma magnetização de saturação variando de 7 a 22 emu/g de magnetita, o que corresponde a uma fração mássica no intervalo $8 < \mathfrak{S}_{NP} < 16$ (Figura 4.19B).

No caso das amostras em questão, a estimativa de magnetização de remanência e as forças coercitivas foram próximas a zero. Além disto, não foram observadas histereses, o que é um indicativo que os compostos sintetizados têm comportamento superparamagnético.

Estes materiais poliméricos são extremamente atrativos do ponto de vista de aplicação em embolização intravascular, pois podem exibir ação dupla:

- i) Embolização devida a obstrução mecânica apropriada dos vasos sanguíneos que irrigam a área lesionada, graças a forma esférica e

morfologia controlada, o que favorece o empacotamento destas partículas;

- ii) Comportamento superparamagnético, que consiste em característica fundamental para promover com sucesso o tratamento por hipertermia do tecido lesionado, em virtude da elevação controlada de temperatura, quando submetidos a um campo magnético externo.

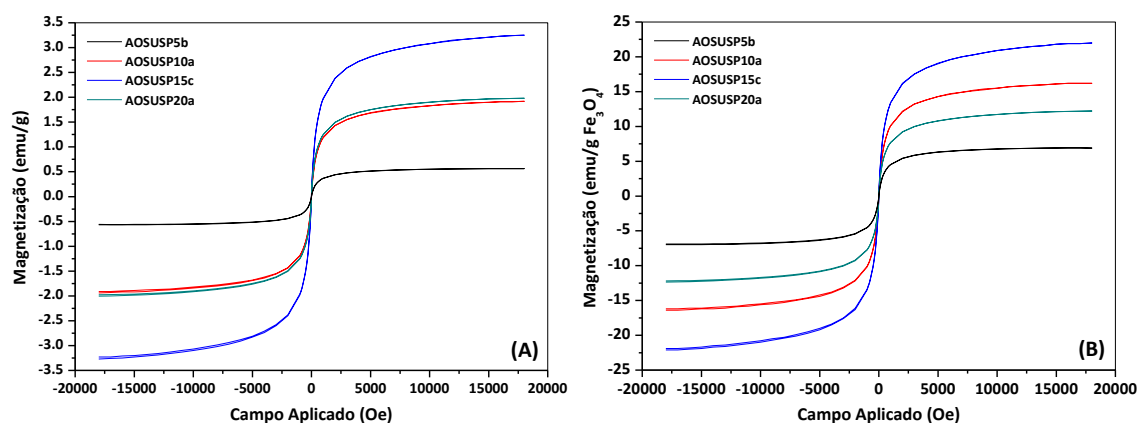


Figura 4.20. Curvas de magnetização dos nanocompósitos magnéticos. (A) comportamento magnético; (B) comportamento magnético relativo.

A espectroscopia Raman auxilia na identificação do tipo de nanopartícula presente na amostra uma vez que traz alguns modos vibracionais que são inativos no infravermelho como previsto nas regras de seleção da teoria de grupos.^{103, 159}

A Figuras 4.21 mostra o espectro Raman dos materiais poliméricos com diferentes concentrações de NPMM adquiridos em modos de excitação em 633 nm (laser He-Ne) e 785 nm (diodo). As variações espectrais são observadas em diferentes comprimentos de onda como resposta as diferentes concentrações de nanopartículas de Fe₃O₄ dispersas na matriz de PPVi, cuja diminuição de intensidade dos picos é observada à medida que a fração de NPMM aumenta (ver Apêndice 3).

Observando o recorte da Figura 4.21, verifica-se uma faixa entre 667 e 708 cm⁻¹ que traz informações a respeito do tipo de íons de ferro presentes na estrutura e, a partir da análise dos picos presentes, pode-se identificar as possíveis transformações em outros óxidos de ferro como a maguemita.

O pico correspondente a 667 cm^{-1} pode ser associado ao fónon A_{1g} na teoria de grupos. No caso do ombro situado em 708 cm^{-1} , o mesmo pode ser associado, pela teoria de grupos, ao fónon A_1 ativo, e que indica a presença de maguemita.

Esta observação auxilia na confirmação da ideia da interferência do iniciador da polimerização – peróxido de benzoíla – no sentido de provocar a transformação de parte da magnetita em maguemita.

Deste modo pode-se entender também a sobreposição das curvas na figura 4.21(A) para as amostras AOSUSP10a e AOSUSP20a a partir da tabela 4.6, uma vez que há um aumento na fração do iniciador na reação, e com isso, maior quantidade de maguemita pode ser formada e como a maguemita possui uma magnetização menor que a magnetita, há uma alteração no valor do sinal, tanto na magnetização quanto nos espectros de Raman mostrados na figura 4.21 a seguir .

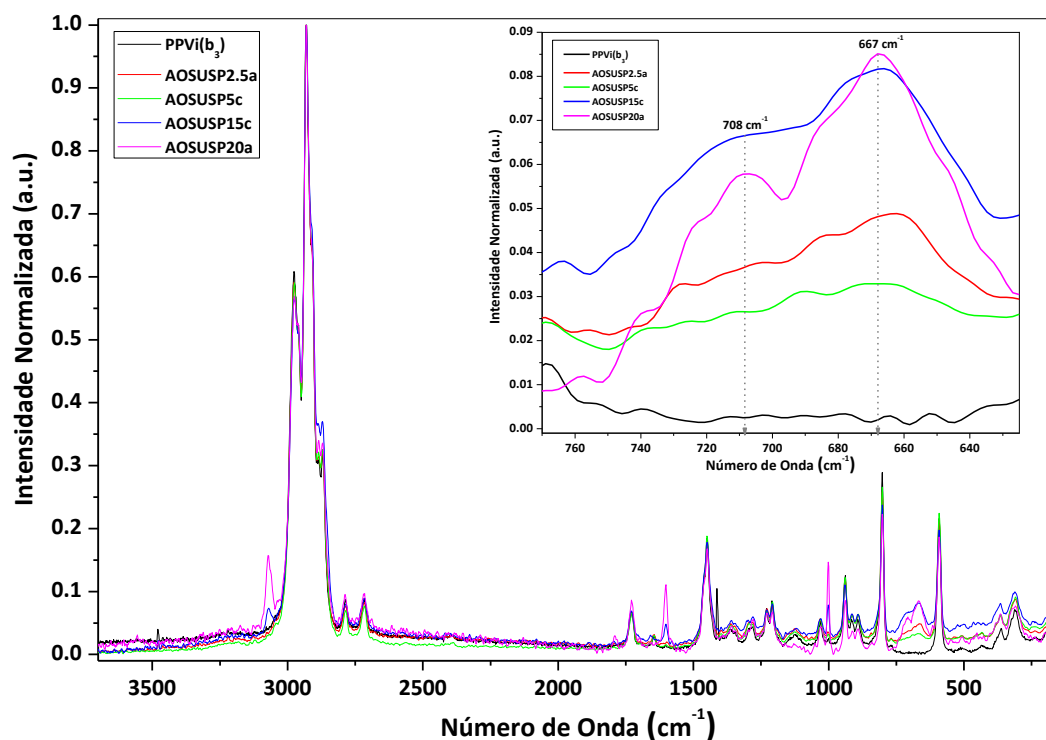


Figura 4.21. Espectro Raman dos Polímeros Sintetizados. (A) AOSUSP2,5a – $\mathfrak{I}_{NP} = 2,15\%$ p/p; (B) AOSUSP 5c – $\mathfrak{I}_{NP} = 7,97\%$ p/p; (C) AOSUSP15c – $\mathfrak{I}_{NP} = 14,76\%$ p/p; (D) AOSUSP20a – $\mathfrak{I}_{NP} = 16,22\%$ p/p

Espectros de FTIR dos materiais poliméricos, mostrados na Figura 4.22, apresentam vibrações de estiramento C–H (3015 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, 2970 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, 2946 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ e 2869 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), um pico por volta de 1737 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do grupo carbonila, modo vibracional de estiramento CH_3 em 1435 cm^{-1} , um pico de absorção em torno de 1216 cm^{-1} devido ao estiramento C–O do grupo carboxila. Observa-se também vibrações de estiramento dos grupos metila (CH_3) em 1147 cm^{-1} e do grupos metilenos (CH_2) em 1435 cm^{-1} .¹³⁸, 140, 160, 161

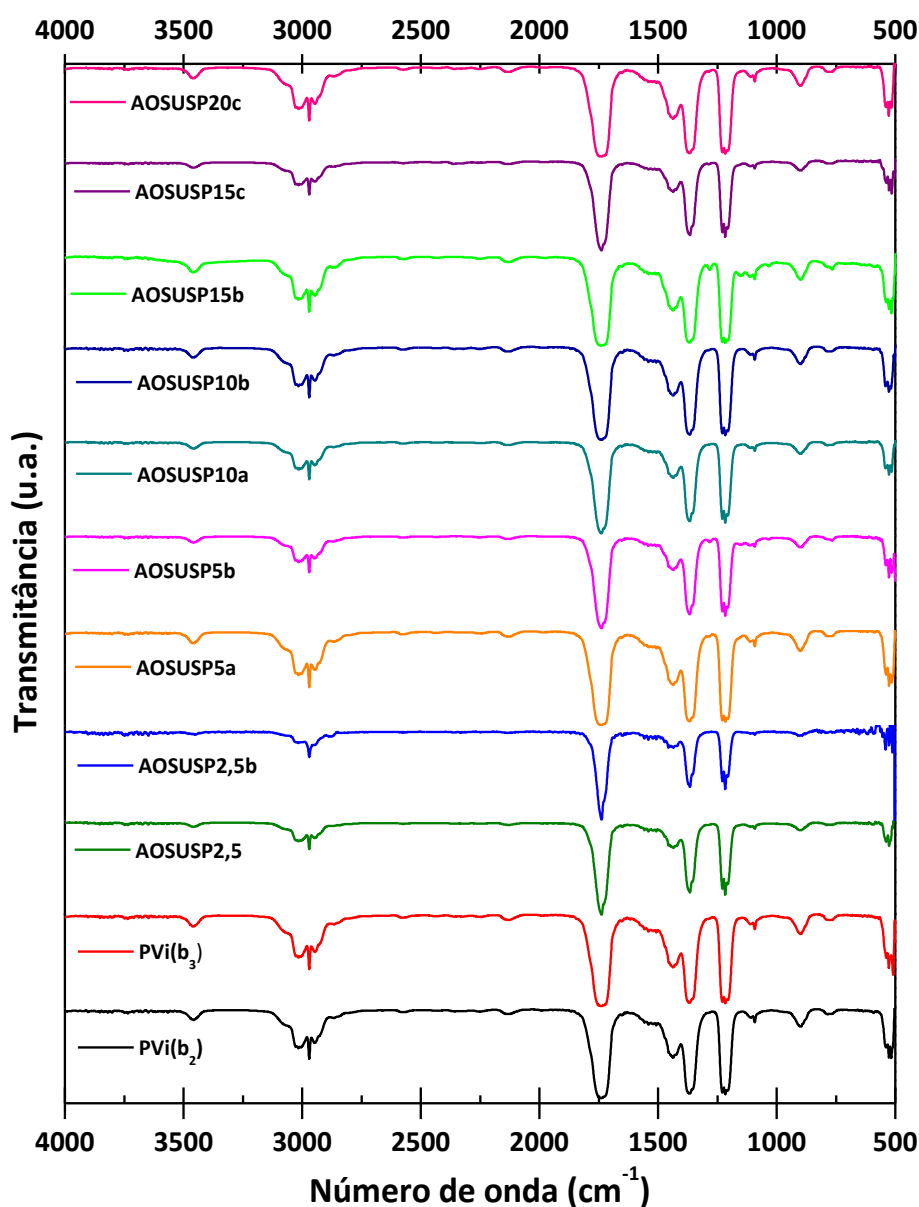


Figura 4.22. Espectroscopia FTIR dos materiais poliméricos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de materiais nanocompósitos poliméricos dotado de caráter magnético, apresentando morfologia controlada, visando aplicações biomédicas representa um grande desafio científico. Em particular para aplicações em emboloterapia, a síntese de micropartículas poliméricas com morfologia esférica é um requisito essencial para o êxito do procedimento cirúrgico.

Diferentes estudos experimentais foram realizados abordando os aspectos principais da síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4), homopolímeros de pivalato de vinila (PPVi) e nanocompósitos magnéticos a base de poli(pivalato de vinila) – PVi e magnetita.

Nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas com estrutura do tipo espinélio inversa e com propriedades superparamagnéticas, apresentando diâmetro médio de partícula em torno de 8 nm (determinado via análises de DRX e MET), após modificação química de suas superfícies com ácido oleico, foram homogeneamente dispersas em matrizes termoplásticas de PVi. Análises termogravimétricas mostraram que os nanocompósitos magnéticos apresentam teor de Fe_3O_4 na faixa de 8 wt-% a 16 wt-%.

Partículas poliméricas magnéticas esféricas com morfologia controlada foram obtidas com sucesso, exibindo boa estabilidade térmica. No que tange a controle morfológico das micropartículas de PVi, é necessário levar em consideração o efeito indesejável do iniciador radicalar BPO sobre a oxidação parcial das nanopartículas de Fe_3O_4 , o que em última instância conduz a formação de PVi com morfologia irregular, como consequência da carência de iniciador no meio de reação para promover a polimerização. Apesar deste aspecto negativo, micropartículas esféricas foram sintetizadas graças ao uso de excesso de iniciador.

Os tamanhos de cristalito determinados para os nanocompósitos magnéticos na faixa de 7,4 a 9,3 nm são bastantes similares ao valor determinado para a magnetita pura, o que sugere que as propriedades magnéticas das nanopartículas de Fe_3O_4 precursoras são preservadas, o que é

um forte indicativo de que as nanopartículas magnéticas foram apropriadamente dispersas na matriz termoplástica de PPVi.

O comportamento magnético, avaliado através de medidas de magnetização, mostrou que os materiais magnetopoliméricos apresentam excelente resposta magnética proporcional a fração de Fe_3O_4 dispersa na matriz termoplástica de PPVi.

O resultados obtidos são bastantes promissores, já que do ponto de vista da aplicação médica de embolização intravascular, o caráter superparamagnético, essencial para este procedimento médico, permanece presente nas micropartículas de poli(pivalato de vinila) / Fe_3O_4 .

No que tange a morfologia das micropartículas, o uso de agentes embolizantes com morfologia representa também uma característica essencial para o sucesso em procedimentos de embolização intravascular, pois a esfericidade e superfície lisa observadas nos materiais a base de PPVi e Fe_3O_4 podem ser responsáveis por uma maior capacidade de obstrução mecânica dos vasos sanguíneos, graças ao fácil empacotamento das micropartículas.

5.2. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Embora nanocompósitos magnéticos com características magnéticas e morfológicas apropriadas para uso em procedimentos biomédicos tenham sido sintetizadas com sucesso, estudos adicionais devem ser realizados como uma tentativa de entender os efeitos principais da interação entre iniciador organossolúvel e as nanopartículas magnéticas de magnetita sobre o mecanismo cinético da polimerização.

Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração diz respeito a incorporação de outras classes de nanopartículas magnéticas à matriz termoplástica de PPVi, como por exemplo, maguemita, e outras ferritas do tipo espinélio, $\xi\text{Fe}_2\text{O}_4$ (onde, $\xi = \text{Ni}, \text{Zn}$ ou Co). O uso de novos tipos de ferritas de ferro ou mistas aumenta o leque de opções de aplicação desta nova classe de materiais magnetopoliméricos.

O teste *in vitro* destes novos materiais também corresponderia a uma etapa crucial para verificação da eficácia, no que tange a capacidade de obstrução mecânica dos vasos sanguíneos e de elevação controlada de

temperatura pela ação de um campo magnético externo, promovendo assim, o efeito de hipertermia magnética. Outra possibilidade de aplicação para estes materiais seria a avaliação da possibilidade de uso como sensores para aplicação em diagnósticos médicos.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L. V., MULLER, R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
- [2] MAHMOUDI, M., SANT, S.; WANG, B., LAURENT, S., SEN, T. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (Spions): Development, Surface Modification and Applications in Chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63 n. 1-2, p. 24–46, 2011.
- [3] FIGUEROLA, A., DI CORATO, R., MANNA, L., PELLEGRINO, T. From Iron Oxide Nanoparticles Towards Advanced Iron-Based Inorganic Materials Designed for Biomedical Applications. **Pharmacological Research**, v. 62 n. 02, p. 126–143, 2010.
- [4] KARAAGAC, O., KOCKAR, H. Effect of Synthesis Parameters on the Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, n. 8, p. 2777-2781, 2012.
- [5] MAHDAVIAN, A. R. & MIRRAHIMI, M. A. Efficient Separation of Heavy Metal Cations by Anchoring Polyacrylic Acid on Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles through Surface Modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, n. 1-3, p. 264-271, 2010.
- [6] SHEN, Y. F., TANG, J., NIE, Z. H., WANG, Y. D., REN, Y. & ZUO, L. Preparation and Application of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Wastewater Purification. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 3, p. 312-319, 2009.
- [7] ZHANG, F., ZHU, Z., DONG, Z., CUI, Z., WANG, H., HU, W., ZHAO, P., WANG, P., WEI, S., LI, R. & MA, J. Magnetically Recoverable Facile Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Application in Remediation of Heavy Metals. **Microchemical Journal**, v. 98 n. 2, p. 328-333, 2011.
- [8] GAMARRA, L. F., BRITO, G. E. S., PONTUSCHKA, W. M., AMARO, E., PARMA, A. H. C. & GOYA, G. F. Biocompatible Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Used for Contrast Agents: A Structural and Magnetic Study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 289, p. 439-441, 2005.
- [9] KIM, B. H., LEE, N., KIM, H., AN, K., PARK, Y. I., CHOI, Y., SHIN, K., LEE, Y., KWON, S. G., NA, H. B., PARK, J., AHN, T., KIM, Y., MOON, W. K., CHOI, S. H. & HYEON, T. Large-Scale Synthesis of Uniform and Extremely Small-Sized Iron Oxide Nanoparticles for High-Resolution T₁ Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 32, p. 12624–12631, 2011.
- [10] TOGASHI, T., NAKA, T., ASAHINA, S., SATO, K., TAKAMI, S. & ADSCHIRI, T. Surfactant-Assisted One-Pot Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticle Clusters with Tunable Cluster Size and Magnetic Field Sensitivity. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 5, p. 1073 -1078, 2011.
- [11] WITTENBERG, N. J. & HAYNES, C. L. Using Nanoparticles to Push the Limits of Detection. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 1, n. 2, p. 237-254, 2009.
- [12] HERGT, R. & DUTZ, S. Magnetic Particle Hyperthermia—Biophysical Limitations of a Visionary Tumour Therapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 311, n. 1, p. 187-192, 2007.

- [13] SHARMA, R. & CHEN, C. J. Newer Nanoparticles in Hyperthermia Treatment and Thermometry. **J Nanopart Res** v. 11, n. 3, p. 671-689, 2009
- [14] VILLANUEVA, A., DE LA PRESA, P., ALONSO, J. M., RUEDA, T., MARTÍNEZ, A., CRESPO, P., MORALES, M. P., GONZALEZ-FERNANDEZ, M. A., VALDÉS, J. & RIVERO, G. Hyperthermia Hela Cell Treatment with Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 5, p. 1976–1981, 2010.
- [15] ALLEN, T. M., CULLIS, P. R. Drug Delivery Systems: Entering the Mainstream. **Science** v. 303, n. 5665, p. 1818-1822, 2004.
- [16] HU, A., YEE, G. T. & LIN, W. Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 36, p. 12486–12487, 2005.
- [17] SOUZA, W. F., PEREIRA, M. C. & OLIVEIRA, L. C. A. Amphiphilic Catalysts Based on Onion-Like Carbon over Magnetic Iron Oxide for Petrochemical Industry Use. **Fuel** v. 96, p. 604–607, 2012.
- [18] DHAKSHINAMOORTHY, A., NAVALON, S., ALVARO, M. & GARCIA, H. Metal Nanoparticles as Heterogeneous Fenton Catalysts. **ChemSusChem**, v. 5, n. 1, p. 46-64, 2012.
- [19] WANG, Y. & DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis. Conversion of Alcohols over Iron Oxide and Iron Carbide Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1-2, p. 277-285, 1999.
- [20] MOODLEY, P., SCHEIJEN, F. J. E., NIEMANTSVERDIET, J. W. & THÜNE, P. C. Iron Oxide Nanoparticles on Flat Oxidic Surfaces—Introducing a New Model Catalyst for Fischer–Tropsch Catalysis. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1-2, p. 142-148, 2010.
- [21] GOODE, J. A. & MATSON, M. B. Embolisation of Cancer: What Is the Evidence? **Cancer Imaging**, v. 4, n. 2, p. 133-141, 2004.
- [22] LOOKSTEIN, R. A. & GULLER, J. Embolization of Complex Vascular Lesions. **The Mount Sinai Journal of Medicine**, v. 71, n. 1, p. 17-28, 2004.
- [23] TAM, K. Y., LEUNG, K. C. & WANG, Y. J. Chemoembolization Agents for Cancer Treatment. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 1-2, p. 1, 2011.
- [24] DERDEYN, C. P., GRAVES, V. B., SALAMAT, M. S. & RAPPE, A. Collagen-Coated Acrylic Microspheres for Embolotherapy: In Vivo and in Vitro Characteristics. **American Journal of Neuroradiology**, v. 18, p. 647-653, 1997.
- [25] CHEN, X., LV, H., YE, M., WANG, S., NI, E., ZENG, F., CAO, C., LUO, F. & YAN, J. Novel Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Tumor Embolization Application: Preparation, Characterization and Double Targeting. **International Journal of Pharmaceutics** v. 426, p. 248– 255, 2012.
- [26] BAER, D. R., BURROWS, P. E., EL-AZAB, A. A. . Enhancing Coating Functionality Using Nanoscience and Nanotechnology. **Progress in Organic Coatings**, v. 47 n. 3-4, p. 342–356, 2003.
- [27] WOODING, A., KILNER, M., LAMBRICK, D.B. Studies of the Double Surfactant Layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 144, n. 1, p. 236-242, 1991.

- [28] MAJEWSKI, P., THIERRY, B. Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, n. 3-4, p. 203-215, 2007.
- [29] ABDALLA, M. A., JAAFAR, M. H., AL-OTHMAN, Z. A., ALFADUL, S. M. & KHAN, M. A. New Route for Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry** v. 4, n. 2, p. 235-237, 2011.
- [30] LASSALLE, V. L., ZYSLER, R. D. & FERREIRA, M. L. Novel and Facile Synthesis of Magnetic Composites by a Modified Co-Precipitation Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 624–634, 2011.
- [31] DAOU, T. J., POURROY, G., BÉGIN-COLIN, S., GRENÈCHE, J. M., ULHAQ-BOUILLET, C., LEGARE, P., BERNHARDT, P., LEUVREY, C. & ROGEZ, G. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4399–4404, 2006
- [32] YANG, X., JIANG, W., LIU, L., CHEN, B., WU, S., SUN, D. & LI, F. One-Step Hydrothermal Synthesis of Highly Water-Soluble Secondary Structural Fe₃O₄ Nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 14, p. 2249-2257, 2012.
- [33] ABU-MUCH, R., GEDANKEN, A.;. Sonochemical Synthesis under a Magnetic Field: Structuring Magnetite Nanoparticles and the Destabilization of a Colloidal Magnetic Aqueous Solution under a Magnetic Field. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 1, p. 35-42, 2008.
- [34] SHAFI, K. V. P. M., WIZEL, S., PROZOROV, T. & GEDANKEN, A. The Use of Ultrasound Radiation for the Preparation of Magnetic Fluids. **Thin Solid Films** v. 318, n. 1-2, p. 38-41, 1998.
- [35] LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHE, C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259-342, 1988.
- [36] RAJA, K., VERMA, S., KARMAKAR, S., KAR, S., DAS, S. J. & BARTWAL, K. S. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanocrystals. **Crystal Research and Technology**, v. 46, n. 5, p. 497-500, 2011
- [37] SALADO, J., INSAUSTI, M., DE MURO, I. G., LEZAMA, L. & ROJO, T. Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles with Controlled Sizes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 47-51, p. 5207-5209, 2008.
- [38] CHENG, Z., CHU, X., ZHONG, H., YIN, J., ZHANG, Y. & XU, J. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoflowers by a Simple and Novel Solvothermal Process. **Materials Letters**, v. 76, p. 90-92, 2012.
- [39] JEAN, M., NACHBAUR, V. & LE BRETON, J. M. Synthesis and Characterization of Magnetite Powders Obtained by the Solvothermal Method: Influence of the Fe³⁺ Concentration. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513 p. 425-429, 2012.
- [40] COSTO, R., BELLO, V., ROBIC, C., PORT, M., MARCO, J. F., MORALES, M. P. & VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. Ultrasmall Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: Improving the Colloidal and Magnetic Properties. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 178-185, 2012.
- [41] BANERJEE, S., JOHN, V. T., MCPHERSON, G. L., O'CONNOR, C. J., BUISSON, Y. S. L., AKKARA, J. A. & KAP, D. L. Polymer Microsphere and Polymer Ferrite Nanocomposite Preparation by Precipitation from Water-in-Oil Microemulsions. **Colloid and Polymer Science**, v. 275, n. 10, p. 930-937, 1997.

- [42] FERREIRA, G. R., SEGURA, T., JÚNIOR., F. G. S., UMPIERRE, A. P. & MACHADO, F. Synthesis of Poly(Vinyl Acetate)-Based Magnetic Polymer Microparticles. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 12, p. 2050-2069, 2012.
- [43] FERREIRA, G. R., UMPIERRE, A. P. & MACHADO, F. Synthesis of Tailored Core-Shell Magnetic Microparticles for Intravascular Embolization. In: (Ed.). **Supplemental Proceedings: Materials Processing and Interfaces, Volume 1 (Ed Tms)**,: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p.345-352.
- [44] NEVES, J. S., DE SOUZA JR., F. G., SUAREZ, P. A. Z., UMPIERRE, A. P. & MACHADO, F. In Situ Production of Polystyrene Magnetic Nanocomposites through a Batch Suspension Polymerization Process. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 12, p. 1107-1118, 2011.
- [45] MA, Z., LIU, H. Synthesis and Surface Modification of Magnetic Particles for Application in Biotechnology and Biomedicine **China Particuology**, v. 05, n. 1-2, p. 1–10, 2007.
- [46] MACKAY, M. E. E. A. General Strategies for Nanoparticle Dispersion. **Science**, v. 311, n. 5768, p. 1740-1743, 2006.
- [47] COTTON, F. A., WILKINSON, G. & GAUS, P. L. **Basic Inorganic Chemistry**. 3rd. Wiley, 1995.
- [48] GUIMARÃES, A. P. **Introdução Ao Nanomagnetismo**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.
- [49] HALLIDAY, D., WALKER, J. **Fundamentos Da Física**. 8^a. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- [50] SCHOLTEN, P. C. Which Si? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149 1995.
- [51] SWARTZENDRUBER, L. J. Properties, Units and Constants in Magnetism. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 100 p. 573-575, 1991.
- [52] BEVERIDGE, J. S., STEPHENS, J. R. & WILLIAMS, M. E. The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 251-273, 2011.
- [53] HUHEEY, J. E., KEITER, E. A. & KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity**. 4th. Harper Collins College Publisher, 1993.
- [54] AKBARZADEH, A., SAMIEI, M., DAVARAN, S. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, 2012.
- [55] CULLIT, B. D. & GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [56] CALLISTER, J. W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5th. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [57] CHAMBERS, C. & HOLLIDAY, A. K. **Modern Inorganic Chemistry - an Intermediate Text**. The Butterworth Group, 1975.
- [58] GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008
- [59] GUPTA, A. K., GUPTA, M. Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. **Biomaterials**, v. 26 p. 3995–4021, 2005.
- [60] LIU, B., XIE, W., WANG, D., HUANG, W., YU, M., YAO, A. Preparation and Characterization of Magnetic Luminescent Nanocomposite Particles. **Materials Letters**, v. 62 p. 3014–3017, 2008.

- [61] SATO, T., IJIMA, T., SEKIN, M. , INAGAKI, N. . Magnetic Properties of Ultrafine Ferrite Particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 65, p. 252, 1987.
- [62] THOSTENSON, E. T., LI, C., CHOU, T-S. Nanocomposites in Context. **Composites Science and Technology**, v. 65 p. 491–516, 2005.
- [63] ROSEI, F. Nanostructured Surfaces: Challenges and Frontiers in Nanotechnology. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 17, p. S1373–S1436, 2004.
- [64] CRISSAFIS, K. & BIKIARIS, D. Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part I: An Overview on Thermal Decomposition of Addition Polymers. **Thermochimica Acta**, v. 523, n. 1-2, p. 1-24, 2011.
- [65] LESLIE-PELECKY, D. L. & RIEKE, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1770–1783, 1996.
- [66] AKBARZADEH, A., SAMIEI, M., DAVARAN, S. Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 144, 2012.
- [67] RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas Da Matéria: Um Primeiro Contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 03, p. 299-305, 2000.
- [68] CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2nd. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [69] QIU, X.-P. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 18, n. 6, 2000.
- [70] BELIKOV, V. G., KUREGYAN, A. G. & ISMAILOVA, G. K. Standardization of Magnetite. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v. 36, n. 6, p. 333-336, 2002.
- [71] BHARDE, A., RAUTARAY, D., BANSAL, V., AHMAD, A., SARKAR, I., YUSUF, S. M., SANYAL, M. & SASTRY, M. Extracellular Biosynthesis of Magnetite Using Fungi. **Small**, v. 2, n. 1, p. 135-141, 2006.
- [72] SWADDLE, T. W. **Inorganic Chemistry - an Industrial and Environmental Perspective**. Elsevier Science & Technology Books, 1997.
- [73] HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry**. Elsevier Inc., 2008.
- [74] NETO, W. S., JENSEN, A. T., FERREIRA, G. R., VALADARES, L. F., GAMBETTA, R., GONÇALVES, S. B., MACHADO, F. A Survey on Synthesis Processes of Structured Materials for Biomedical Applications: Iron-Based Magnetic Nanoparticles, Polymeric Materials and Polymerization Processes. **Current Pharmaceutical Design** v. 21, p. 5336-5358, 2015.
- [75] BELOV, K. P. Electronic Processes in Magnetite (or, "Enigmas of Magnetite"). **Physics - Uspekhi**, v. 36 n. 5, p. 380-391, 1993.
- [76] GRIBANOV, N. M., BIBIK, E.E., BUZUNOV, O.V., NAUMOV, V.N. Physico-Chemical Regularities of Obtaining Highly Dispersed Magnetite by the Method of Chemical Condensation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, p. 7-10, 1990.
- [77] SOARES, P. I. P., ALVES, A. M.R., PEREIRA, L. C.J., COUTINHO, J. T., FERREIRA, I. M.M., NOVO, C.M.M., BORGES, J.P.M.R. . Effects of Surfactants on the Magnetic Properties of Iron Oxide Colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419 p. 46–51, 2014.

- [78] LOURENCO, C., TEIXEIRA, M., SIMÕES, S., GASPAR, R. Steric Stabilization of Nanoparticles: Size and Surface Properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 138 p. 1-12, 1996.
- [79] LESNIKOVICH, A. E., SHUNKEVICH, T. M., NAUMENKO, V. N., VOROBYOVA, S. A., BAYKOV, M. W. Dispersity of Magnetite in Magnetic Liquids and the Interaction with a Surfactant. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, p. 14-16, 1990.
- [80] KHALAFALLA, S. E., REIMERS, G. W. Preparation of Dilution-Stable Aqueous Magnetic Fluids. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 16, n. 2, p. 178-183, 1980.
- [81] ALIAKBARI A., S. M., MIRZAEI, S., HODA, H. Influence of Different Synthesis Conditions on Properties of Oleic Acid-Coated-Fe₃O₄ Nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 33, n. 1, p. 100-106, 2015.
- [82] REZAYAN, A. H., MOUSAVI, M., KHEIRJOU, S., AMOABEDINY, G., ARDESTANI, M. S., MOHAMMADNEJAD, J. Monodisperse Magnetite(Fe₃O₄) Nanoparticles Modified with Water Soluble Polymers for the Diagnosis of Breast Cancer by Mri Method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 420, p. 210–217, 2016.
- [83] MUTHUKUMARAN, T., PHILIP, J. Effect of Phosphate and Oleic Acid Capping on Structure, Magnetic Properties and Thermal Stability of Iron Oxide Nanoparticles **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 959-968, 2016.
- [84] SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. 2nd. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000. 210.
- [85] GNANAPRAKASH, G., PHILIP, J., JAYAKUMAR, T. & RAJ, B. Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 28, p. 7978-7986, 2007.
- [86] PETCHAROEN, K. & SIRIVAT, A. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles Via the Chemical Co-Precipitation Method. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, n. 5, p. 421-427, 2012
- [87] GNANAPRAKASH, G., MAHADEVAN, S., JAYAKUMAR, T., KALYANASUNDARAM, P., PHILIP, J., RAJ, B. Effect of Initial Ph and Temperature of Iron Salt Solutions on Formation of Magnetite Nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103 p. 168–175, 2007.
- [88] FORGE, D., ROCH, A., LAURENT, S., TELLEZ, H., GOSSUIN, Y., RENAUX, F., ELST, L. V., MULLER, R. N. . Optimization of the Synthesis of Superparamagnetic Contrast Agents by the Design of Experiments Method. **The journal of physical chemistry. C**, v. 112, n. 49, p. 19178-19185, 2008.
- [89] ROTH, H.-C., SCHWAMINGER, S. P., SCHINDLER, M., WAGNER, F. E. , BERENSMEIER, S. Influencing Factors in the Co-Precipitation Process of Superparamagnetic Iron Oxide Nano Particles: A Model Based Study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p. 81-89, 2015.
- [90] ABU-MUCH, R. & GEDANKEN, A. Sonochemical Synthesis under a Magnetic Field: Structuring Magnetite Nanoparticles and the Destabilization of a Colloidal Magnetic Aqueous Solution under a Magnetic Field. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 1, p. 35-42, 2008.
- [91] PADILHA, A. F. **Materiais De Engenharia - Microestrutura E Propriedades**. Hemus S.A., 2000

- [92] ZARBIN, A. J. G. Química De (Nano)Materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [93] LIU, Y. D., HONG, C. H., CHOI, H. J. Polymeric Colloidal Magnetic Composite Microspheres and Their Magneto-Responsive Characteristics. **Macromolecular Research**, v. 20, n. 12, p. 1211-1218, 2012.
- [94] BRAGA, T. P., VASCONCELOS, I. F., SASAKI, J. M., FABRIS, J. D., DE OLIVEIRA D.Q.L. & VALENTINI, A. Magnetic Composites Based on Hybrid Spheres of Aluminum Oxide and Superparamagnetic Nanoparticles of Iron Oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322 p. 633–637, 2010.
- [95] GRANCE, E. G. O., DE SOUZA JR., F. G., VARELA, A., PEREIRA, E. D., OLIVEIRA, G. E. & RODRIGUES, C. H. M. New Petroleum Absorbers Based on Lignin-Cnsl-Formol Magnetic Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E305-E312, 2012.
- [96] FURUSAWA, K., NAGASHIMA, K., ANZAI, C. Synthetic Process to Control the Total Size and Component Distribution of Multilayer Magnetic Composite Particles. **Colloid and Polymer Science**, v. 272, p. 1104-1110, 1994.
- [97] SAUZEDDE, F., ELAISSARI, A., PICHOT, C. Hydrophilic Magnetic Polymer Latexes. 1. Adsorption of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles onto Various Cationic Latexes. **Colloid Polym Sci**, v. 277, p. 846-855, 1999.
- [98] SAUZEDDE, F., ELAISSARI, A. & PICHOT, C. Hydrophilic Magnetic Polymer Latexes. 2. Encapsulation of Adsorbed Iron Oxide Nanoparticles. **Colloid and Polymer Science**, v. 277, n. 11, p. 1041-1050, 1999.
- [99] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry**. 6th. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 416.
- [100] RAMAN, A., KUBAN, B., RAZVAN, A. The Application of Infrared Spectroscopy to the Study of Atmospheric Rust Systems-- I. Standard Spectra and Illustrative Applications to Identify Rust Phases in Natural Atmospheric Corrosion Products. **Corrosion Science** v. 32, n. 12, p. 1295-1306, 1991.
- [101] SLAVOV, L., ABRASHEV, M.V., MERODIISKA, T., GELEV, CH., VANDENBERGHE, R.E., MARKOVA-DENEVA, I., NEDKOV, I. Raman Spectroscopy Investigation of Magnetite Nanoparticles in Ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 1904–1911, 2010.
- [102] ZHANG, L., HE, R. & GU, H.-C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2611-2617, 2006.
- [103] DAS, S. & HENDRY, M. J. Application of Raman Spectroscopy to Identify Iron Minerals Commonly Found in Mine Wastes. **Chemical Geology**, v. 290, n. 3-4, p. 101-108, 2011.
- [104] DAS, R. S., AGRAWAL, Y.K. Raman Spectroscopy: Recent Advancements, Techniques and Applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57 p. 163– 176, 2011.
- [105] **Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications**. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 808.
- [106] EFREMOV, E. V., ARIESE, F., GOOIJER, C. Achievements in Resonance Raman Spectroscopy Review of a Technique with a Distinct Analytical Chemistry Potential. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, p. 119–134, 2008.

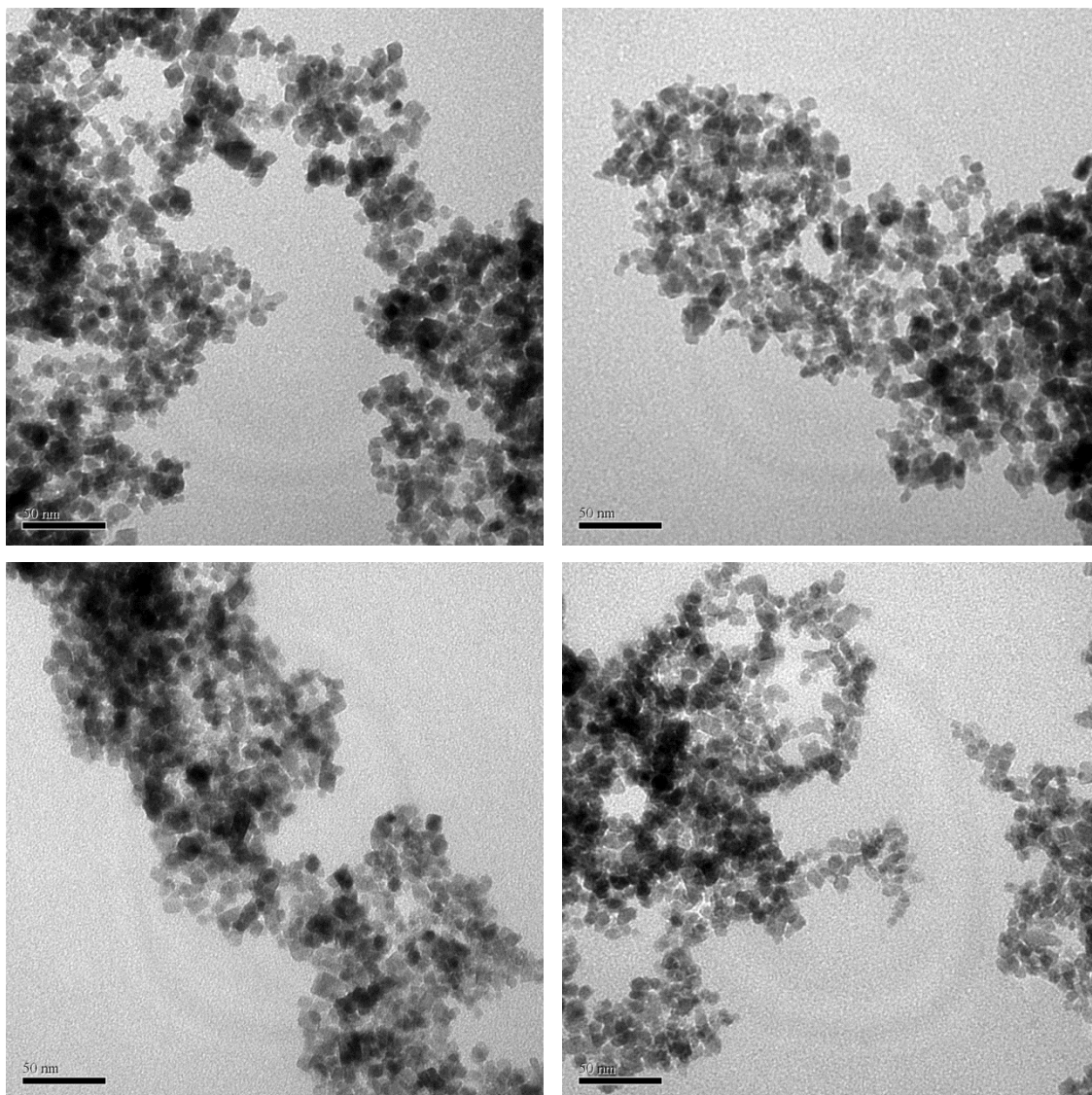
- [107] MORTIMER, R. G. **Physical Chemistry**. 3rd. Elsevier Academic Press, 2008.
- [108] GASPAROV, L. V., TANNER, D. B., ROMERO, D. B., BERGER, H., MARGARITONDO, G., FORRO, L. Infrared and Raman Studies of the Verwey Transition in Magnetite. **Physical Review B**, v. 62, n. 12 p. 7939-7944, 2000.
- [109] CHAMRITSKI, I., BURNS, G. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 4965-4968, 2005.
- [110] SHEBANOVA, O. N., LAZOR, P. Raman Spectroscopic Study of Magnetite (Fe₂O₄): A New Assignment for the Vibrational Spectrum. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174 p. 424–430, 2003.
- [111] RAMAN, R. K. S., GLEESON, B., YOUNG, D. J. Laser Raman Spectroscopy: A Technique for Rapid Characterisation of Oxide Scale Layers. **Materials Science and Technology**, v. 14 p. 373-376, 1998
- [112] COLDWELL, D. M., STOKES, K. R. & YAKES, F. Embolotherapy: Agents, Clinical Applications, and Techniques. **Radiographics**, v. 14, n. 3, p. 623-643, 1994.
- [113] SCHWANER, S. L., HAUG, S. B. & MATSUMOTO, A. H. Overview of Embolotherapy: Agents, Indications, Applications, and Nursing Management. **Perioperative Nursing Clinics**, v. 5, n. 2, p. 137-176, 2010.
- [114] OSUGA, K., MIKAMI, K., HIGASHIHARA, H., MAEDA, N., TSUBOYAMA, T., KUWABARA, M., ONISHI, H., HORI, M., KIM, T., TOMODA, K., MURAKAMI, T. & NAKAMURA, H. Principles and Techniques of Transcatheter Embolotherapy for Peripheral Vascular Lesions. **Radiation Medicine**, v. 24, n. 4, p. 309-314, 2006.
- [115] JORDAN, O., DOELKER, E. & RUFENACHT, D. A. Biomaterials Used in Injectable Implants (Liquid Embolics) for Percutaneous Filling of Vascular Spaces. **CardioVascular and Interventional Radiology**, v. 28, n. 5, p. 561-569, 2005.
- [116] ALVES, M.-H., JENSEN, B. E. B., SMITH, A. A. A. & ZELIKIN, A. N. Poly(Vinyl Alcohol) Physical Hydrogels: New Vista on a Long Serving Biomaterial. **Macromolecular Bioscience**, v. 11, p. 1293–1313, 2011.
- [117] DERDEYN, C. P., MORAN, C. J., CROSS, D. T., DIETRICH, H. H. & DACEY, R. G. J. Polyvinyl Alcohol Particle Size and Suspension Characteristics. **American Journal of Neuroradiology**, v. 16, p. 1335–1343, 1995.
- [118] GOLZARIAN, J., LANG, E., HOVSEPIAN, D., KRONCKE, T., LAMPMANN, L., LOHLE, P., PELAGE, J., SHLANSKY-GOLDBERG, R., VALENTI, D., VORWERK, D. & SPIES, J. Higher Rate of Partial Devascularization and Clinical Failure after Uterine Artery Embolization for Fibroids with Spherical Polyvinyl Alcohol. **CardioVascular and Interventional Radiology**, v. 29, n. 1, p. 1-3, 2006.
- [119] SARALIDZE, K., VAN HOOY-CORSTJENSA, C. S. J., KOOLE, L. H. & KNETSCH, M. L. W. New Acrylic Microspheres for Arterial Embolization: Combining Radiopacity for Precise Localization with Immobilized Thrombin to Trigger Local Blood Coagulation. **Biomaterials**, v. 28 p. 2457–2464, 2007.
- [120] SARALIDZE, K., KOOLE, L. H. & KNETSCH, M. L. W. Polymeric Microspheres for Medical Applications. **Materials**, v. 3, p. 3537-3564, 2010.

- [121] ALOMARI, A. & DUBOIS, J. Interventional Management of Vascular Malformations. **Techniques in Vascular and Interventional Radiology**, v. 14, n. 1, p. 22-23, 2011
- [122] PARK, H. S., DO, Y. S., PARK, K. B., KIM, D.-I., KIM, Y. W., KIM, M. J., SHIN, B. S. & CHOO, I. W. Ethanol Embolotherapy of Hand Arteriovenous Malformations. **Journal of Vascular Surgery**, v. 53, n. 3, p. 725-731, 2011.
- [123] BUCKMILLER, L. M., RICHTER, G. T. & SUEN, J. Y. Diagnosis and Management of Hemangiomas and Vascular Malformations of the Head and Neck. **Oral Diseases**, v. 16, p. 405–418, 2010.
- [124] LEGIEHN, G. M. & HERAN, M. K. S. Classification, Diagnosis, and Interventional Radiologic Management of Vascular Malformations. **Orthopedic Clinic of North America**, v. 37 p. 435-474, 2006.
- [125] DICKSON, D. P. E., WALTON, S. A., MANN, S., WONG, K. . Properties of Magnetoferritin: A Novel Biomagnetic Nanoparticle **NanoStructured Materials**, v. 9, p. 595-598, 1997.
- [126] ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2004. 839.
- [127] MACHADO, F., LIMA, E. L. & PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre Os Processos De Polimerização Em Suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.
- [128] LYOO, W. S., PARK, C. S., CHOI, K. H., KWAK, J. W., YOON, W. S. & NOH, S. K. Effect of Suspension Polymerization Conditions of Vinyl Pivalate on the Size and Its Distribution of Poly(Vinyl Pivalate) Microspheres. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 3, p. 475-487, 2005.
- [129] BROOKS, B. W. Suspension Polymerization Processes **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1737-1744, 2010.
- [130] PHILIPPOVA, O., BARABANOVA, A., MOLCHANOV, V. & KHOKHLOV, A. Magnetic Polymer Beads: Recent Trends and Developments in Synthetic Design and Applications. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 4, p. 542-559, 2011.
- [131] WANG, C., ZHANG, C., LI, Y., CHEN, Y. & TONG, Z. Facile Fabrication of Nanocomposite Microspheres with Polymer Cores and Magnetic Shells by Pickering Suspension Polymerization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 69, n. 10, p. 750–754, 2009.
- [132] BLANCO-ANDUJAR, C., TUNG, L. D. & THANH, N. T. K. Synthesis of Nanoparticles for Biomedical Applications. **Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)** v. 106, p. 553-568, 2010.
- [133] PERACCHIA, M. T., VAUTHIER, C., PASSIRANI, C., COUVREUR, P., LABARRE, D. Complement Consumption by Poly(Ethylene Glycol) in Different Conformations Chemically Coupled to Poly(Isobutyl 2-cyanoacrylate) Nanoparticles. **Life Sciences**, v. 61, n. 1, p. 749-761, 1997.
- [134] PU, H.-T., JIANG, F.-J. & YANG, Z.-L. Preparation and Properties of Soft Magnetic Particles Based on Fe₃O₄ and Hollow Polystyrene Microsphere Composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, n. 1, p. 10-14, 2006.
- [135] PICH, A., BHATTACHARYA, S., GHOSH, A. & ADLER, H. J. P. Composite Magnetic Particles: 2. Encapsulation of Iron Oxide by Surfactant-Free Emulsion Polymerization. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4596-4603, 2005.
- [136] HUANG, J., PEN, H., XU, Z. & YI, C. Magnetic Fe₃O₄/Poly(Styrene-Co-Acrylamide) Composite Nanoparticles Prepared by Microwave-Assisted

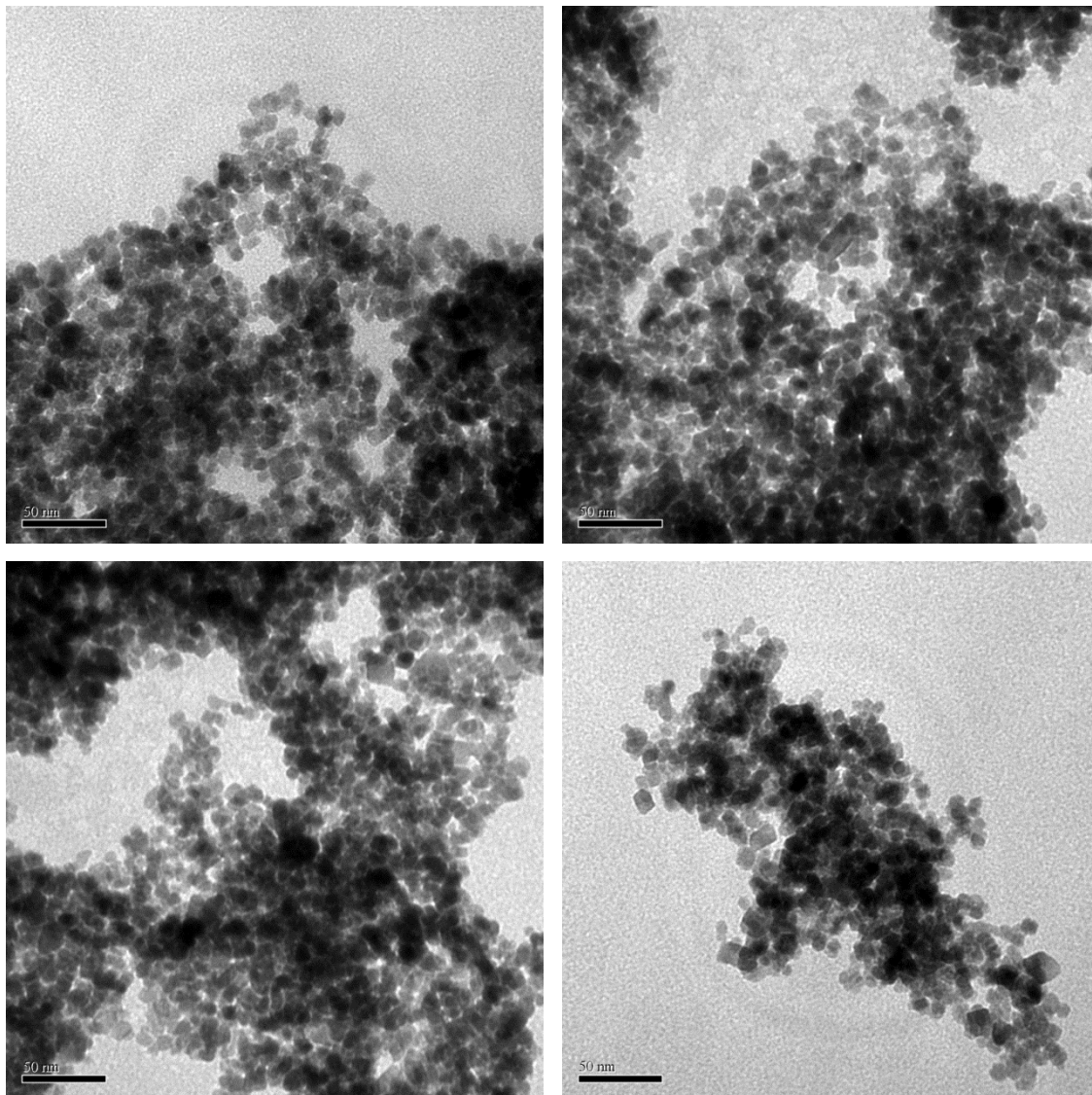
- Emulsion Polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 1, p. 332-339, 2008.
- [137] PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.
- [138] PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. & VYVYAN, J. A. **Introduction to Spectroscopy**. 4. Brooks Cole, 2008.
- [139] FIELD, L. D., STERNHELL, S. & KALMAN, J. R. **Organic Structures from Spectra** 4th. John Wiley and Sons, 2008.
- [140] SILVESTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. United States: John Wiley & Sons, 2005.
- [141] LAN, Q., LIU, C., YANG, F., LIU, S., XU, J. & SUN, D. Synthesis of Bilayer Oleic Acid-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Application in Ph-Responsive Pickering Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 1, p. 260-269, 2007.
- [142] LEE, D. H. & CONDRATE, R. A. Ftir Spectral Characterization of Thin Film Coatings of Oleic Acid on Glasses: I. Coatings on Glasses from Ethyl Alcohol. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 139-146, 1999.
- [143] MAITY, D. & AGRAWAL, D. C. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non-Aqueous Media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 46-55, 2007.
- [144] LEE, S. Y. & HARRIS, M. T. Surface Modification of Magnetic Nanoparticles Capped by Oleic Acids: Characterization and Colloidal Stability in Polar Solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, n. 2, p. 401-408, 2006.
- [145] RAMOS-GONZALEZ, R., GARCIA-CERDA, L. A. & QUEVEDO-LOPEZ, M. A. Study of the Surface Modification with Oleic Acid of Nanosized Hfo₂ Synthesized by the Polymerized Complex Derived Sol-Gel Method. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 16, p. 6034-6039, 2012.
- [146] WU, N., FU, L., SU, M., ASLAM, M., WONG, K. C. & DRAVID, V. P. Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 4, n. 2, p. 383-386, 2004.
- [147] LI, D., JIANG, D., CHEN, M., XIE, J., WU, Y., DANG, S. & ZHANG, J. An Easy Fabrication of Monodisperse Oleic Acid-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. **Materials Letters**, v. 64, n. 22, p. 2462-2246, 2010.
- [148] WANG, Y. M., CAO, X., LIU, G. H., HONG, R. Y., CHEN, Y. M., CHEN, X. F., LI, H. Z., XUE, B. & WEI, D. G. Synthesis of Fe₃O₄ Magnetic Fluid Used for Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 23, p. 2953-2959, 2011.
- [149] LIU, J. Scanning Transmission Electron Microscopy and Its Application to the Study of Nanoparticles and Nanoparticle Systems. **Journal of Electron Microscopy**, v. 54 n. 3, p. 251-278, 2005.
- [150] SCHÜTH, F., LU, A. & SALABAS, E. L. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- [151] KICHATOV, B. V., KORSHUNOV, A.M., SSOROVA, P. V. . Particle Size Distribution of the Product of Suspension Polymerization. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 37, p. 306-307, 2003.

- [152] CLAUDY, P., LÉTOFFÉ, J. M., CAMBERLAIN, Y. & PASCAULT, J. P. Glass Transition of Polystyrene Versus Molecular Weight. **Polymer Bulletin**, v. 9, n. 4-5, p. 208-215, 1983.
- [153] SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization**. New York: VCH, 1991.
- [154] SAI RAM, M. & PALANIAPPAN, S. Benzoyl Peroxide Oxidation Route to Polyaniline Salt and Its Use as Catalyst in the Esterification Reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 201, n. 1, p. 289-296, 2003.
- [155] CAMPELO, N. M., MACHADO, F.M. Reciclagem De Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Via Processo De Polimerização Em Massa-Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, p. 212-222, 2013.
- [156] CAMPELO, N. M., UMPIERRE, A. P. & MACHADO, F. Recycling of Styrene-Divinylbenzene Copolymer through Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. In: (Ed.). **Epd Congress 2012**: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p.395-400.
- [157] TSOURIS, C., TAVLARIDES, L. L. Breakage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions. **AIChE Journal**, v. 40, n. 3, p. 395-405, 1994.
- [158] WRIGHT, H. & RAMKRISHNA, D. Factors Affecting Coalescence Frequency of Droplets in a Liquid-Liquid Dispersion. **AIChE Journal**, v. 40, n. 5, p. 767-776, 1994.
- [159] CHAMRITSKI, I. & BURNS, G. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 11, p. 4965–4968, 2005.
- [160] BUCKLES, J. M., GARAY, J. C., KAUFMAN, D. J., LAYSON, A. R. & COLUMBIA, M. R. Specular-Reflectance Ir Spectroscopy of Polymethylmethacrylate Thin Films: An Experiment for the Undergraduate Instrumental Analysis Course. **Chem Educ**, v. 3, n. 3, p. 1-11, 1998.
- [161] RAMESH, S., LEEN, K. H., KUMUTHA, K. & AROF, A. K. Ftir Studies of Pvc/Pmma Blend Based Polymer Electrolytes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 4-5, p. 1237-1242, 2007.

APÊNDICE 1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4



APÊNDICE 2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4 com Superfície Modificada com Ácido Oleico



APÊNDICE 3 – Espectros Raman dos Materiais Poliméricos com Diferentes Concentrações de Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4

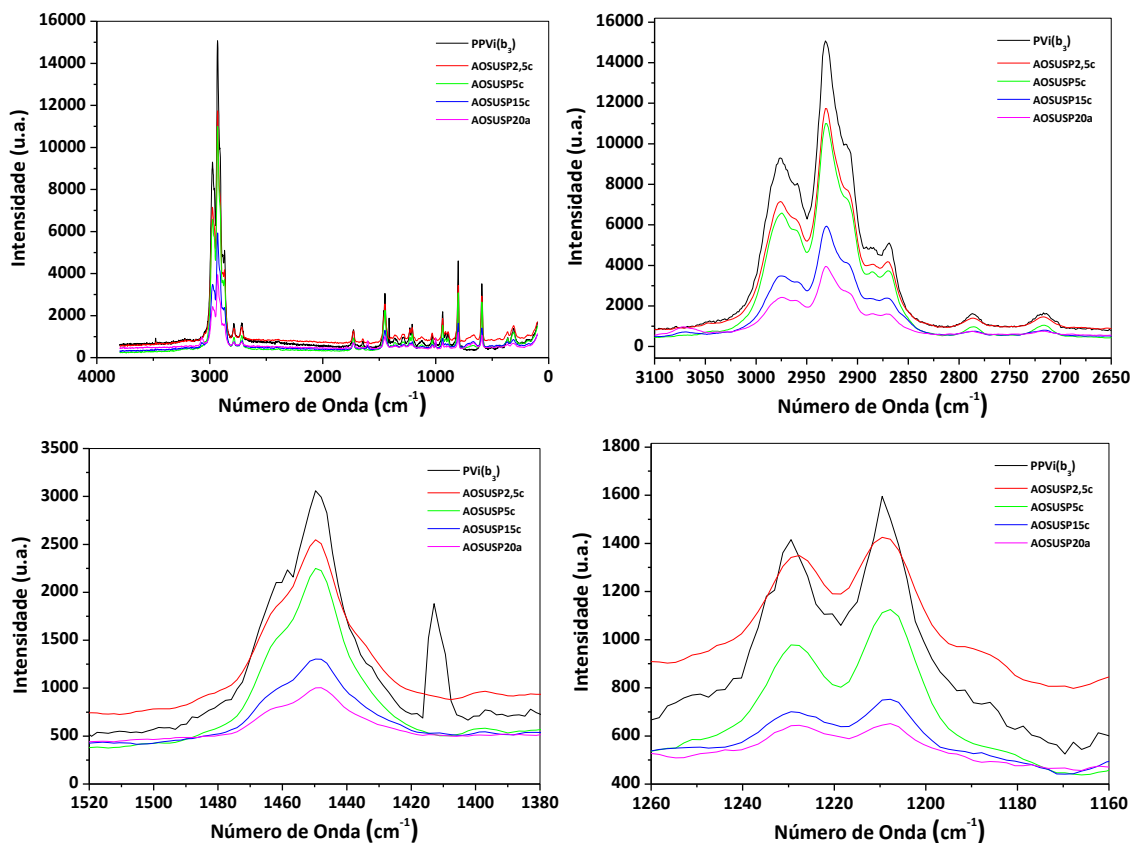


Figura A3.1. Espectroscopia Raman dos nanocompósitos poliméricos. Espectros coletados com modo de excitação em 633 nm (laser He-Ne).

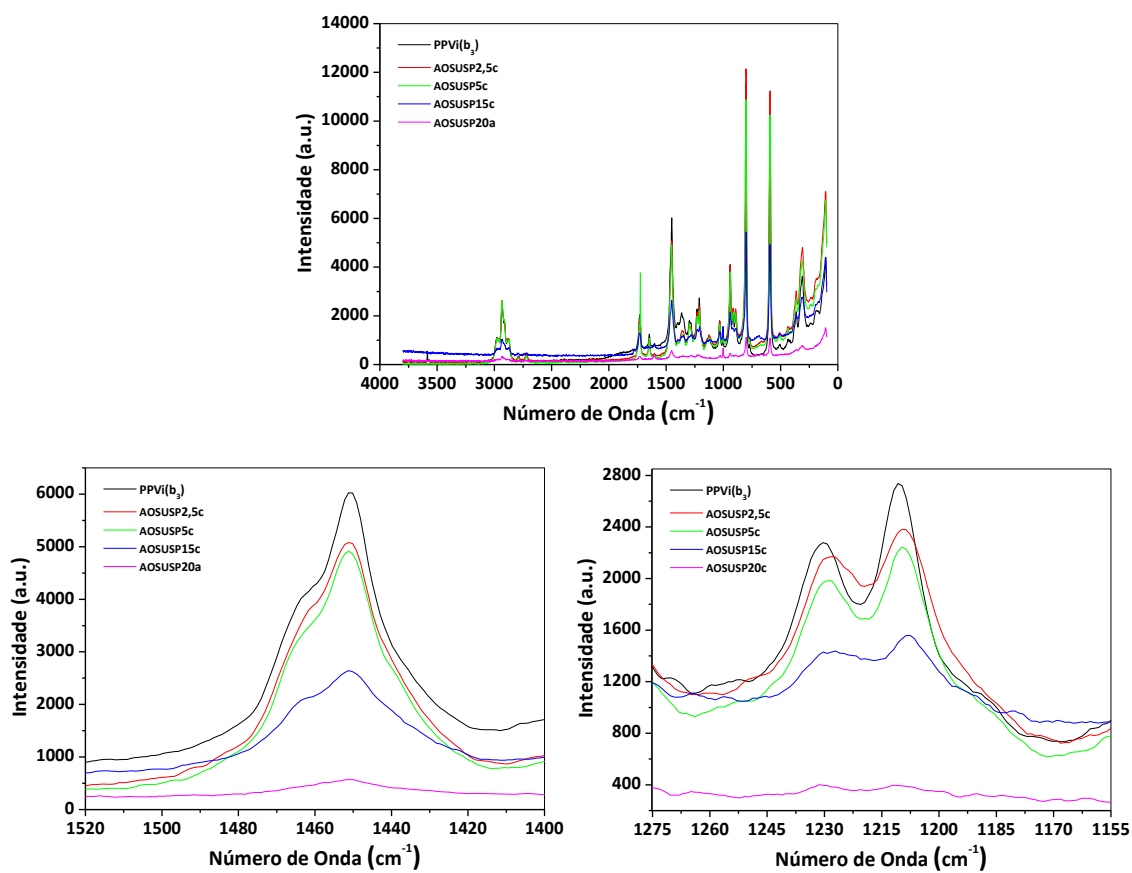


Figura A3.2. Espectroscopia Raman dos nanocompósitos poliméricos. Espectros coletados com modo de excitação em 785 nm (diodo).