

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

CAROLINA LOPES DA PAZ

**EFEITO DA DOPAGEM COM CÉRIO NAS PROPRIEDADES DE UMA
FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO**

**RIO DE JANEIRO
2023**

CAROLINA LOPES DA PAZ

EFEITO DA DOPAGEM COM CÉRIO NAS PROPRIEDADES DE UMA
FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Rio de Janeiro

2023

©2023

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e do orientador.

Paz, Carolina Lopes da.

EFEITO DA DOPAGEM COM CÉRIO NAS PROPRIEDADES DE UMA FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO / Carolina Lopes da Paz. – Rio de Janeiro, 2023.

55 f.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

1. Ferritas. 2. Método de sol-gel/combustão. 3. Magnetização de saturação. 4. Constante de anisotropia.. i. Biasi, Prof. Ronaldo Sergio de (orient.) ii. Efeito da dopagem com cério nas propriedades de uma ferrita mista de manganês e zinco.

CAROLINA LOPES DA PAZ

**EFEITO DA DOPAGEM COM CÉRIO NAS
PROPRIEDADES DE UMA FERRITA MISTA DE
MANGANÊS E ZINCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Prof. Ronaldo Sergio de Biasi.

Aprovada em 17 de novembro de 2023, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Ronaldo Sergio de Biasi** - Ph.D. do IME - Presidente



Prof. **André Ben-hur da Silva Figueiredo** - D.Sc. do IME



Prof. **Marcelo Henrique Prado da Silva** - D.Sc. do IME



Prof. **Leticia dos Santos Aguiar** - D.Sc. da UERJ

Rio de Janeiro
2023

Dedico este trabalho a Deus, que me reergueu nos momentos em que pensei não ter mais forças, e à minha mãe, Tânia Tibúrcio, que além de ter sido a melhor amiga que eu poderia ter, foi meu maior exemplo de determinação, amor e resiliência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Plauto Paz, que vem acompanhando toda minha trajetória com respeito, amor e atenção. Ao meu orientador Ronaldo Sergio de Biasi que me orientou com muita paciência, prontidão, sempre me ouvindo e incentivando. À minha avó materna, Iraídes Tibúrcio, por todas as orações, telefonemas e palavras otimistas. A todas as minhas tias e tios que sempre me acolheram com tanto amor. Aos amigos Pablo Ataíde, Mattheus Torquato e prima Sophia Rodrigues, que me auxiliaram com esta pesquisa e acreditaram em mim em todos os momentos. Ao professor e amigo Ubiratan Oliveira, que me possibilitou vivenciar essa oportunidade incrível, enviando uma das minhas cartas de recomendação para iniciar o mestrado no IME, à CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas ao longo do curso e a todos que contribuíram direta e indiretamente para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

Nas aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas, especialmente para o tratamento do câncer, é necessário usar a combinação correta de valores da magnetização de saturação e da constante de anisotropia. Neste trabalho, cinco ferritas mistas de manganês e zinco dopadas com diferentes concentrações de cério foram sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão com o objetivo de determinar a melhor concentração de cério para aplicações biomédicas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante e ressonância ferromagnética. Os resultados mostraram que as melhores características em termos de magnetização de saturação e constante de anisotropia foram as da amostra com 3% de cério.

Palavras-chave: Ferritas; Método de sol-gel/combustão; Magnetização de saturação; Constante de anisotropia.

ABSTRACT

In biomedical applications of magnetic nanoparticles, specially for cancer treatment, it is frequently necessary to use the right combination of saturation magnetization and magnetocrystalline values. In this work, five mixed manganese-zinc ferrites doped with different cerium concentrations were synthesized using the sol-gel/combustion method with the purpose of finding the best cerium concentration for biomedical applications. The samples were characterized by X-ray diffraction, electron transmission microscopy, vibrating sample magnetometry and ferromagnetic resonance. The results showed that the best characteristics in terms of saturation magnetization and anisotropy constant were those of the sample with a cerium concentration of 3%.

Keywords: Ferrites. Sol/gel combustion method. Saturation magnetization. Anisotropy constant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Célula unitária de ferrita cúbica com uma estrutura de espinélio. Sítio A – tetraédrico e sítio B – octaédrico.	18
Figura 2 – Comportamento de uma substância diamagnética na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.	20
Figura 3 – Comportamento de uma substância paramagnética na ausência, presença e retirada de um campo magnético externo.	21
Figura 4 – Comportamento de um material ferromagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.	22
Figura 5 – Comportamento de um material antiferromagnético na ausência, presença e retirada de um campo magnético externo paralelo à direção de alinhamento dos spins (os círculos representam domínios).	22
Figura 6 – Comportamento de um material ferrimagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo (os círculos representam domínios).	23
Figura 7 – Comportamento de um material superparamagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.	24
Figura 8 – Curva de histerese típica de um material ferromagnético com os pontos de magnetização de saturação (A e A'), os pontos em que o campo magnético externo é nulo (B e B') e os pontos em que o campo magnético interno é nulo (C e C').	26
Figura 9 – Curvas de histerese típicas de um material magneticamente duro e magneticamente macio.	27
Figura 10 – Elementos chave para o entendimento da técnica de DRX.	30
Figura 11 – Elementos constituintes de um microscópio eletrônico de transmissão.	31
Figura 12 – Etapas 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 15 da síntese de nanopartículas.	35
Figura 13 – Difractogramas das ferritas.	37
Figura 14 – (a) Micrografia da ferrita MZ0 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados	40
Figura 15 – (a) Micrografia da ferrita MZC15 com escala de 200 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.	41

Figura 16 – (a) Micrografia da ferrita MZC30 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.	42
Figura 17 – (a) Micrografia da ferrita MZC50 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.	43
Figura 18 – (a) Micrografia da ferrita MZC100 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.	44
Figura 19 – Curvas de magnetização das amostras a 300 K.	45
Figura 20 – Curvas de magnetização das amostras a 2 K.	46
Figura 21 – Espectros de ressonância ferromagnética das amostras a 300 K e a 77 K.	48
Figura 22 – Relação entre o campo de anisotropia medido e o campo de anisotropia real.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na síntese de ferritas mistas $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{2-x}Ce_xO_4$	33
Tabela 2 – Quantidades utilizadas de reagentes químicos para as ferritas MZ0, MZC15, MZC30, MZC50 e MZC100	34
Tabela 3 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZ0	38
Tabela 4 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC15	38
Tabela 5 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC30	38
Tabela 6 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC50	38
Tabela 7 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC100	39
Tabela 8 – Campos de saturação das amostras em três temperaturas.	47
Tabela 9 – Campos de anisotropia das amostras medidos a 300 K e a 77 K.	48
Tabela 10 – Valores estimados dos campos de anisotropia H_a das amostras, calculados a partir de medidas a 300 K e a 77 K.	50
Tabela 11 – Magnetização de saturação, constante de anisotropia das amostras a 300 K e Fator de Mérito para diferentes concentrações de cério.	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DEAS	Difração de Elétrons em Área Seleccionada
DRX	Difração de Raios X
FWHM	Full Width at Half Maximum
IME	Instituto Militar de Engenharia
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MAV	Magnetometria de Amostra Vibrante
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
RFM	Ressonância Ferromagnética
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	grau de inversão
χ	susceptibilidade magnética
μ_r	permeabilidade relativa
λ	comprimento de onda dos raios X
θ	ângulo de incidência do feixe
\vec{B}	campo magnético total
\vec{B}_0	campo magnético externo
\vec{B}_{in}	campo magnético induzido
D	diâmetro das nanopartículas
FM	fator de mérito
H	campo magnético
H_a	campo de anisotropia
K	constante de anisotropia
M	magnetização
n	ordem de difração
V	volume das nanopartículas
T	temperatura absoluta
d	diâmetro dos cristalitos
d	distância interplanar
k	constante de Boltzmann
x	concentração de cério

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	ESCOLHA DO TEMA	15
1.2	OBJETIVOS	15
1.3	ORIGINALIDADE DA PESQUISA	16
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	AS FERRITAS	17
2.1.1	ESTRUTURAS E PROPRIEDADES	17
2.1.2	FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO	18
2.1.3	DOPAGEM COM CÉRIO E HIPERTERMIA	18
2.2	TIPOS DE COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	20
2.2.1	DIAMAGNETISMO	20
2.2.2	PARAMAGNETISMO	20
2.2.3	FERROMAGNETISMO	21
2.2.4	ANTIFERROMAGNETISMO	22
2.2.5	FERRIMAGNETISMO	23
2.2.6	SUPERPARAMAGNETISMO	23
2.3	CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO MAGNETISMO	24
2.3.1	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	24
2.3.2	ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA	25
2.3.3	HISTERESE	25
2.3.4	SUPERPARAMAGNETISMO	27
2.4	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA	28
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
2.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
2.5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	30
2.5.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	31
2.5.4	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS	35
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
3.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	36
3.2.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	36

3.2.4	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	37
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	40
4.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)	45
4.4	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (RFM)	47
5	CONCLUSÕES	51
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Na área de engenharia e ciência dos materiais, é notável o avanço em pesquisas sobre nanopartículas de ferritas, compostos de ferro, oxigênio e íons divalentes, que apresentam, entre outras vantagens, propriedades magnéticas reguláveis e fácil funcionalização da superfície (KLEKOTKA et al., 2018).

Diversos estudos apontam que nanopartículas de ferritas podem ser usadas em aplicações biomédicas. No tratamento do câncer, as nanopartículas, depois de injetadas na corrente sanguínea, são guiadas ao local do tumor por um campo magnético externo e, em seguida, aquecidas por um campo eletromagnético também externo, eliminando assim as células cancerosas, em um processo conhecido como magnetohipertermia (ELWAKEEL; HAMZA; GUIBAL, 2021).

Para nanopartículas de magnetita dopadas com cério, observa-se que, durante a magnetohipertermia, a temperatura máxima é da ordem de 42 °C, o que leva à morte das células cancerosas sem causar prejuízos às células saudáveis (hipertermia moderada). Isso ocorre pois a adição de cério provoca uma redução na magnetização de saturação das ferritas, possibilitando um aumento controlado do calor liberado pelo material (JORDAN et al., 1999; SHAW et al., 2017).

Nesta dissertação, o método de sol-gel/combustão foi usado para sintetizar nanopartículas de ferritas mistas de manganês e zinco dopadas com diferentes concentrações de cério para que se pudesse observar o efeito da dopagem sobre a magnetização e a anisotropia magnética dessas nanopartículas.

1.1 ESCOLHA DO TEMA

O tema foi escolhido para se descobrir qual das ferritas mistas de manganês e zinco dopadas com cério apresenta melhor desempenho no processo de magnetohipertermia para que, no tratamento do câncer, sejam destruídas as células tumorais sem que haja prejuízos às células saudáveis.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a síntese de nanopartículas de ferritas mistas de composição $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{2-x}Ce_xO_4$, utilizando o método de sol-gel/combustão, para $x = 0$, $x = 0,015$, $x = 0,03$, $x = 0,05$ e $x = 0,1$, e o estudo das propriedades dessas nanopartículas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração

de elétrons em área selecionada (DEAS), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e ressonância ferromagnética (RFM), visando, em especial, a determinação dos seguintes parâmetros:

- Tamanho médio dos cristalitos;
- Distribuição e tamanho médio das nanopartículas;
- Estrutura cristalina do material;
- Magnetização de saturação;
- Constante de anisotropia.

1.3 ORIGINALIDADE DA PESQUISA

A originalidade da pesquisa se dá na dopagem de nanopartículas mistas de manganês e zinco com cinco diferentes porcentagens de cério para encontrar qual delas apresenta melhor desempenho no tratamento do câncer, ou seja, qual possui maior valor de figura de mérito (produto da magnetização de saturação pela anisotropia magnética).

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No segundo capítulo deste trabalho, é feita uma revisão de literatura sobre ferritas, tipos de comportamento magnético, conceitos fundamentais do magnetismo, síntese de nanopartículas de ferrita e técnicas de caracterização. O terceiro capítulo diz respeito aos materiais e métodos, ou seja, como ocorreu a síntese das ferritas e a partir de quais técnicas elas foram caracterizadas. No quarto capítulo entram os resultados e discussões. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e no sexto capítulo são dadas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, é apresentada a lista das referências mencionadas no texto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste Capítulo são abordados tópicos sobre as ferritas, os tipos de comportamento magnético, os conceitos fundamentais do magnetismo, a síntese de nanopartículas de ferrita e as técnicas de caracterização envolvidas no estudo.

2.1 AS FERRITAS

Nesta Seção são abordadas a estrutura e as propriedades das ferritas e, em seguida, são discutidos os conceitos de ferrita mista de manganês e zinco, os tipos de tratamento em hipertermia que utilizam diferentes graus de aplicação de calor e o efeito da dopagem com cério.

2.1.1 Estruturas e propriedades

Existem quatro categorias de ferritas: ferritas cúbicas, granadas, ferritas hexagonais e ferritas ortorrômbicas, que possuem diferentes estruturas cristalinas. As ferritas que são objeto deste estudo podem ser descritas como ferritas cúbicas, cujo arranjo cristalino é do tipo espinélio (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A fórmula estequiométrica das ferritas cúbicas pode ser representada por MFe_2O_4 , em que o ferro está no estado trivalente e M é um metal divalente (GALVAO et al., 2016; KINGERY et al., 1960).

Nas estruturas do tipo espinélio, a célula unitária contém 32 ânions de O^{2-} e 24 cátions de ferros trivalentes somados aos metais divalentes. Desses 24, 8 estão em sítios de simetria tetraédrica e 16 em sítios de simetria octaédrica (KINGERY et al., 1960).

A Figura 1 mostra parte da célula unitária de uma ferrita com estrutura de espinélio:

As ferritas cúbicas podem ser do tipo normal, inverso ou parcialmente inverso. Nas ferritas normais, os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos e os cátions de ferro trivalente ocupam os sítios octaédricos. É o caso, por exemplo, da ferrita do cádmio ($CdFe_2O_4$) e da ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$). Já nas ferritas consideradas inversas, os cátions divalentes ocupam sítios octaédricos e os cátions de ferro trivalente se dividem igualmente entre sítios tetraédricos e octaédricos. É o caso, por exemplo, da magnetita (Fe_3O_4) e da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Nas ferritas parcialmente inversas, tanto os íons divalentes como os trivalentes ocupam sítios tetraédricos e octaédricos e a porcentagem de íons que ocupam um sítio ou outro é determinada de acordo com um parâmetro conhecido como grau de inversão, representado pela letra grega δ . Para $\delta = 0$, a ferrita é normal; para $\delta = 1$, a ferrita é inversa; para $0 < \delta < 1$, a ferrita é parcialmente inversa. É o caso,

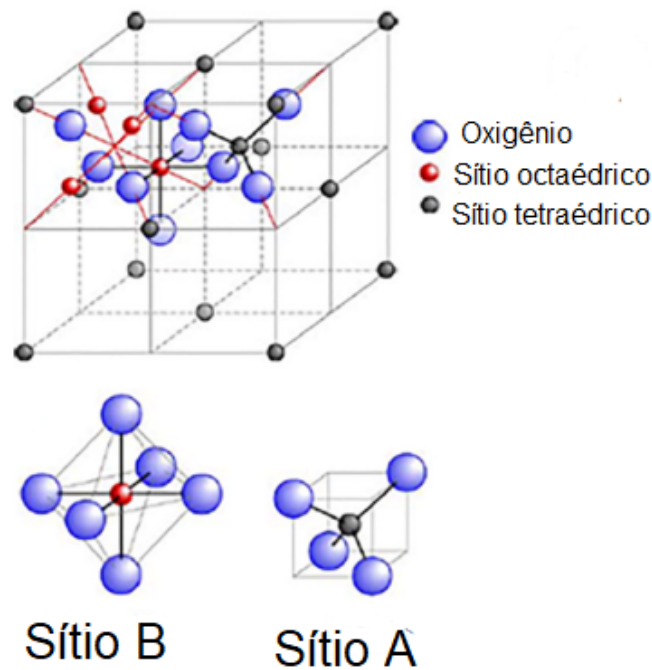


Figura 1 – Célula unitária de ferrita cúbica com uma estrutura de espinélio. Sítio A – tetraédrico e sítio B – octaédrico.

Adaptado de (NARANG; PUBBY, 2021).

por exemplo, da ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) e da ferrita de manganês (MnFe_2O_4) (CULLITY; GRAHAM, 2011; GALVAO et al., 2016).

2.1.2 Ferrita mista de manganês e zinco

Na ferrita mista de manganês e zinco, a concentração de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos é reduzida em relação à ferrita pura de manganês, porque os íons Zn^{2+} têm uma forte preferência por esse tipo de sítio. Em consequência, os íons de Fe^{3+} são deslocados para os sítios octaédricos, o que faz com que a magnetização de saturação seja maior que a da ferrita de manganês. (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007).

2.1.3 Dopagem com cério e hipertermia

Como as células cancerosas são mais suscetíveis ao calor do que as células saudáveis, é possível eliminá-las aplicando calor de forma controlada à região do tumor. Essa aplicação de calor, chamada hipertermia, utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas para transformar a energia de um campo magnético alternado em energia térmica, superaquecendo as células doentes sem prejudicar ou prejudicando o mínimo possível as células saudáveis (BELYANINA et al., 2017).

Na hipertermia, existem três diferentes tipos de tratamento que são classificados segundo uma maior ou menor temperatura de aplicação. O primeiro tipo de tratamento chama-se ablação térmica. Segundo autores mais conservadores como (JORDAN et al., 1999), consiste em aplicar temperaturas acima de 46 °C e, de acordo com fontes mais atuais, como (LEGGE et al., 2019), baseia-se na aplicação temperaturas acima de 50 °C. Entre opiniões diversas sobre o limite inferior da temperatura, o que se deve destacar é o fato desse tipo de tratamento não ser o mais adequado aos pacientes com câncer, pois quando esse calor é aplicado nos tecidos humanos, promove não só a necrose ou carbonização das células tumorais, mas também acaba matando células saudáveis presentes nas vizinhanças (JORDAN et al., 1999; LEGGE et al., 2019).

O segundo tipo de tratamento chama-se hipertermia moderada e consiste em aplicar temperaturas na faixa de 41°C a 46°C, o que provoca somente a morte de células tumorais, sem causar danos às saudáveis (JORDAN et al., 1999), sendo foco deste estudo.

Já o terceiro tipo de tratamento é chamado de diatermia e consiste na aplicação de temperaturas inferiores a 41 °C. Esse procedimento é mais indicado para tratar doenças do aparelho locomotor como enfermidades nas articulações, músculos ou tendões. Vale ressaltar que a diatermia está distante de ser o objeto central da pesquisa já que, com a aplicação de temperaturas inferiores a 41°C, não haveria dano algum causado às células doentes.

Há de se destacar que o aumento gradual de calor durante a hipertermia depende de três fatores:

1. Propriedades magnéticas das nanopartículas;
2. Frequência do campo magnético externo aplicado;
3. Amplitude do campo magnético externo aplicado.

Nesse trabalho, para estudo da hipertermia, será abordado principalmente o primeiro ponto, através das técnicas de magnetometria de amostra vibrante e ressonância ferromagnética.

Outras pesquisas relevantes que envolvem, por exemplo, nanopartículas de magnetita dopadas com cério ($Ce_xFe_{3-x}O_4$) relatam que durante a hipertermia magnética a temperatura se estabiliza em 42 °C. O fato pode ser explicado pelo aumento da porcentagem de cério nessas nanopartículas, o que provoca uma diminuição da magnetização de saturação do material, sendo esse fato explicado pela preferência do cério por sítios octaédricos em detrimento dos tetraédricos (SHAW et al., 2017)

Dessa forma, a dopagem das nanopartículas com essa terra rara faz com que a temperatura aumente de forma mais gradual, permitindo melhor controle sobre o processo

e fazendo com que a hipertermia se mantenha na faixa moderada (aquecimento ideal para a aplicação desejada).

2.2 TIPOS DE COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Nesta Seção são discutidos os tipos de comportamento magnético, ou seja, como se comportam os materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, e o fenômeno do superparamagnetismo, tanto na ausência como na presença de um campo magnético externo.

2.2.1 Diamagnetismo

Nos materiais chamados diamagnéticos, a susceptibilidade magnética é pequena, negativa e varia muito pouco com a temperatura. O fenômeno é atribuído ao efeito de um campo magnético externo sobre os orbitais eletrônicos (CULLITY; GRAHAM, 2011; JILES, 2015).

Na Figura 2 pode-se observar o comportamento de um material diamagnético (os círculos representam átomos):

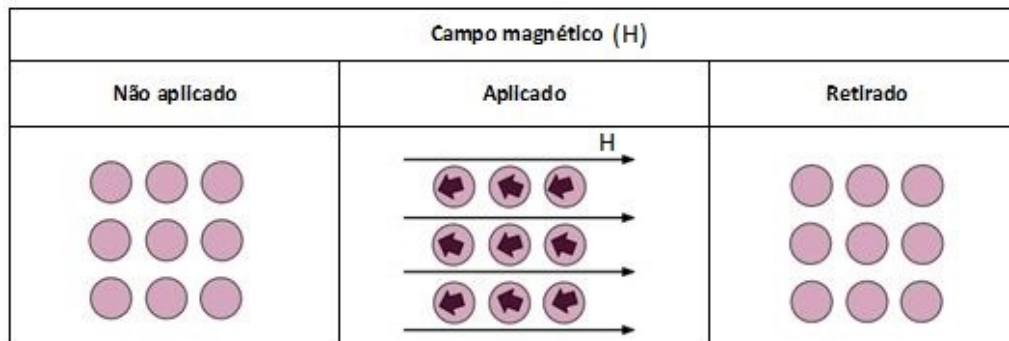


Figura 2 – Comportamento de uma substância diamagnética na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.

2.2.2 Paramagnetismo

Assim como o diamagnetismo, o paramagnetismo também é um fenômeno fraco e temporário que pode ser observado, entre outras substâncias, no alumínio, platina, magnésio, estanho e oxigênio (JILES, 2015).

As substâncias paramagnéticas possuem elétrons desemparelhados, o que, na presença de um campo magnético aplicado, dá origem a um momento magnético resultante não nulo (JILES, 2015)

Ao contrário dos materiais que apresentam diamagnetismo, nos materiais paramagnéticos a susceptibilidade magnética é positiva e diminui com o aumento da temperatura (GUIMARAES, 1998).

Na Figura 3 pode-se observar o comportamento de uma substância paramagnética (os círculos representam átomos):

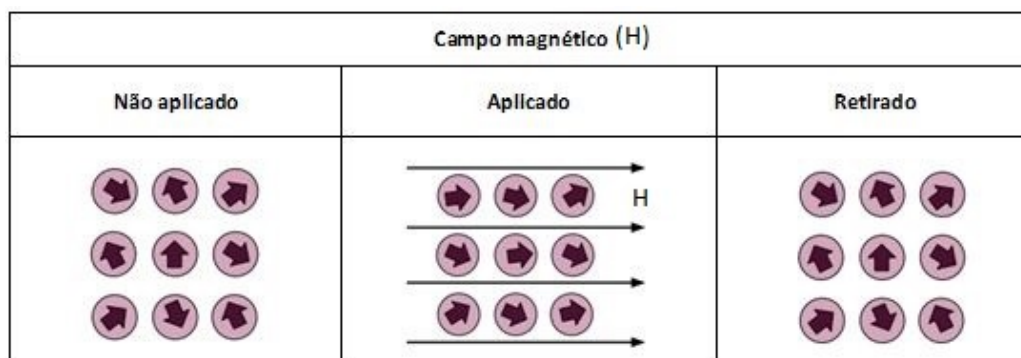


Figura 3 – Comportamento de uma substância paramagnética na ausência, presença e retirada de um campo magnético externo.

2.2.3 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é um fenômeno no qual os spins de átomos vizinhos se alinham paralelamente, formando domínios. As substâncias ferromagnéticas possuem uma susceptibilidade magnética alta e positiva (CULLITY; GRAHAM, 2011; GUIMARAES, 1998).

Conforme o campo magnético é intensificado, os spins dos domínios vão se alinhando e, eventualmente, é possível que todos os domínios se orientem na mesma direção, gerando um único e grande domínio magnético.

Considerando um material ferromagnético previamente magnetizado e que não passou por nenhum tipo de tratamento térmico, o que ocorre com a retirada do campo magnético é que os spins se mantêm alinhados gerando o que se chama de magnetismo permanente.

A Figura 4 mostra o comportamento de um material ferromagnético (os círculos representam domínios).

Acima de uma determinada temperatura chamada temperatura de Curie, a agitação térmica é suficiente para quebrar o acoplamento entre os spins e a substância se torna paramagnética.

É importante destacar que, após ultrapassar a temperatura de Curie, caso uma amostra de uma substância ferromagnética seja resfriada, os domínios se formam novamente e o material volta a ser ferromagnético.

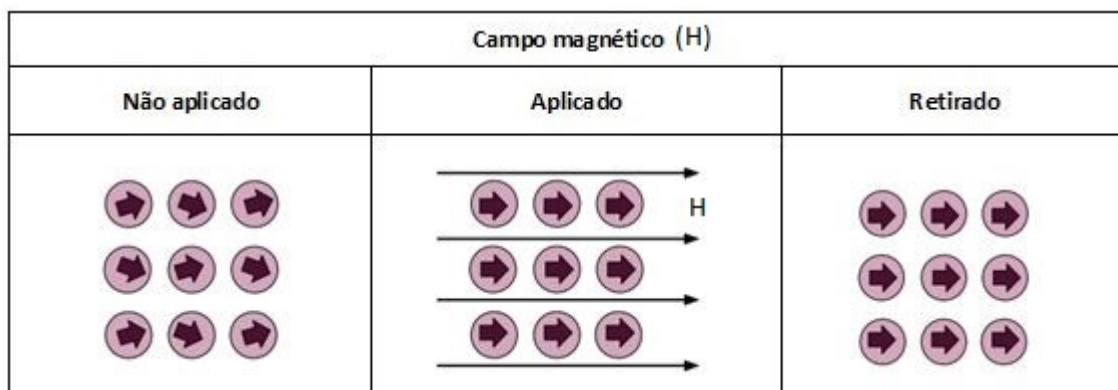


Figura 4 – Comportamento de um material ferromagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.

2.2.4 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo é um fenômeno que se observa quando os spins dos átomos ou íons presentes no material se alinham antiparalelamente, gerando um momento magnético resultante nulo. (GUIMARAES, 1998).

Grande parte desses materiais se apresenta como cloretos, óxidos ou sulfetos, pertencendo ao grupo dos compostos iônicos (CULLITY; GRAHAM, 2011).

As substâncias antiferromagnéticas possuem uma temperatura crítica chamada temperatura de Néel. Acima dessa temperatura, a substância passa a ser paramagnética (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A Figura 5 mostra o comportamento de uma substância antiferromagnética no caso de um campo magnético externo aplicado na direção de alinhamento dos spins. Quando o campo magnético externo é aplicado em outra direção, a substância antiferromagnética se comporta como uma substância paramagnética.

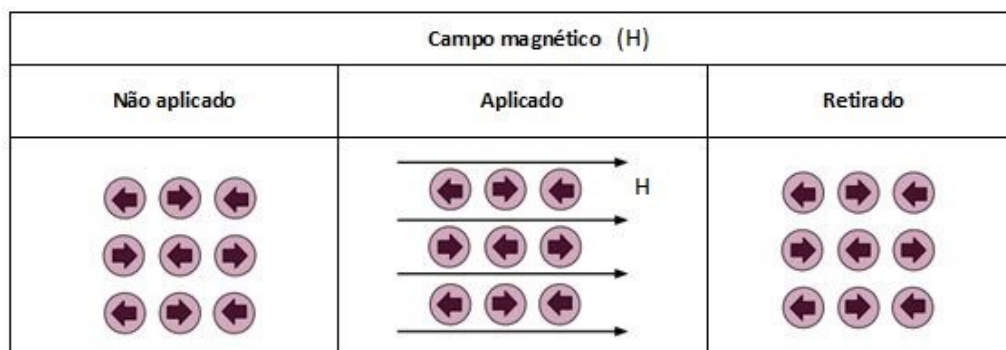


Figura 5 – Comportamento de um material antiferromagnético na ausência, presença e retirada de um campo magnético externo paralelo à direção de alinhamento dos spins (os círculos representam domínios).

2.2.5 Ferrimagnetismo

A grande diferença das substâncias que apresentam ferromagnetismo para as que apresentam ferrimagnetismo é que, nas primeiras, o momento magnético se dá a partir do alinhamento de spins que se orientam todos na mesma direção, enquanto nas segundas, o momento magnético líquido resulta da diferença entre as magnetizações de duas sub-redes cujos spins se orientam em direções opostas.

Tanto substâncias ferrimagnéticas, como nas substâncias ferromagnéticas, a susceptibilidade magnética tem um valor alto e positivo e o material apresenta magnetização resultante forte e permanente (CULLITY; GRAHAM, 2011; GUIMARAES, 1998).

A Figura 6 mostra o comportamento de uma substância ferrimagnética.

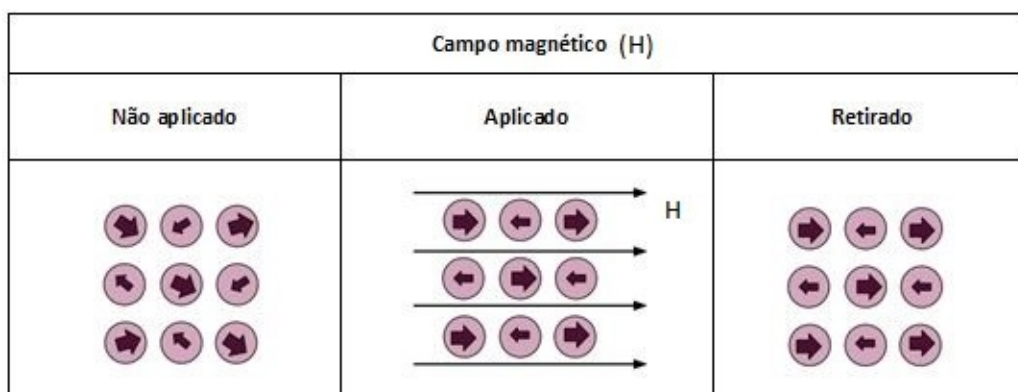


Figura 6 – Comportamento de um material ferrimagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo (os círculos representam domínios).

2.2.6 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo ocorre quando há partículas ferro- ou ferrimagnéticas cujo tamanho é tão pequeno que a agitação térmica ocasiona uma desordem na direção dos spins, gerando uma distribuição aleatória dos momentos magnéticos. (GUIMARAES, 1998; JAKUBOVICS, 1994).

O fenômeno é similar ao paramagnetismo com a diferença de que o momento magnético de uma partícula superparamagnética é muito maior que o momento magnético de um átomo isolado. (GUIMARAES, 1998). A Figura 7 mostra o comportamento de uma substância superparamagnética (os círculos representam partículas).


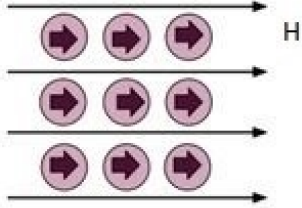

Campo magnético (H)		
Não aplicado	Aplicado	Retirado
		
Momento resultante = 0	Momento resultante ≠ 0	Momento resultante = 0

Figura 7 – Comportamento de um material superparamagnético na ausência, presença e retirada do campo magnético externo.

2.3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO MAGNETISMO

Para que os resultados sejam entendidos e discutidos com maior assertividade, nesta Seção serão esclarecidos alguns conceitos fundamentais do magnetismo como a susceptibilidade magnética, a anisotropia magnetocristalina, a histerese e o superparamagnetismo.

2.3.1 Susceptibilidade magnética

Segundo (GAETA et al., 2021), a susceptibilidade magnética que é denotada pela letra grega χ , indica o quanto uma substância se magnetiza sob o efeito de um campo magnético externo. A seguinte equação define a susceptibilidade magnética χ de um material:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

em que M é a magnetização, ou seja, o momento magnético por unidade de volume, e H é o campo magnético aplicado. (GUIMARAES, 1998; GAETA et al., 2021)

Nos exemplos abaixo, dados para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (CALLISTER; SOARES, 2008) é possível realizar uma comparação entre as susceptibilidades magnéticas dos seguintes materiais:

- Zinco (material diamagnético): $\chi = -1,56 \cdot 10^{-5}$;
- Alumínio (material paramagnético): $\chi = 2,07 \cdot 10^{-5}$;
- No caso de materiais ferromagnéticos como o cobalto e o ferro, a susceptibilidade χ é da ordem de 10^6 .

Sabendo que o campo magnético total é dado pela soma do campo magnético externo e o campo magnético induzido,

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{in} \quad (2.2)$$

e que o campo magnético induzido nada mais é do que o campo magnético externo vezes a susceptibilidade magnética, pode-se deduzir que:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \chi \vec{B}_0 \quad (2.3)$$

Colocando \vec{B}_0 em evidência obtém-se a seguinte equação:

$$\vec{B} = \vec{B}_0(1 + \chi) \quad (2.4)$$

em que $(1 + \chi)$ é chamado de permeabilidade relativa (μ_r) e nada mais é que a razão entre a permeabilidade magnética do material e a permeabilidade magnética no vácuo.

Substituindo a susceptibilidade magnética, obtém-se um valor de permeabilidade relativa aproximadamente igual a 1 para os materiais diamagnéticos/paramagnéticos e da ordem de cem mil a um milhão para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

2.3.2 Anisotropia magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina está associada a um alinhamento dos spins na direção cristalográfica de menor energia, chamada de direção de fácil magnetização (SPALDIN, 2011).

A constante de anisotropia, denominada pela letra K , é uma medida da energia necessária para mudar a orientação de um spin de uma direção de fácil magnetização para o eixo duro. Quanto maior o valor de K , maior é a energia necessária para orientar o spin na direção do campo magnético externo, caso essa direção não coincida com a direção de fácil magnetização (CULLITY; GRAHAM, 2011).

2.3.3 Histerese

A histerese é um fenômeno característico de materiais que apresentam ferromagnetismo ou ferrimagnetismo. Esses materiais possuem domínios cujos spins estão alinhados em determinadas direções, conhecidas como direções de fácil magnetização. À medida que o campo magnético externo aumenta, o número de domínios alinhados com esse campo cresce até que o material atinja sua máxima magnetização, chamada magnetização de saturação (ponto A da Figura 8).

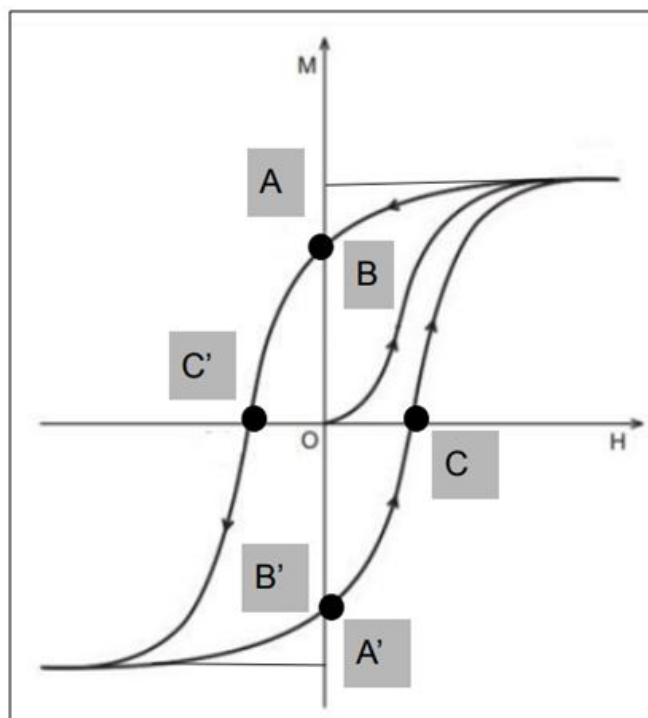


Figura 8 – Curva de histerese típica de um material ferromagnético com os pontos de magnetização de saturação (A e A'), os pontos em que o campo magnético externo é nulo (B e B') e os pontos em que o campo magnético interno é nulo (C e C').

Adaptado de (COLDEBELLA et al., 2021)

Quando o campo magnético externo é reduzido, a curva não volta pelo mesmo caminho que a levou até a saturação, pois os materiais ferromagnéticos possuem a propriedade de retenção magnética. Sendo a retenção magnética um fenômeno permanente, os spins acabam não retomando à configuração inicial.

Nos materiais ferromagnéticos que têm uma curva de histerese larga (maior área) há uma maior dificuldade de fazer com que os momentos magnéticos se alinhem com o campo magnético externo (maior perda de energia na forma de calor). Quando os materiais ferromagnéticos apresentam uma curva de histerese estreita (menor área), isso significa que há uma maior facilidade de fazer com que os momentos magnéticos se alinhem com o campo externo (menor perda de energia na forma de calor). Os materiais que apresentam uma curva de histerese larga são chamados de magneticamente duros, enquanto os que apresentam uma curva de histerese estreita são chamados de magneticamente macios.

Os dois tipos de curva são mostrados na Figura 9.

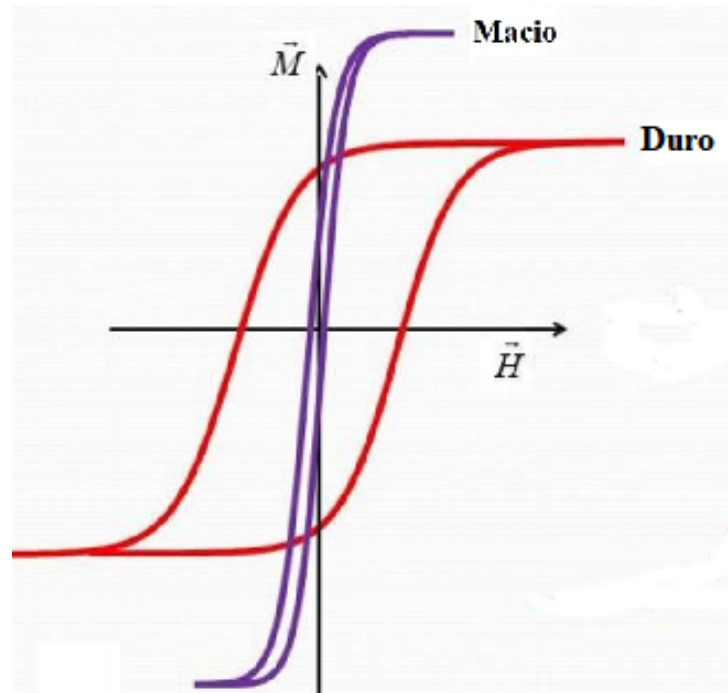


Figura 9 – Curvas de histerese típicas de um material magneticamente duro e magneticamente macio.

(SHAW et al., 2017)

2.3.4 Superparamagnetismo

Quando as partículas são menores que uma determinada dimensão crítica, não há possibilidade de existir mais de um domínio. Nesse caso, a energia de anisotropia responsável pelo alinhamento dos spins é dada pelo produto MVH da magnetização pelo volume da partícula e pelo campo aplicado. Quando as partículas são suficientemente pequenas para que a energia térmica, que é dada pelo produto kT da constante de Boltzmann pela temperatura absoluta seja da mesma ordem que a energia de anisotropia, as partículas apresentam um comportamento superparamagnético, que consiste em uma redução da magnetização à medida que a temperatura aumenta (CULLITY; GRAHAM, 2011).

2.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA

De acordo com (PATADE et al., 2021), nanopartículas de ferrita com estrutura do tipo espinélio podem ser sintetizadas por diversos métodos como a sol-gel/combustão, coprecipitação, hidrotermia, autocombustão e micelas reversas.

Para este trabalho, foi escolhida a rota de síntese sol-gel/combustão, considerada a principal na produção de partículas uniformes, de microestrutura controlada e dimensões nanométricas (THAKUR et al., 2022). Utilizando esse método, foi preparada uma solução composta por nitratos (agentes oxidantes) e ácido cítrico (agente redutor). O fato é que no decorrer da síntese das nanopartículas $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{2-x}Ce_xO_4$ e durante qualquer síntese baseada no método da sol-gel/combustão podem ser observadas duas fases: a fase sol e a fase gel.

Segundo (THAKUR et al., 2022; BOKOV et al., 2021), a fase sol consiste na distribuição de nanopartículas ao longo de toda mistura (coloide) e dispersão das mesmas no solvente (água deionizada ou destilada). No momento em que se inicia a evaporação do solvente, o gel é formado tomando aspecto de uma “massa semirrígida” enquanto as partículas que sobraram se aglomeram constituindo uma rede contínua (THAKUR et al., 2022).

Em se tratando de nanopartículas de ferrita, uma vantagem do método sol-gel é permitir um maior controle sobre a homogeneidade do material devido ao tamanho reduzido das nanopartículas: seus movimentos brownianos superam a força da gravidade, originando uma solução que se mantém homogênea por mais tempo (NARANG; PUBBY, 2021; DIPPONG; LEVEI; CADAR, 2021; GEORGE et al., 2006). Outros benefícios podem ser mencionados como o fato de ser um método econômico que dispensa a aplicação de altas temperaturas (THAKUR et al., 2022).

Entre inúmeras vantagens também é necessário destacar um ponto negativo: sua longa duração. A síntese por meio dessa rota leva cerca de oito horas ou mais desde seu início até sua finalização (DIPPONG; LEVEI; CADAR, 2021).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta Seção são brevemente descritas as técnicas de caracterização usadas neste trabalho.

2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X representa uma técnica potente e não destrutiva utilizada na caracterização estrutural de materiais cristalinos. De acordo com (BUNACIU; UDRISTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015), dentre diversas informações, a aplicação dessa técnica permite:

- Analisar detalhadamente a textura de cristais (orientações cristalinas preferenciais);
- Concluir sobre o tamanho médio de cristalitos;
- Identificar e quantificar as fases presentes na amostra;
- Determinar o parâmetro de rede;
- Analisar os defeitos cristalinos de um material.

Além dessas informações, a técnica produz o desenho dos picos de difração que são formados através da interferência construtiva de um feixe monocromático de raios X. A intensidade desses picos é controlada pela forma com que os átomos se distribuem ao longo da rede. Sendo assim, é gerado um padrão de difração de raios X, também chamado de difratograma que funciona como uma espécie de impressão digital, sendo único para cada tipo de material (BUNACIU; UDRISTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

É importante mencionar que a ordem de difração (n), o comprimento de onda dos raios X (λ), a distância interplanar (d) e o ângulo de incidência do feixe (θ), são relacionados através da Lei de Bragg considerando uma interferência construtiva.

Na Figura 10 a Lei de Bragg é descrita e muitos elementos chave da técnica de DRX, são ilustrados:

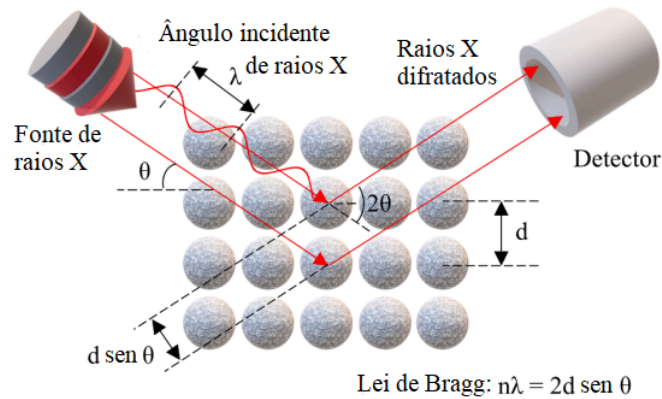


Figura 10 – Elementos chave para o entendimento da técnica de DRX.

Adaptado de (PELLENZ et al., 2023).

2.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Segundo (BONNAMY SYLVIE OBERLIN, 2016) a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é essencial para se obter dados químicos, estruturais e morfológicos da amostra em análise.

De acordo com (PELLENZ et al., 2023) o MET também serve para realizar a identificação de defeitos na amostra como a presença de vacâncias e de deslocamentos. Além disso, a técnica pode providenciar informações como a espessura, forma e medidas aproximadas das dimensões das partículas.

Um ponto importante a se destacar é que existe um pré-requisito para que o material seja analisado por MET. É preciso que ele possua uma espessura reduzida, ou seja, que essa medida esteja abaixo de 200 nm variando de acordo com a natureza da amostra. O primordial de todo o processo, é que o feixe de elétrons consiga “atravessar” ou ser transmitido através da amostra posicionada sobre uma grade de carbono, ouro ou cobre (OREFICE RODRIGO LAMBERT PEREIRA, 2012).

Em relação à estrutura do MET, existem dois sistemas que são compostos por diferentes elementos. O sistema de iluminação é composto por canhão de elétrons e lente condensadora e o sistema formador de imagens é composto por lente objetiva, lente intermediária, lente projetora e tela fluorescente.

Os elementos descritos acima são esquematizados na Figura 11:

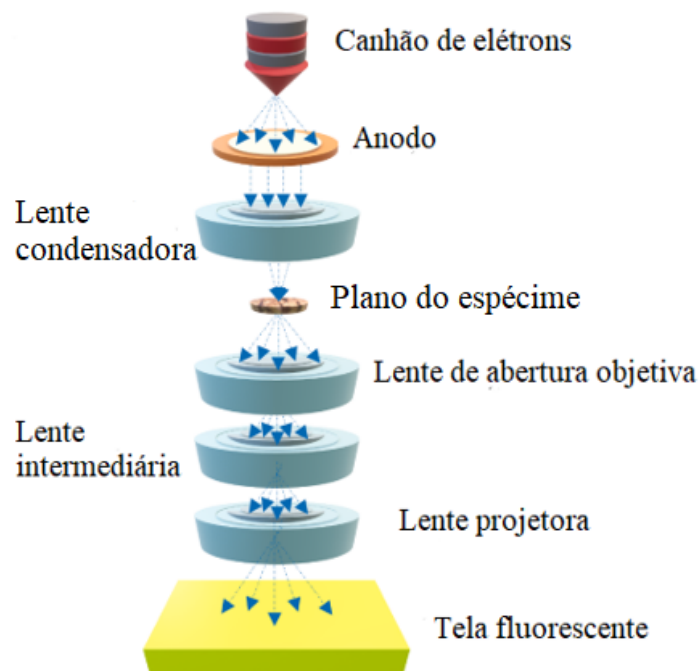


Figura 11 – Elementos constituintes de um microscópio eletrônico de transmissão.

Adaptado de (25).

Uma particularidade do MET é que por meio dele, torna-se possível realizar outras técnicas de caracterização, de forma a obter dados sobre imagens, padrão de difração de elétrons, por exemplo (OREFICE RODRIGO LAMBERT PEREIRA, 2012).

O padrão de difração de elétrons pode ser observado através de um diferente modo de operação do MET de maneira a avaliar as fases cristalinas e identificar se a amostra em questão é um monocristal, policristal ou um material amorfo.

2.5.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

A magnetometria de amostra vibrante (MAV) é uma técnica de caracterização magnética que produz medidas do momento magnético de um material. Nessa técnica existe um aparelho chamado magnetômetro que, após magnetizar a amostra em análise através da geração de um campo magnético, remove esse campo por conta própria. Isso faz com que o material já magnetizado passe a produzir seu próprio campo enquanto é vibrado pelo aparelho. Essa vibração é conhecida por originar um campo elétrico diretamente proporcional ao campo magnético aplicado, sendo esse sinal captado por um grupo de bobinas. Após esse processo, o operador consegue obter dados como a curva de magnetização e a magnetização de saturação da amostra, delimitando com maior precisão, as propriedades magnéticas do material (PELLENZ et al., 2023).

2.5.4 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

Na técnica de ressonância ferromagnética (RFM), é utilizado um espectrômetro de ressonância magnética, para que se aplique à amostra um campo magnético alternado de frequência fixa e um campo magnético estático. O valor do campo magnético estático é ajustado para que a diferença de energia entre o estado fundamental da amostra e o primeiro estado excitado seja igual à energia do campo magnético alternado. Quando isso acontece, ocorre a absorção de energia pela amostra analisada. (KITTEL, 1948).

Por meio da RFM, é possível obter informações sobre a magnetização, anisotropia magnética e o comportamento dinâmico dos domínios magnéticos nas ferritas. Além disso, a RFM pode ser usada para estudar detalhes como as interações entre os átomos de ferro e os momentos magnéticos das diferentes espécies nos compostos MFe_2O_4 (KITTEL, 1948).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são expostos o tipo de síntese utilizado para se produzir as amostras, as etapas envolvidas suas respectivas etapas e a aplicação às ferritas das técnicas de caracterização.

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

Ferritas contendo 0%, 1,5%, 3%, 5% e 10% de cério foram sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão, usando concentrações estequiométricas de nitratos de manganês, zinco, ferro e cério.

O combustível usado foi o ácido cítrico e a razão molar combustível/nitratos foi $C/N = 1,0$.

Os precursores necessários para a síntese de 5 g de cada uma das ferritas aparecem nas Tabelas 1 e 2.

Reagente	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)
Nitrato de manganês	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	251,01
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,47
Nitrato de ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00
Nitrato de cério	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,22
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	192,12
Água deionizada	H_2O	18,02

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na síntese de ferritas mistas $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{2-x}Ce_xO_4$

Estequiometria	Nome	Nitrato de manganês	Nitrato de zinco
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	MZ0	4,3145 g	1,2782 g
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{1,985}Ce_{0,015}O_4$	MZC15	4,2912 g	1,2714 g
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{1,97}Ce_{0,03}O_4$	MZC30	4,2681 g	1,2645 g
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{1,95}Ce_{0,05}O_4$	MZC50	4,2378 g	1,2555 g
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{1,9}Ce_{0,10}O_4$	MZC100	4,1637 g	1,2336 g

Nitrato de ferro	Nitrato de cério	Ácido cítrico	Água Deionizada
17,3605 g	-	12,3835 g	130 mL
17,1372 g	0,1392 g	12,3166 g	130 mL
16,9163 g	0,2769 g	12,2504 g	130 mL
16,6254 g	0,4582 g	12,1633 g	130 mL
15,9161 g	0,9003 g	11,9500 g	130 mL

Tabela 2 – Quantidades utilizadas de reagentes químicos para as ferritas MZ0, MZC15, MZC30, MZC50 e MZC100

As etapas para síntese das amostras foram as seguintes:

1. A estequiometria foi calculada para os diferentes compostos analisados, assim estipulou-se as quantidades de reagentes utilizadas (Tabela 2);
2. As massas dos pós de nitrato e ácido cítrico foram obtidas depois de pesá-los em uma balança com 4 casas decimais de precisão e, com as massas obtidas, cada um dos precursores foi diluído em aproximadamente 130 mL de água deionizada;
3. As soluções precursoras foram misturadas, dando origem a uma nova solução;
4. O béquer contendo a nova solução foi colocado em uma placa quente a 80 °C sendo submetida a uma agitação magnética;
5. Após uma hora, a temperatura foi aumentada para 120 °C;
6. Uma hora após o aumento, a agitação foi retirada e a temperatura foi elevada para 200 °C, dando início à formação da fase sol;
7. Cerca de uma hora depois, houve a consolidação da folha que apresentou um aspecto fino e seco, levando a formação da fase sol-gel;
8. No momento em que a água da solução se evaporou por inteiro, foi iniciada a combustão;
9. Finalizado o processo de combustão, o béquer contendo a solução foi retirado da placa quente e houve a remoção dos resíduos remanescentes com o auxílio de um bastão de vidro;
10. A temperatura da placa quente foi aumentada para 300 °C;
11. O béquer foi colocado novamente na placa quente nas condições descritas no passo 10;
12. Passada uma hora, o béquer foi retirado da placa quente e o pó foi macerado;

13. Após a maceração, o recipiente contendo o pó foi reconduzido à chapa quente para que se pudesse finalizar o processo de combustão;
14. O béquer foi retirado da placa e deixado em repouso até o pó atingir a temperatura ambiente;
15. Os 5 g de ferrita gerados no processo foram transferidos para um porta-amostra onde foi possível observar sua atração por um ímã, comprovando o magnetismo das amostras.

Na Figura 12 são mostradas as imagens feitas nas etapas 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 15 para exemplificar o processo de síntese das amostras.

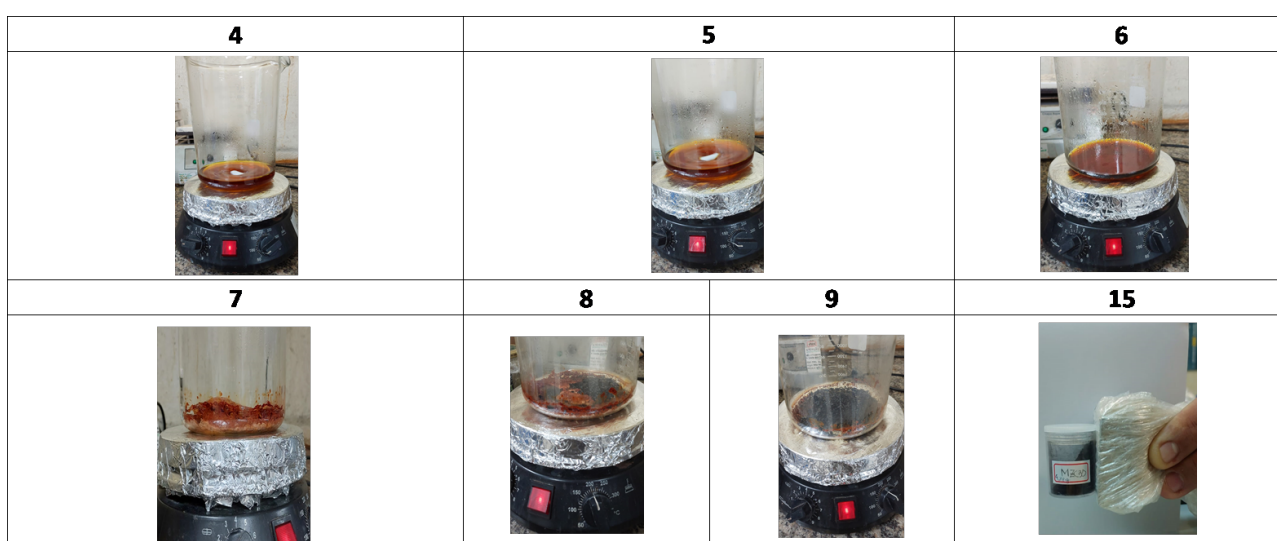


Figura 12 – Etapas 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 15 da síntese de nanopartículas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS

Nesta Seção é descrita a aplicação das técnicas experimentais à caracterização das ferritas.

3.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 Advance utilizando um alvo de cobre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), usando os seguintes parâmetros instrumentais: tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulos de varredura de 15° a 90° para as amostras MZ0 e MZC15 e de 10° a 90° para as amostras MZC30, MZC50 e MZC100, incremento angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem 120 s. As medidas foram executadas na Universidade Federal Fluminense (UFF) e as análises qualitativas foram feitas por meio dos softwares OriginPro[®] e HighScore Plus[®] (versão 3.0.5)

Os difratogramas gerados para as amostras MZ0, MZC15, MZC30, MZC50 e MZC100, bem como sua análise por meio do programa HighScore Plus[®] permitiram a indexação com a ficha JCPDS 10-0319 comprovando a natureza do material analisado, ou seja, sua similaridade com a estrutura da ferrita de manganês. Foram indexados 6 picos e através dos 3 mais intensos, foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos usando o método de Debye-Scherrer.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A preparação de amostras para MET foi feita por meio de uma dispersão em álcool gotejada em uma grade de cobre com filme de carbono. O instrumento usado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II com uma tensão de 120 kV. Para representar as imagens foi usado o software ImageJ[®]. Para determinar as distribuições de os tamanhos de partícula, foram medidas 40 partículas para cada uma das cinco amostras por meio do programa ImageJ[®]. Essas medidas foram lançadas no programa OriginPro[®] e foi construído um histograma, ao qual foi ajustada uma curva log-normal para cada uma das amostras.

3.2.3 Magnetometria de amostra vibrante

As curvas de magnetização das ferritas à temperatura ambiente (300 K) foram obtidas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) usando um magnetômetro de amostra vibrante Quantum Design VersaLab com um campo magnético máximo de 3 T.

As curvas de magnetização das ferritas em nitrogênio líquido (2K) foram obtidas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) usando um magnetômetro de amostra vibrante Dynacool com um campo magnético máximo de 9T.

3.2.4 Ressonância Ferromagnética

Os espectros de ressonância ferromagnética foram obtidos no Instituto Militar de Engenharia (IME) em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12 operando na banda X, com uma frequência de micro-ondas de 9,5 GHz e uma frequência de modulação de 100 kHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, os resultados experimentais são expostos e discutidos tomando como base artigos científicos e métodos de cálculo descritos na literatura.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas das amostras são mostrados na Figura 13.

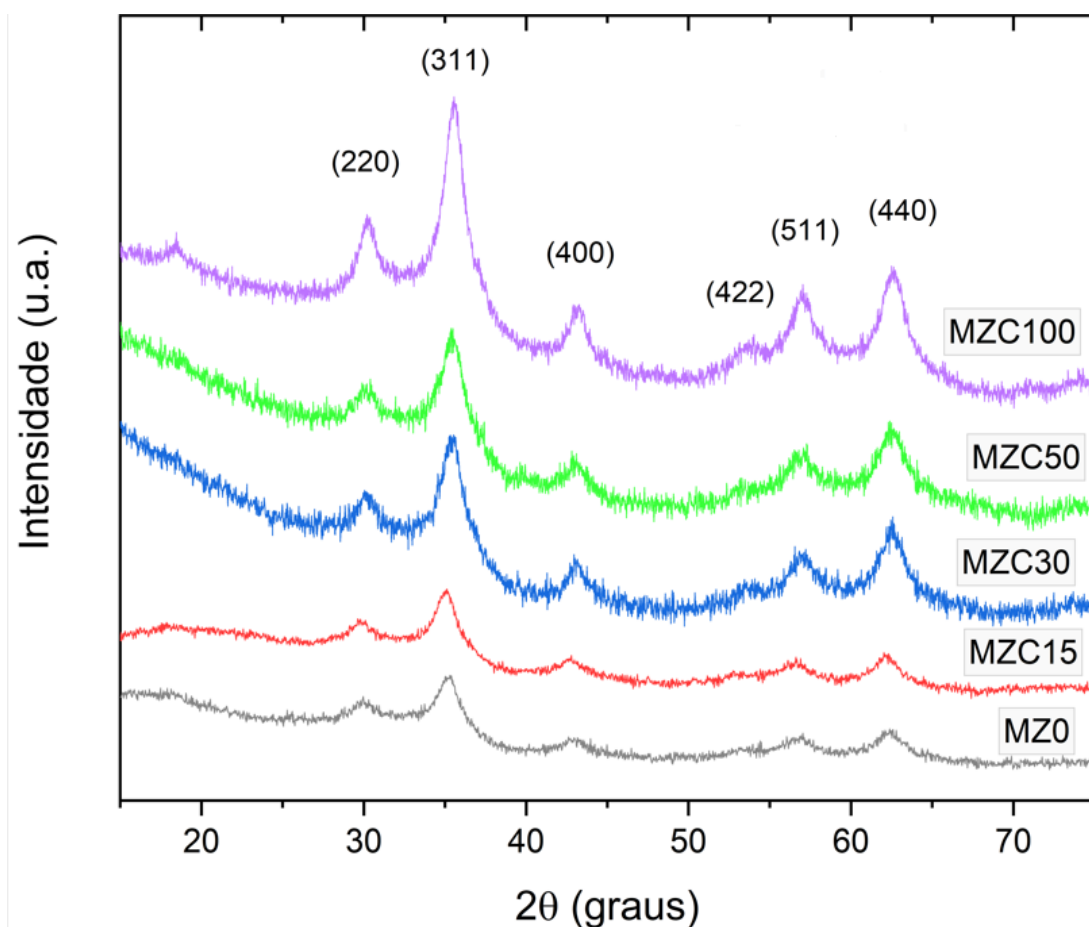


Figura 13 – Difratogramas das ferritas.

Nos difratogramas foi possível localizar 6 picos que correspondem aos planos de difração (2 0 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) das ferritas. Todos esses picos aparecem no difratograma b da figura 1 da referência (KAREEM et al., 2014), que corresponde à ferrita $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_{2-x}Ce_xO_4$, ou seja, à amostra MZ0 do presente trabalho.

Nas Tabelas 3 a 7 é possível observar medidas de tamanho dos cristallitos usando o método de Debye-Scherrer. Essas medidas mostraram que em todas as amostras o tamanho de cristallito estava entre 4 e 6 nm.

MZ0					
Pico	Intensidade	λ (nm)	2θ (graus)	FWHM	d (nm)
1	100	0,15418	35,516	1,541	5,7
2	39,27	0,15418	62,661	1,733	5,6
3	32,27	0,15418	30,271	1,543	5,6
Média:					5,6

Tabela 3 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZ0

MZC15					
Pico	Intensidade	λ (nm)	2θ (graus)	FWHM	d (nm)
1	100	0,15418	35,391	1,813	4,8
2	49,30	0,15418	62,462	2,978	3,3
3	32,17	0,15418	30,244	2,110	4,1
Média:					4,1

Tabela 4 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC15

MZC30					
Pico	Intensidade	λ (nm)	2θ (graus)	FWHM	d (nm)
1	100	0,15418	35,381	1,722	5,1
2	50,61	0,15418	62,482	1,905	5,1
3	31,54	0,15418	30,213	1,748	4,9
Média:					5,0

Tabela 5 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC30

MZC50					
Pico	Intensidade	λ (nm)	2θ (graus)	FWHM	d (nm)
1	100	0,15418	35,019	1,622	5,4
2	40,07	0,15418	62,132	1,755	5,6
3	31,64	0,15418	29,832	1,677	5,1
Média:					5,4

Tabela 6 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC50

MZC100					
Pico	Intensidade	λ (nm)	2θ (graus)	FWHM	d (nm)
1	100	0,15418	35,141	1,733	5,0
2	39,54	0,15418	62,312	1,886	5,1
3	34,09	0,15418	30,083	2,059	4,2
Média:					4,8

Tabela 7 – Cálculo do diâmetro médio dos cristalitos para a amostra MZC100

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão são mostrados para as amostras MZ0, MZC15, MZC30, MZC50 e MZC100.

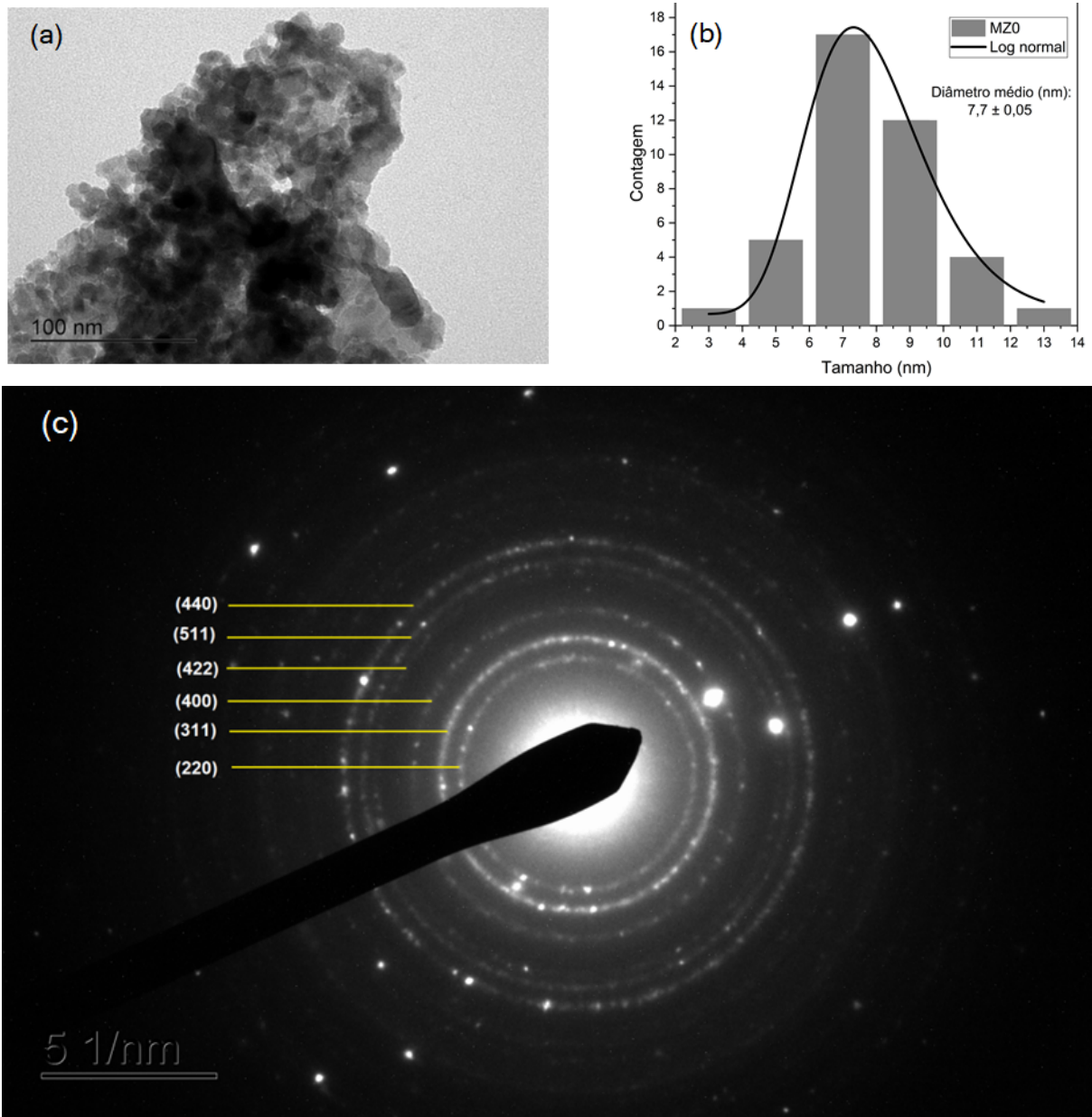


Figura 14 – (a) Micrografia da ferrita MZ0 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados

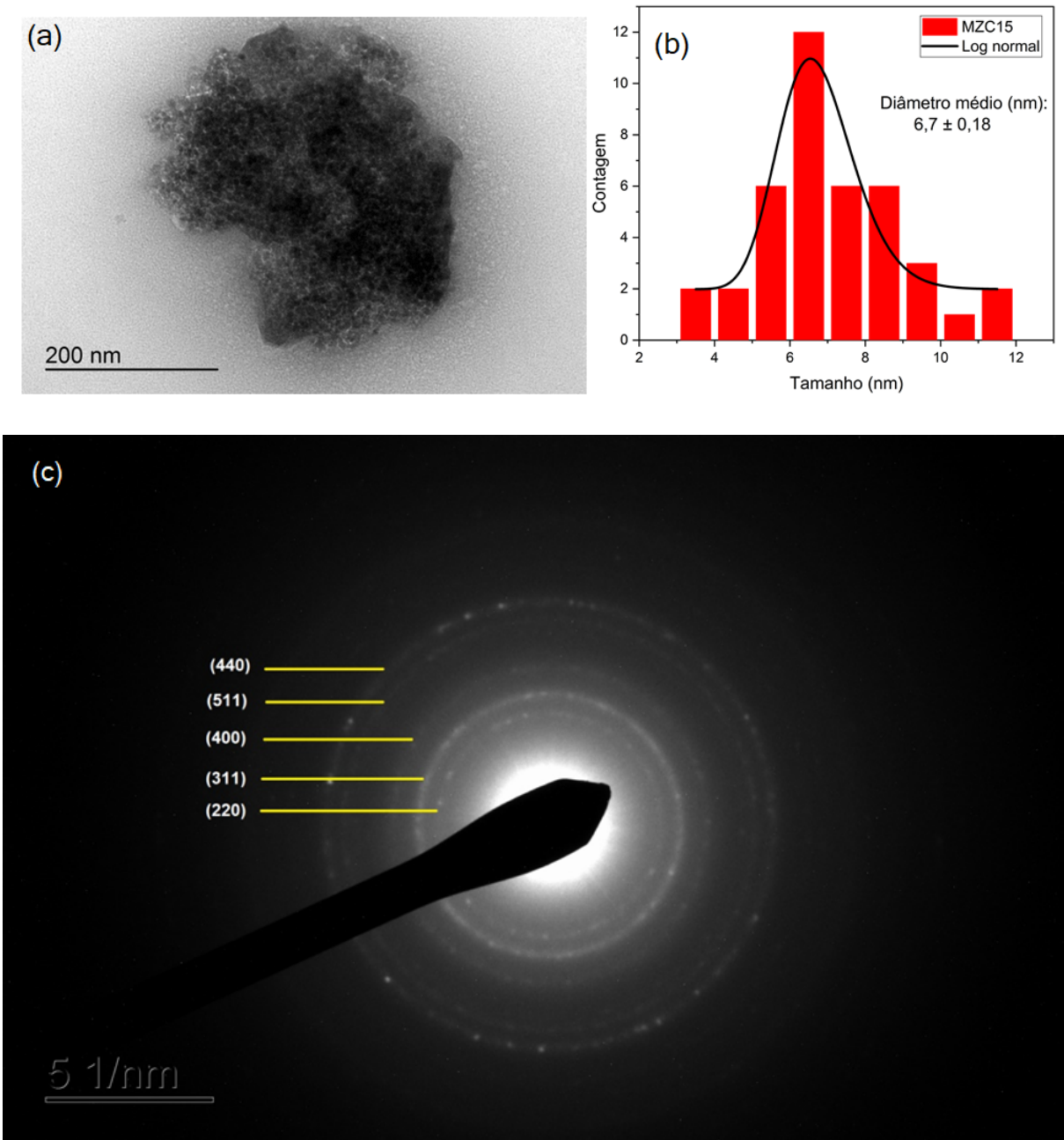


Figura 15 – (a) Micrografia da ferrita MZC15 com escala de 200 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.

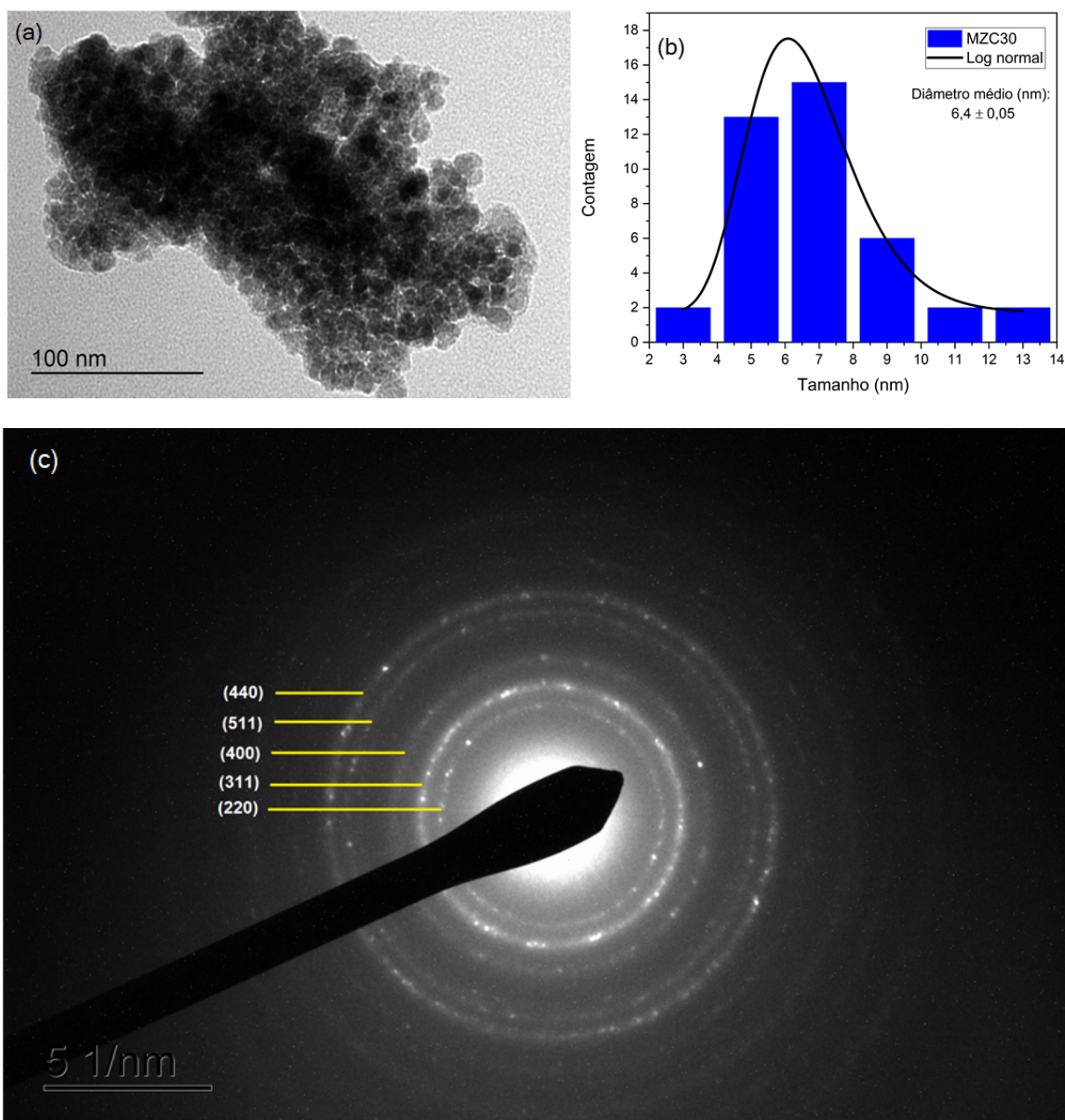


Figura 16 – (a) Micrografia da ferrita MZC30 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.

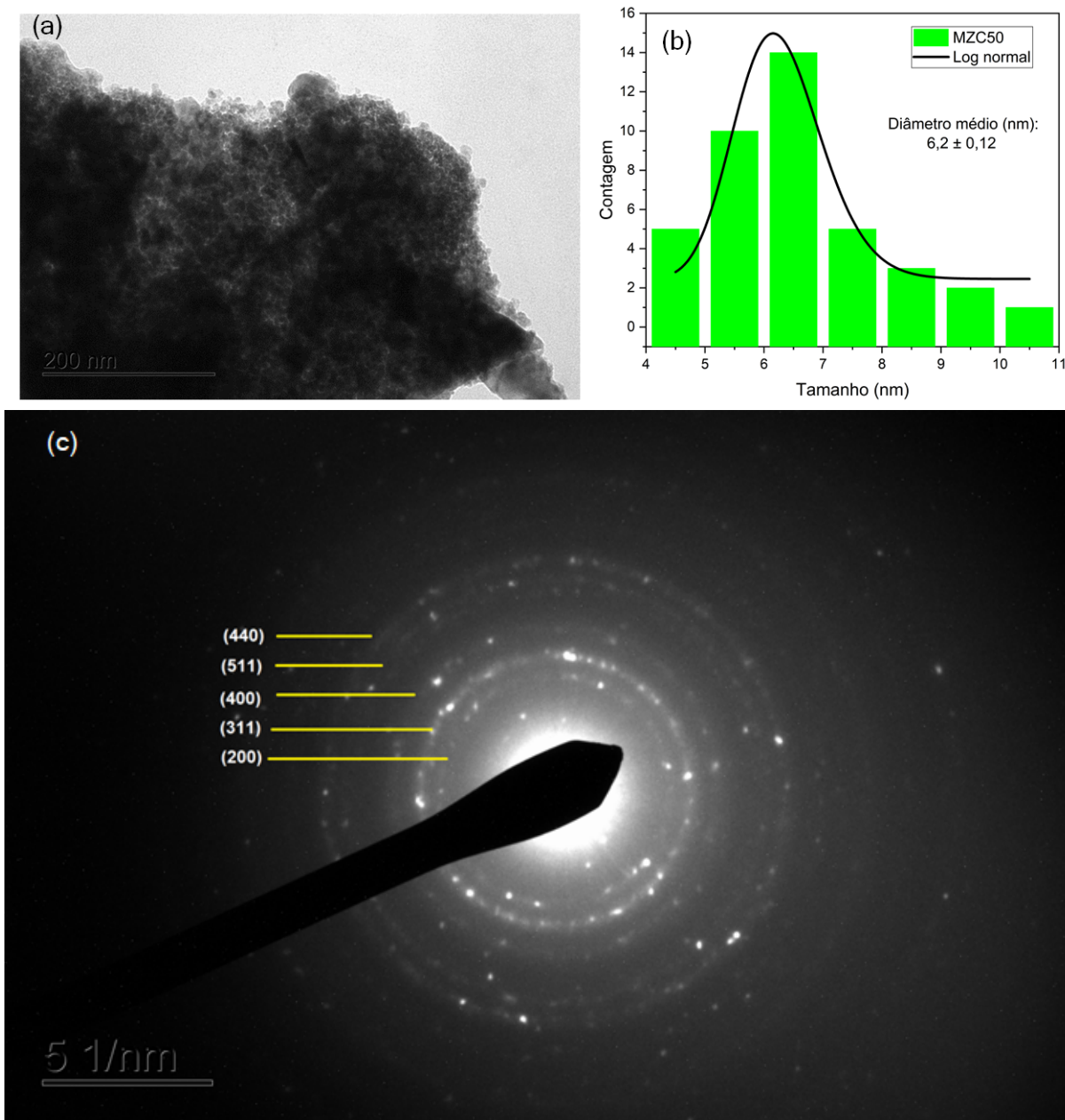


Figura 17 – (a) Micrografia da ferrita MZC50 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.

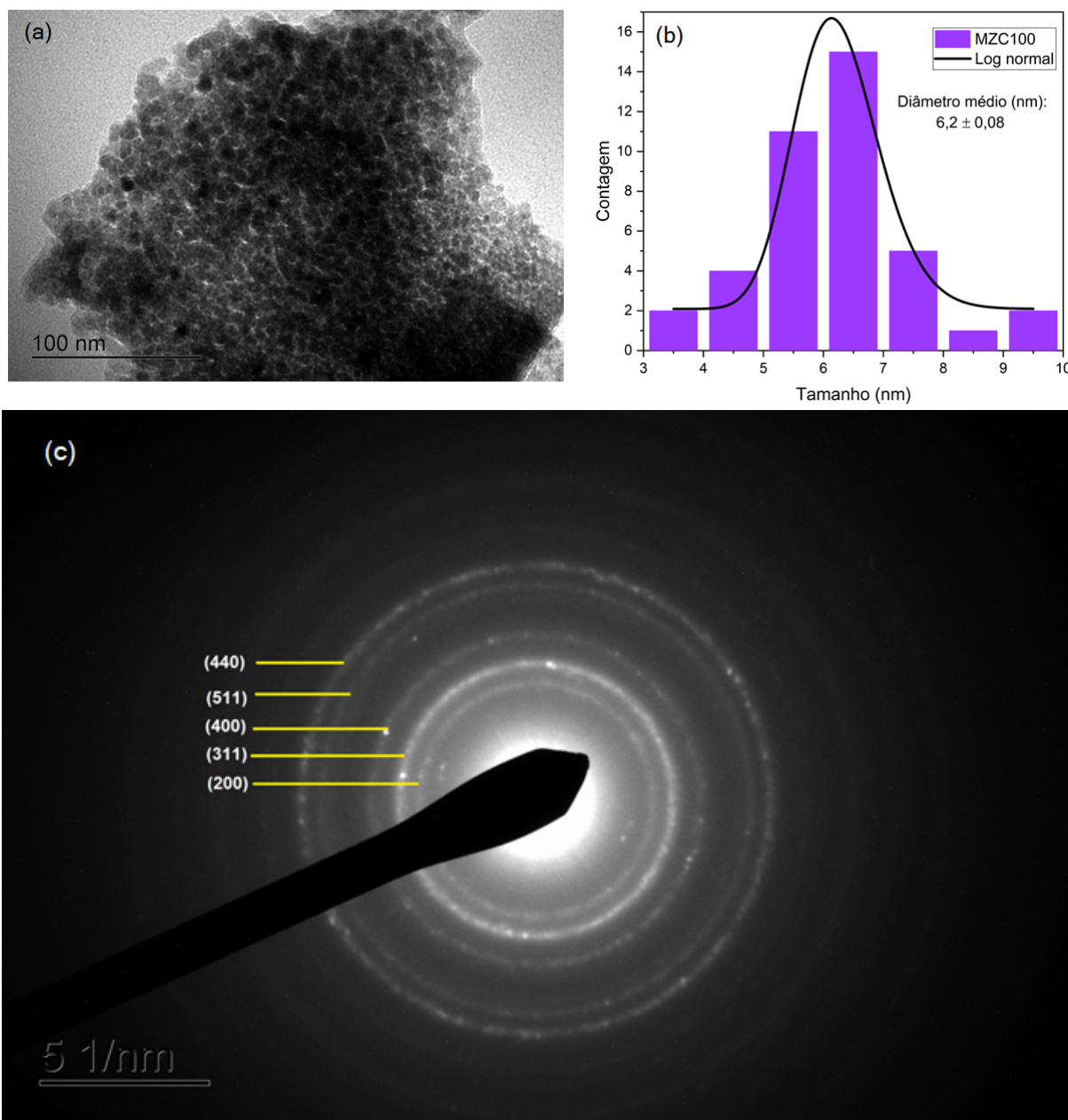


Figura 18 – (a) Micrografia da ferrita MZC100 com escala de 100 nm. (b) Histograma de distribuição de tamanhos de partícula em nm e ajuste para uma distribuição log-normal. (c) Padrão de difração de elétrons (DEAS) da região escolhida, com os planos indexados.

A análise das micrografias e a medição das partículas pelo programa ImageJ[®] indicam que, para todas as amostras, o diâmetro médio de partícula é menor que o dobro do tamanho médio dos cristalitos, obtido por DRX. Dessa forma, pode-se concluir que a maioria das partículas contém apenas um cristalito. O fato de que o tamanho médio das partículas é ligeiramente maior do que o tamanho médio dos cristalitos se deve possivelmente à existência de defeitos na superfície das partículas. Em todas as amostras, os planos de difração observados por DEAS coincidem com os planos da ferrita de manganês (MnFe_2O_4), listados na ficha JCPDS 10-0319.

4.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

Os resultados de magnetometria a 300 K são mostrados na Figura 19.

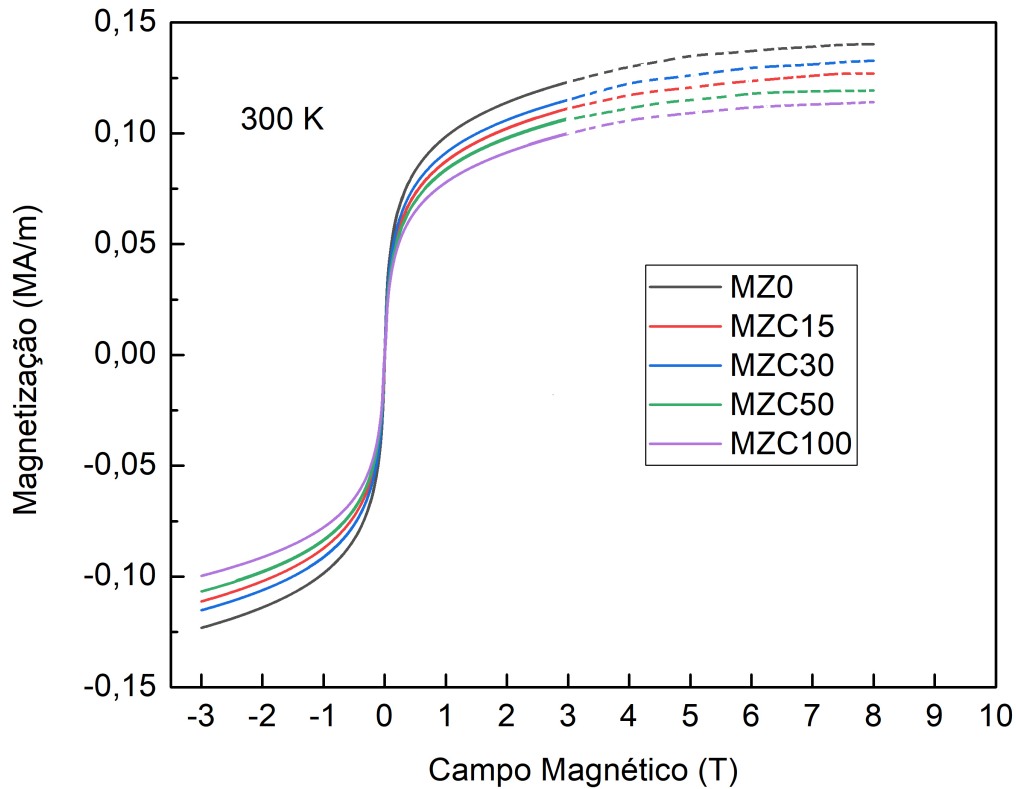


Figura 19 – Curvas de magnetização das amostras a 300 K.

Nos gráficos acima é possível notar que nenhuma das ferritas possui magnetização remanente. Essa ausência de histerese sugere que, para todas as porcentagens de cério, as partículas apresentam comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Como o campo magnético máximo aplicado pelo instrumento (3 T) não foi suficiente para produzir a saturação magnética das amostras, foi realizada uma extrapolação (parte tracejada das curvas) com base em uma equação proposta por (UMENEI; MELIKHOV; JILES, 2011).

$$M = 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \quad (4.1)$$

em que M é a magnetização, H é o campo aplicado e a e b são constantes determinadas empiricamente. As equações usadas para plotar os trechos tracejados das curvas foram as seguintes:

$$M_{Z0} = 0,150\left(1 - \frac{1}{2H} - \frac{1}{10H^2}\right) \quad (4.2)$$

$$M_{ZC15} = 0,135\left(1 - \frac{1}{2H} - \frac{1}{10H^2}\right) \quad (4.3)$$

$$M_{ZC30} = 0,141\left(1 - \frac{1}{2H} - \frac{1}{10H^2}\right) \quad (4.4)$$

$$M_{ZC50} = 0,129\left(1 - \frac{1}{2H} - \frac{1}{10H^2}\right) \quad (4.5)$$

$$M_{ZC100} = 0,122\left(1 - \frac{1}{2H} - \frac{1}{10H^2}\right) \quad (4.6)$$

Os gráficos de magnetometria a 2 K são mostrados na Figura 20.

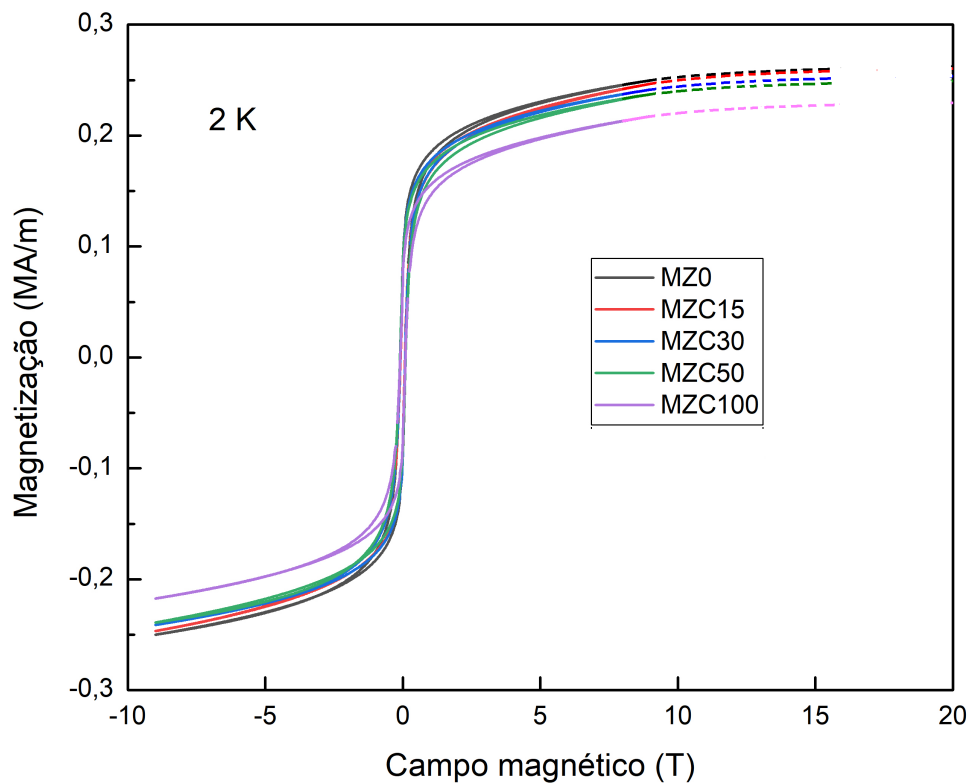


Figura 20 – Curvas de magnetização das amostras a 2 K.

Nos gráficos acima é possível notar que existe uma pequena histerese. Isso significa que, em baixas temperaturas, algumas partículas estão bloqueadas, mas a maioria permanece no regime superparamagnético. Como o campo máximo aplicado pelo instrumento (9

T) não foi suficiente para produzir a saturação das amostras, foi feita uma extrapolação (parte tracejada das curvas) nos mesmos moldes da que foi executada para as medidas a 300 K. As equações usadas para plotar os trechos tracejados das curvas foram as seguintes:

$$M_{Z0} = 0,295\left(1 - \frac{14}{H}\right) \quad (4.7)$$

$$M_{ZC15} = 0,292\left(1 - \frac{14}{H}\right) \quad (4.8)$$

$$M_{ZC30} = 0,285\left(1 - \frac{14}{H}\right) \quad (4.9)$$

$$M_{ZC50} = 0,280\left(1 - \frac{14}{H}\right) \quad (4.10)$$

$$M_{ZC100} = 0,257\left(1 - \frac{14}{H}\right) \quad (4.11)$$

Os valores dos campos de saturação a 300 K e a 2 K são mostrados na Tabela 8. Também são mostrados os campos de saturação a 77 K, obtidos por interpolação linear a partir dos campos a 300 e 2 K, que foram usados para analisar os resultados de RFM.

Amostra	M_{300} (MA/m)	M_{77} (MA/m)	M_2 (MA/m)
MZ0	0,150	0,259	0,295
MZC15	0,135	0,253	0,292
MZC30	0,141	0,249	0,285
MZC50	0,129	0,242	0,280
MZC100	0,122	0,223	0,257

Tabela 8 – Campos de saturação das amostras em três temperaturas.

4.4 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (RFM)

As curvas de ressonância ferromagnética das amostras são mostradas na Figura 21 e os campos de anisotropia obtidos a partir das curvas são mostrados na Tabela 9, usando a relação (GRISCOM, 1974) de $Ha \approx 3\Delta H/5$, em que ΔH é a distância entre o pico positivo e o pico negativo da curva de ressonância.

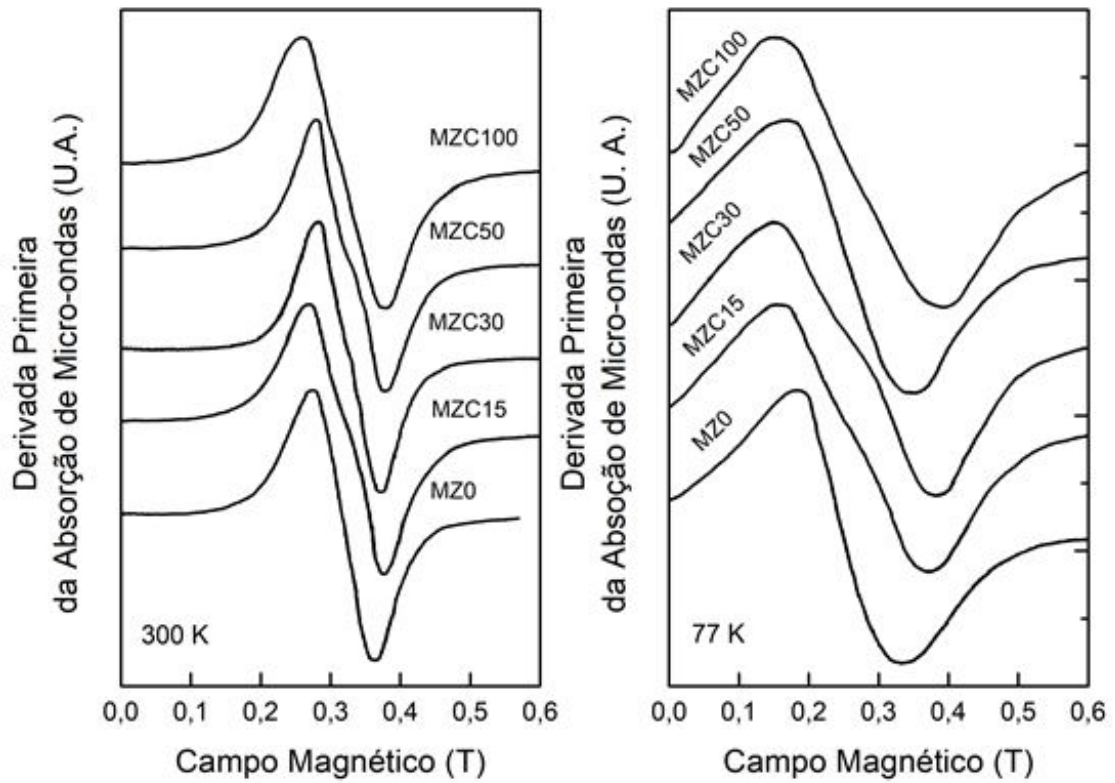


Figura 21 – Espectros de ressonância ferromagnética das amostras a 300 K e a 77 K.

Amostra	H_{a300} (T)	H_{a77} (T)
MZ0	0,053	0,090
MZC15	0,065	0,128
MZC30	0,053	0,139
MZC50	0,058	0,106
MZC100	0,060	0,147

Tabela 9 – Campos de anisotropia das amostras medidos a 300 K e a 77 K.

O fato de que o campo de anisotropia a 77 K é muito maior que a 300 K sugere que as nanopartículas são superparamagnéticas a 300 K e, possivelmente, a 77 K.

Para verificar se as amostras são superparamagnéticas a 77 K, a variação do campo de anisotropia das amostras com a temperatura foi calculada de acordo com um modelo no qual a energia magnética das partículas em um experimento de RFM é comparada com a energia térmica (DEBIASI; DEVEZAS, 1978).

De acordo com esse modelo, no caso de estruturas cristalinas de simetria cúbica, com é o caso das ferritas estudadas neste trabalho, a razão entre o campo de anisotropia medido H_a^{SP} e o campo de anisotropia real H_a é dado pela equação

$$\frac{H_a^{SP}}{H_a} = \frac{1 - 10x^{-1}\coth x + 45x^{-2} - 105x^{-3}\coth x + 105x^{-4}}{\coth x - x^{-1}} \quad (4.12)$$

em que $x = 4\pi MVH/kT$, M é a magnetização de saturação, V é o volume das partículas, H é o campo aplicado (que pode ser tomado com o campo central da curva de ressonância), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta da amostra. A equação acima está plotada na Figura 22 e os pontos correspondentes às amostras examinadas no presente trabalho foram assinalados da seguinte forma: para a abcissa foi usado o valor de $4\pi MVH$ em que os valores de M são os que aparecem na Tabela 8, os valores de V , como as partículas são aproximadamente esféricas, são dados por $V = \pi D^3/6$, em que os valores de D aparecem nas Figuras 14 a 18, e os valores de H são 0,32 mT para as medidas a 300 K e 0,26 para as medidas a 77 K. A ordenada correspondente indica a redução do campo de anisotropia causada pelo superparamagnetismo. Dividindo o valor medido H_a^{SP} da anisotropia magnética por essa ordenada, é possível obter o valor real H_a do campo de anisotropia. Os cinco pontos mais próximos do início da curva correspondem a medidas a 300 K e os cinco pontos mais próximos do final da curva representam medidas a 77 K.

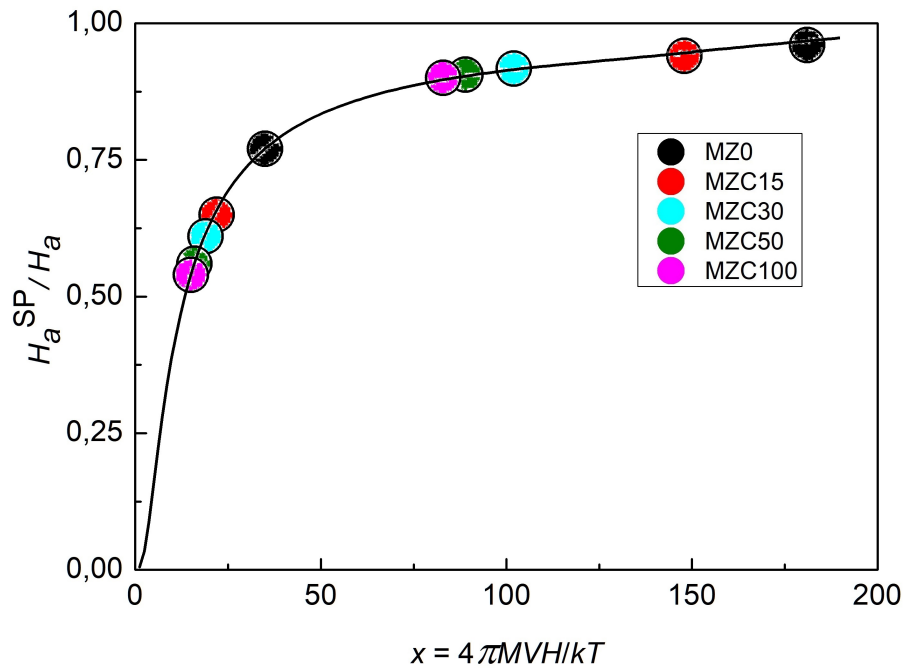


Figura 22 – Relação entre o campo de anisotropia medido e o campo de anisotropia real.

A Tabela 10 mostra os valores estimados dos campos de anisotropia calculados usando os campos de anisotropia medidos a 300 K e a 77 K, representados, respectivamente, por $H_{a(1)}$ e $H_{a(2)}$ e o campo médio $H_a = (H_{a(1)} + H_{a(2)})/2$, usado para calcular a constante de anisotropia.

Amostra	H_{a300} (T)	$4\pi MVHkT$	H_a^{SP}/H_a	$H_{a(1)}$ (T)	H_{a77} (T)	$4\pi MVH/kT$	H_a^{SP}/H_a	$H_{a(2)}$ (T)	H_a (T)
MZ0	0,053	35	0,77	0,068	0,090	181	0,95	0,095	0,082
MZC15	0,065	14	0,65	0,100	0,128	148	0,94	0,136	0,118
MZC30	0,053	19	0,61	0,087	0,139	102	0,92	0,119	0,143
MZC50	0,058	16	0,56	0,104	0,106	89	0,90	0,118	0,111
MZC100	0,060	15	0,54	0,111	0,147	83	0,90	0,163	0,137

Tabela 10 – Valores estimados dos campos de anisotropia H_a das amostras, calculados a partir de medidas a 300 K e a 77 K.

A constante de anisotropia K das amostras foi calculada usando a equação baseada em (UMENEI; MELIKHOV; JILES, 2011).

$$K = 2\pi MH_a \quad (4.13)$$

em que M é a magnetização de saturação e H_a é o campo de anisotropia.

Os principais resultados deste trabalho aparecem na Tabela 11, que mostra como variam com a concentração de cério, à temperatura ambiente (considerada como sendo 300 K), a magnetização de saturação e a constante de anisotropia das amostras. Como esses são os principais parâmetros para aplicações como a hipertermia, foi definida uma figura de mérito (FM) pela equação:

$$FM = MK10^{-8} A/m.s \quad (4.14)$$

Amostra	Concentração de Ce	M_{300} (A/m)	K (J/m ³)	FM (A/m.s)
MZ0	0	$1,50 \times 10^5$	$0,77 \times 10^5$	116
MZC15	0,015	$1,35 \times 10^5$	$1,00 \times 10^5$	135
MZC30	0,030	$1,41 \times 10^5$	$1,27 \times 10^5$	179
MZC50	0,050	$1,29 \times 10^5$	$1,00 \times 10^5$	129
MZC100	0,100	$1,22 \times 10^5$	$1,05 \times 10^5$	128

te

Tabela 11 – Magnetização de saturação, constante de anisotropia das amostras a 300 K e Fator de Mérito para diferentes concentrações de cério.

Esses resultados mostram que a dopagem com cério melhora significativamente as propriedades da ferrita mista $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_3O_4$ e que os melhores resultados são obtidos para uma concentração de cério de 3%.

5 CONCLUSÕES

Os resultados da síntese sol-gel/combustão com nanopartículas de ferritas mistas de manganês e zinco $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ para $x = 0$, $x = 0,015$, $x = 0,03$, $x = 0,05$ e $x = 0,1$ foram satisfatórios pois as etapas ocorreram de acordo com a literatura e as cinco ferritas demonstraram ser magnéticas ao serem atraídas por um ímã.

Através da técnica de difração de raios X foi constatado que todas as amostras correspondem a ferritas mistas de manganês e zinco. Também foram estimados os tamanhos médios de cristalito cujo diâmetro está entre 4 nm e 6 nm.

A partir da microscopia eletrônica de transmissão foi possível realizar a medição das partículas e dessa forma constatar que a maioria das partículas possui apenas um cristalito.

Por meio da técnica de magnetometria de amostra vibrante notou-se que à temperatura ambiente (300 K) as partículas apresentam comportamento superparamagnético. Já em baixas temperaturas (2K), algumas partículas estão bloqueadas mas a maioria permanece em regime superparamagnético.

Através da ressonância ferromagnética foi possível medir as constantes de anisotropia. O fato de que o campo de anisotropia a 77 K é muito maior que a 300 K e está próximo do campo de anisotropia máximo sugere que as nanopartículas são superparamagnéticas à temperatura ambiente e que a maioria das partículas está bloqueada a 77 K.

Por fim, todas as ferritas mistas dopadas com cério possuem, à temperatura ambiente, uma figura de mérito (FM) (produto da magnetização de saturação pela constante de anisotropia) maior que a ferrita mista não dopada. O maior valor de FM é o da ferrita MZC30, com 3% de cério.

Dessa forma, a ferrita que apresenta melhor desempenho para o tratamento do câncer é a ferrita MZC30.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de promover a continuidade desta pesquisa, são pontuadas as seguintes sugestões para os próximos trabalhos:

- Realizar o refinamento dos resultados de DRX para tornar os difratogramas menos ruidosos;
- Replicar a síntese de amostras e suas caracterizações para se ter um espaço amostral mais robusto;
- Promover a funcionalização das nanopartículas da ferrita MZC30 através do revestimento com um biopolímero quimicamente estável e biocompatível;
- Impregnar fármacos ao revestimento para que, além da destruição das células cancerosas por meio da magnetohipertermia, possa haver um tratamento farmacológico;
- Medir a eficiência das nanopartículas revestidas e não revestidas na destruição de células cancerosas.

REFERÊNCIAS

- BELYNINA, I.; KOLOVSKAYA, O.; ZAMAY, S.; GARGAUN, A.; ZAMAY, T.; KICHKAILO, A. Targeted magnetic nanotheranostics of cancer. *MOLECULES*, v. 22, n. 6, JUN 2017.
- BOKOV, D.; JALIL, A. T.; CHUPRADIT, S.; SUKSATAN, W.; ANSARI, M. J.; SHEWAEL, I. H.; VALIEV, G. H.; KIANFAR, E. Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application. *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, v. 2021, DEC 24 2021. ISSN 1687-8434.
- BONNAMY SYLVIE OBERLIN, A. *Carbon Alloys*. [s.n.], 2016. ISBN 9780128052563. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080441634500140>>.
- BUNACIU, A. A.; UDRISTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY*, v. 45, n. 4, p. 289–299, OCT 2 2015. ISSN 1040-8347.
- CALLISTER, W.; SOARES, S. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos, 2008. ISBN 9788521615958. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=R3BwPgAACAAJ>>.
- COLDEBELLA, E. H.; CHAGAS, E. F.; ALBUQUERQUE, A. P.; PRADO, R. J.; ALZAMORA, M.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. Study of soft/hard bimagnetic $\text{Co}_2/\text{Co}_2\text{O}_4$ nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 21, n. 10, p. 5181–5187, 2021. ISSN 1533-4880. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2021/00000021/00000010/art00020>>.
- CULLITY, B.; GRAHAM, C. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2011. ISBN 9781118211496. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=fh_F0G9KuSgC>.
- DEBIASI, R.; DEVEZAS, T. Anisotropy-field of small magnetic particles as measured by resonance. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 49, n. 4, p. 2466–2469, 1978. ISSN 0021-8979.
- DIPPONG, T.; LEVELI, E. A.; CADAR, O. Recent advances in synthesis and applications of mFe_2O_4 ($m = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles. *NANOMATERIALS*, v. 11, n. 6, JUN 2021.
- ELWAKEEL, K. Z.; HAMZA, M. F.; GUIBAL, E. Effect of agitation mode (mechanical, ultrasound and microwave) on uranium sorption using amine- and dithizone-functionalized magnetic chitosan hybrid materials. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 411, MAY 1 2021. ISSN 1385-8947.
- GAETA, M.; CAVALLARO, M.; VINCI, S. L.; MORMINA, E.; BLANDINO, A.; MARINO, M. A.; GRANATA, F.; TESSITORE, A.; GALLETTA, K.; D'ANGELO, T.; VISALLI, C. Magnetism of materials: theory and practice in magnetic resonance imaging. *INSIGHTS INTO IMAGING*, v. 12, n. 1, DEC 4 2021. ISSN 1869-4101.

- GALVAO, W.; NETO, D. A.; FREIRE, R.; FECHINE, P. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: A review of synthesis and biomedical applications. *Solid State Phenomena*, v. 241, p. 139–176, 01 2016.
- GEORGE, M.; JOHN, A.; NAIR, S.; JOY, P.; ANANTHARAMAN, M. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized nife₂o₄ powders. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, v. 302, n. 1, p. 190–195, JUL 2006. ISSN 0304-8853.
- GRISCOM, D. Ferromagnetic-resonance spectra of lunar fines - some implications of line-shape analysis. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, v. 38, n. 10, p. 1509–1519, 1974. ISSN 0016-7037.
- GUIMARAES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. New York ;: Wiley, 1998. ISBN 0471197742.
- JAKUBOVICS, J. *Magnetism and Magnetic Materials*. [s.n.], 1994. ISBN 9780521816144. Disponível em: <<http://siva.bgk.uni-obuda.hu/~szakacs/segedanyagok/0910/MEEN/coey-magnetism.pdf>>.
- JILES, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 2015. ISBN 9781482238884. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=2diYCgAAQBAJ>>.
- JORDAN, A.; SCHOLZ, R.; WUST, P.; FAHLING, H.; FELIX, R. Magnetic fluid hyperthermia (mfh): Cancer treatment with ac magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, v. 201, p. 413–419, JUL 1999. ISSN 0304-8853. 8th International Conference on Magnetic Fluids (ICMF), TIMISOARA, ROMANIA, JUN 29-JUL 03, 1998.
- KAREEM, S.; OOI, Y.; ABDULNOOR, S.; SHAMSUDDIN, M.; LEE, S. Influence of zinc on the structure and morphology of manganese ferrite nanoparticles. *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)*, v. 69, p. 103–106, 07 2014.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R.; FRIESER, R. *Introduction to Ceramics*. [S.l.: s.n.], 1960.
- KITTEL, C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 73, p. 155–161, Jan 1948. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.73.155>>.
- KLEKOTKA, U.; PIOTROWSKA, B.; SATULA, D.; KALSKA-SZOSTKO, B. Modified ferrite core-shell nanoparticles magneto-structural characterization. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, v. 444, p. 161–167, JUN 30 2018. ISSN 0169-4332.
- LEGGE, C. J.; COLLEY, H. E.; LAWSON, M. A.; RAWLINGS, A. E. Targeted magnetic nanoparticle hyperthermia for the treatment of oral cancer. *JOURNAL OF ORAL PATHOLOGY & MEDICINE*, v. 48, n. 9, p. 803–809, OCT 2019. ISSN 0904-2512.
- NARANG, S. B.; PUBBY, K. Nickel spinel ferrites: A review. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, v. 519, FEB 1 2021. ISSN 0304-8853.

OREFICE RODRIGO LAMBERT PEREIRA, M. d. M. M. *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações*. [s.n.], 2012. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>>.

PATADE, S. R.; ANDHARE, D. D.; KHEDKAR, M. V.; JADHAV, S. A.; JADHAV, K. M. Synthesis and characterizations of magnetically inductive mn-zn spinel ferrite nanoparticles for hyperthermia applications. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS*, v. 32, n. 10, SI, p. 13685–13692, MAY 2021. ISSN 0957-4522.

PELLENZ, L.; OLIVEIRA, C. R. S. de; JR, A. H. da S.; SILVA, L. J. S. da; SILVA, L. da; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. M. d. A. G. U. de; BORBA, F. H.; SILVA, A. da. A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY*, v. 305, JAN 15 2023. ISSN 1383-5866.

SHAW, S. K.; ALLA, S. K.; MEENA, S. S.; MANDAL, R. K.; PRASAD, N. K. Stabilization of temperature during magnetic hyperthermia by ce substituted magnetite nanoparticles. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, v. 434, p. 181–186, JUL 15 2017. ISSN 0304-8853.

SHOKROLLAHI, H.; JANGHORBAN, K. Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of mn-zn soft ferrites. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY*, v. 141, n. 3, p. 91–107, AUG 15 2007. ISSN 0921-5107.

SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*. Cambridge University, 2011. ISBN 9780521886697. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/books/magnetic-materials/4C8C2C5DF32C9E8D528E1E8D26381C1F>>.

THAKUR, P.; GAHLAWAT, N.; PUNIA, P.; KHARBANDA, S.; RAVELO, B.; THAKUR, A. Cobalt nanoferrites: a review on synthesis, characterization, and applications. *JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY AND NOVEL MAGNETISM*, v. 35, n. 10, p. 2639–2669, OCT 2022. ISSN 1557-1939.

UMENEI, A. E.; MELIKHOV, Y.; JILES, D. C. Models for extrapolation of magnetization data on magnetic cores to high fields. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 47, n. 12, p. 4707–4711, 2011.