



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

DYEGO MAIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS DE ÓXIDO DE FERRO

Recife

2021

DYEGO MAIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS DE ÓXIDO DE FERRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais
Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Eduardo Padrón Hernández

Coorientador: André Galembeck

Orientador externo: Raquel Milani

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

O48s Oliveira, Dyego Maia de
Síntese e caracterização de esferas ocas de óxido de ferro / Dyego Maia deOliveira.
– 2021.
60 f.: il., fig.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
de Materiais, Recife, 2021.

Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Esferas nanométricas ocas. 3. Óxido de ferro.
4. Hard-template. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2021 - 167

DYEGO MAIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS DE ÓXIDO DE FERRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovado em: 17/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr^o. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
(Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr^o. Héber Cláudius Nunes Silva
(Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho à minha esposa, Josiane Honório da Fonseca Silva Maia, por tudo. Por todo suporte e companheirismo, em todas as áreas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente e primeiramente a Deus.

A minha esposa e família.

Aos amigos. Em especial, ao Prof. Eduardo Padrón Hernández, Raquel Milani, Ramón Raudel e Yuset Gerra, bem como, a todos amigos do laboratório.

A todos que ajudaram na elaboração deste trabalho, seja de forma direta ou indireta.

Aos amigos e professores da Universidade Federal de Alagoas: Rusiene Monteiro, Mário Meneghetti e Rayssa Motta.

Não podendo deixar de agradecer as agências brasileiras de fomento que deram suporte para manutenção do programa e da estrutura de laboratórios: CAPES, CNPq, FINEP, FACEPE. Agradeço também a UFPE e especialmente ao Departamento de Física.

RESUMO

No presente trabalho apresentamos uma nova rota para a fabricação de esferas ocas de 142 ± 9 nm de diâmetro formadas por compostos de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A nova rota é baseada na metodologia descrita por Yoshikawa combinada com uma proposta de Kobayashi utilizando nanopartículas de poliestireno (PS) como *template*. As análises por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e UV-Vis, indicam que nosso sistema intermediário (partículas *core-shell*) é formado por hidróxido de ferro ($\alpha\text{-FeOOH}$) possuindo uma camada de 25 ± 4 nm suportada sobre partículas de PS. Numa etapa posterior, as esferas foram separadas do molde de PS para formar uma casca esférica de hematita com alguns traços de alfa hidróxido de ferro. A detecção dessa fase cristalina foi possível usando difração de raios X combinada com espectroscopia Raman.

Palavras-chave: esferas nanométricas ocas; óxido de ferro; *hard-template*.

ABSTRACT

In the present work we present a new route for the manufacture of hollow spheres of 142 ± 9 nm in diameter formed by iron compounds (α -Fe₂O₃). The new route is based on the methodology described by Yoshikawa who combined with a proposal from Kobayashi using polystyrene nanoparticles (PS) as a template. Transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and UV-Vis analyses indicate that our intermediate system (core-shell particles) is formed by iron hydroxide (α -FeOOH) with a layer of 25 ± 4 nm supported on PS particles. At a later stage, the spheres were separated from the PS mold to form a spherical hematite shell with some traces of alpha iron hydroxide. The detection of this crystalline phase was possible using X-ray diffraction combined with Raman spectroscopy.

Keywords: hollow nanometer sphere; iron oxide; hard-template.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - | (a) Estruturas <i>single-shell</i> (b) estruturas <i>multi-shell</i> (c) estruturas <i>ratle-type</i> . | 17 |
| Figura 2 - | Relação entre domínio magnético e espessura da casca. | 21 |
| Figura 3 - | Representação de molécula anfifílica, micela e lipossoma | 23 |
| Figura 4 - | Esquema representativo efeito <i>kinkerdall</i> | 24 |
| Figura 5 - | Etapas de formação de esferas ocas utilizando estratégia de <i>hard-template</i> . | 25 |
| Figura 6 - | Representação da técnica de <i>lost-warx</i> . | 27 |
| Figura 7 - | Etapas sintéticas. | 33 |
| Figura 8 - | Esquema reacional degradação térmica da ureia. | 33 |
| Figura 9 - | Imagem da Amostra 1 por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários. A imagem inserida foi feita por elétrons retroespalhados. | 38 |
| Figura 10 - | Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem da Amostra 1. | 39 |
| Figura 11 - | (a) Imagem da Amostra 2 de microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários e ampliação imagem de elétrons retroespalhados. (b) Imagem da Amostra 2 de microscopia eletrônica de transmissão. | 41 |
| Figura 12 - | Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem de microscopia de varredura da Amostra 2 | 42 |
| Figura 13 - | Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem de microscopia de transmissão da Amostra 2. | 43 |
| Figura 14 - | Imagem da Amostra 3 por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários. | 44 |
| Figura 15 - | Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem de microscopia de varredura da Amostra 3 | 45 |
| Figura 16 - | Mapeamento elementar por EDS sobre a Amostra 2. | 46 |
| Figura 17 - | Mapeamento por EDS Amostra 3 | 47 |
| Figura 18 - | Difratogramas de raios X das Amostras 2 e 3. | 48 |
| Figura 19 - | (a) Espectros da Amostra 2 com variação da potência do laser incidente (b) comparativo entre espectro das Amostras 2 e 3 | 50 |
| Figura 20 - | Espectros de FTIR para Amostra 2 e para o PS. | 51 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|----------------------------------------|
| PS | poliestireno |
| RMN | ressonância magnética nuclear |
| RAM | memória de acesso aleatório |
| HD | disco rígido |
| PVP | polivinilpirolidona |
| nm | nanômetro |
| pm | picômetro |
| PDADMAC | poli(cloreto de dialil-dimetil amônio) |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | ESTADO DA ARTE | 17 |
| 2.1 | Estruturas Ocas | 17 |
| 2.2 | Estratégias de Síntese | 22 |
| 2.3 | Características Estruturais dos Óxidos de Ferro | 28 |
| 3 | MATERIAIS E METODOS | 32 |
| 3.1 | Procedimento Experimental | 32 |
| 3.1.1 | Preparação da Amostra 1 | 34 |
| 3.1.2 | Preparação da Amostra 2 | 34 |
| 3.1.3 | Preparação da Amostra 3 | 35 |
| 3.2 | Caracterização | 35 |
| 3.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 35 |
| 3.2.2 | Microscopia Eletrônica de Transmissão | 36 |
| 3.2.3 | Difração de Raios X | 36 |
| 3.2.4 | Espectroscopia Raman | 37 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5 | CONCLUSÕES | 53 |
| | REFERÊNCIAS | 54 |

1 INTRODUÇÃO

A utilização de nanomateriais como parte ou totalidade de um produto, seja em equipamentos, cosméticos ou alimentos, vem crescendo consideravelmente devido ao amplo campo de aplicações (WERNSDORFER *et al.*, 1996). Além das aplicações, existe a motivação devido a propriedades ímpares alcançadas em sistemas formados por nanomateriais. Incorporar nanoestruturas a fim de desenvolver um novo produto ou anexar/aprimorar novas características a produtos já existentes tem sido a motivação de muitos grupos de pesquisa. Muitas destas, já estão bem estabelecidas e pautadas em três pilares: composição, tamanho e forma (APPELL, 2002).

A escolha de um determinado material está diretamente relacionada com a propriedade físico-química que este pode atingir. Relacionada a propriedades óticas, magnéticas, elétricas, térmicas, mecânicas, reológica, etc (MAZARI *et al.*, 2021). Nanomateriais estão bem presentes em nosso dia a dia, na tecnologia de alimentos, medicamentos, cosméticos, energia, embalagem, dentre outros (CHEN, L. *et al.*, 2021). A aplicação de nanopartículas já se encontra bem alicerçada, gerando uma necessidade no desenvolvimento de materiais nanoestruturados avançados (XU, Y. *et al.*, 2021). A síntese de novos materiais nanoestruturados e busca por novas metodologias é hoje uma tendência, e promete desempenhar um papel muito importante em tecnologias futuras, graças as propriedades que permitem à versatilidade de aplicações (STEPHANIE *et al.*, 2021).

Dentre os materiais nanoestruturados tem um grande destaque, os materiais ocos, que são estruturas que possuem em seu interior espaço vazio, os quais podem ser, *single-shell*, *multi-shell* ou *rattle-type* (ZHU *et al.*, 2020). Estes materiais são obtidos em vários tamanhos, diferentes formas geométricas e composições. Considerados como uma classe especial dentre os materiais nanoestruturados, a procura pelo desenvolvimento destes vem se destacando nas últimas décadas (LI, J. *et al.*, 2021). Alguns trabalhos se destacam no que se diz respeito à nanoestrutura oca, destacando Matijevic e colaboradores (KAWAHASHI; MATIJEVIC´, 1991) que descrevem a obtenção e caracterização de nanoesferas ocas de óxido de ítrio de aproximadamente 200 nm, utilizando como estratégia de síntese *hard-template*. Outro trabalho que merece destaque é o de Caruso (CARUSO, Frank; CARUSO, Rachel A.;

MÖHWALD, 1998) que utilizou a estratégia *hard-template* para sintetizar esferas submicrométricas de óxido de silício. Por apresentar altíssima área superficial e baixa densidade, estas estruturas, exibem um grande potencial e um amplo campo de aplicação como sensoriamento, catálise química, baterias recarregáveis, supercapacitores e produção de energia (ZAREZADEH MEHRIZI *et al.*, 2020).

Quando incorporamos características específicas à estrutura de casca nanométrica, abre-se ainda mais o leque de aplicação desta classe de materiais, podendo ser utilizada de forma mais direcionada e específica (TAKAI-YAMASHITA; FUJI, 2020). Podemos observar no trabalho desenvolvido por Fang (FANG *et al.*, 2012), a descrição do aprimoramento de um processo catalítico aplicando estruturas ocas de aluminossilicatos em catálise, através do controle do tamanho dos poros.

Devido ao ambiente confinado presente nas estruturas ocas, a busca por novas alternativas tem despertado bastante interesse para aplicação em catálise, sendo esta observada no trabalho feito por Liu e colaboradores (LI, Y. *et al.*, 2019). Este trabalho, utiliza estruturas de octaedros ocas de semicondutores de CuInS_2 , obtidas utilizando a síntese *self-template*, visando a produção de hidrogênio através de processos fotocatalíticos. Estruturas ocas de morfologia esférica, compostas de óxido de ferro, também podem ser observadas em trabalhos como o de Bonil Koo (KOO *et al.*, 2012) que demonstram o estudo sobre a aplicação destas estruturas em baterias de lítio, relatando o aumento de desempenho ao utilizar estas estruturas. O ferro é um dos elementos mais abundantes da terra (DUARTE, 2019), perdendo apenas para o oxigênio, silício e alumínio, além de ser bastante versátil. Apresenta alta biocompatibilidade e somada com suas propriedades magnéticas, torna materiais nanoestruturados formados por ele, alvo para pesquisas de todas as áreas da ciência.

Para diferentes aplicações, se faz necessário alcançar algumas características, as quais são: monodispersividade, controle de forma, reprodutibilidade, escalabilidade e complexidade de síntese. O imageamento por ressonância magnética (RMN) é uma técnica muito importante dentro da medicina, e nela é possível observar eventos biológicos como expressão genética, metástase em níveis celulares e subcelulares, e utilização de partículas magnéticas como agentes de contraste (HUANG, M. *et al.*, 2020). Já foram encontradas partículas magnéticas em pulmão, fígado e baço, provenientes do material de contraste para imageamento por RMN (RUIZ-CABELLO,

[s.d.]), e assim como toda aplicação biológica, a forma com que esse material será excretado e sua toxicidade é um ponto a ser estudado. Chaves e colaboradores (CHAVES *et al.*, 2005) reportaram o acúmulo de partículas magnéticas em pulmões de camundongos por três meses, relatando nenhuma associação citotóxica com o material magnético. A metabolização destas partículas ocorre de forma enzimática a nível celular como já foi relatado por Robson e Richiter (IN; ANIMALS; RICHTER, 1959; NISSIM; ROBSON, 1949), atribuindo e destacando a importância da ferritina e transferrina, no processo de biodegradação destas nanopartículas de ferro. A excelente biocompatibilidade somada ao ambiente confinado (espaço vazio) e à baixíssima densidade, conferem às estruturas ocas de óxido de ferro, como as que foram propostas neste trabalho, promissoras aplicações em liberação controlada de medicamentos, agente de contraste em imageamento por RMN dentre outras aplicações biológicas.

Materiais ocas formados de fases magnéticas têm uma promissora aplicação em disco rígido, memórias aleatórias (RAMs) ou em aplicações biológicas, como já mencionado anteriormente, com liberação controlada de medicamentos e magnetohipertermia (JAFFARI; BAH; SHAH, S. I., 2021). Alguns trabalhos já demonstram a importância do estudo e as características singulares de materiais magnéticos em escala nanométrica. Quan-Lin Ye (YE, Q.-L. *et al.*, 2009) relatou propriedades óticas e anisotropia magnética em sistemas de esferas ocas submicrométricas de Fe_3O_4 comparado com sua forma densa, possuindo características de filme fino devido a espessura da casca, e estados de magnetização fundamentais devido à sua forma curva (STREUBEL *et al.*, 2016). Características e propriedades magnéticas já foram demonstradas por Manfred Albrecht e Revoredo e colaboradores, demonstrando propriedades magnéticas em arranjos de nanocapacetes magnéticos (ALBRECHT *et al.*, 2005; REVOREDO *et al.*, 2020). Satoru Kobayashi e colaboradores (CHIBA *et al.*, 2020) descrevem estudos em esferas ocas de Fe_3O_4 , mostrando a presença de estados magnéticos do tipo vortex descrevendo reversão de magnetização de primeira ordem. Estes fenômenos em materiais nanoestruturados de morfologias curvas que apresentem monodomínio magnético já foram demonstrados tanto experimentalmente (PINILLA-CIENFUEGOS *et al.*, 2016) quanto em trabalhos teóricos (GUERRA *et al.*, 2016). Por meio de rota *hard-template*, Yoshikawa e colaboradores (OHNISHI *et al.*, 2006; YE, Q.-L. *et al.*, 2009) sintetizam

estruturas ocas de ferro e cobalto por deposição química direta, utilizando como molde partículas de poliestireno (PS) de 600 nm. Enfatizando a importância na procura, confecção e estudo de materiais nanoestruturados avançados, podendo destacar as estruturas alvo deste trabalho, esferas ocas formadas por óxido de ferro que além de suas propriedades óticas e magnéticas, sua abundância e biocompatibilidade são características que valem destaque.

Estudos utilizando ferramentas de simulação micromagnéticas são realizados por nosso grupo de pesquisa (GUERRA *et al.*, 2016), estudando propriedades oriundas de tamanho e morfologia, estados magnéticos fundamentais, velocidade de propagação de paredes de domínio magnético, mecanismos de reversão de magnetização e propriedades micromagnéticas em arranjos contendo nanotubo, nanofios e esferas ocas compostas por materiais magnéticos, tem sido uma das principais motivações para o desenvolvimento do presente trabalho. Guerra (GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018) também já demonstrou através de simulação micromagnética, velocidade de inversão de magnetização coerente e estados magnéticos fundamentais tipo vórtex e onion em arranjos contendo esferas ocas de cobalto (GUERRA DAVILA; PENA GARCIA; PADRON HERNANDEZ, Eduardo, 2018). Diante disto, e de todas as possibilidades de aplicação que envolvem as estruturas esféricas ocas, nosso objetivo é investigar e desenvolver trabalhos que unem dados experimentais e teóricos, com a finalidade de entender os mecanismos de reversão de magnetização, observar estados magnéticos fundamentais, dentre outros comportamentos magnéticos em sistemas reais. Com isso o desenvolvimento de uma estratégia de síntese coerente a fim de obter estruturas ocas de óxido de ferro, assim como a caracterização de sistemas contendo estas nanopartículas, conferem a este trabalho uma atenção especial.

Estruturas ocas também são de grande interesse do nosso grupo de pesquisa e este surgiu da possibilidade de correlacionar dados teóricos obtidos por simulação micromagnética com dados reais (experimentais) através da obtenção e caracterização destas estruturas. Obter estruturas esféricas ocas, significa obter estruturas com características magnéticas fundamentais e poder estruturar eventos como reversão de magnetização e influência da forma do material. Este trabalho tem como objetivo a obtenção de estruturas esféricas ocas de óxido de ferro.

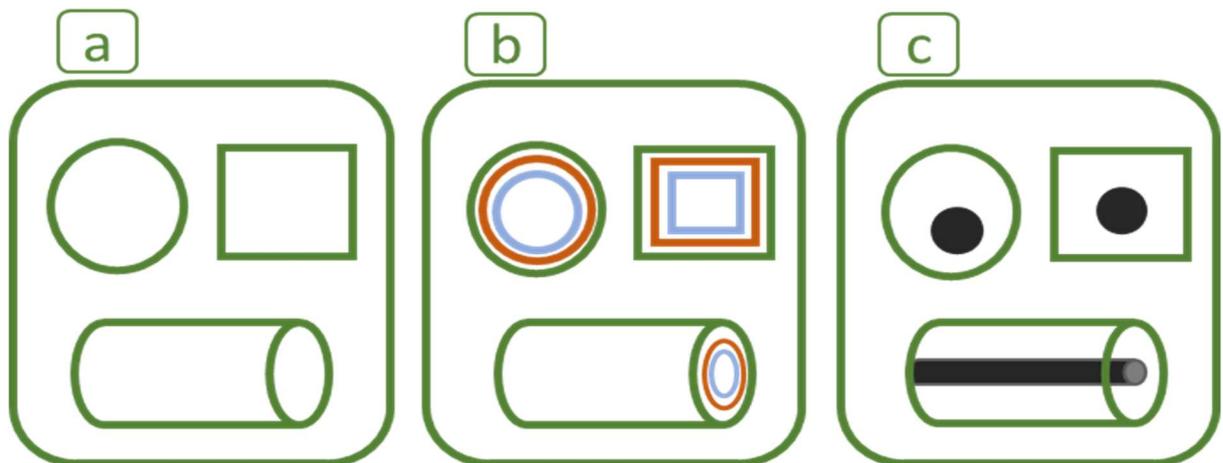
Especificamente, nos propomos obter estruturas de cascas esféricas regulares através da obtenção de condições sintéticas, que nos permitam dominar uma estratégia de síntese. Possibilitando controlar parâmetros geométricos que permita ao nosso grupo o estudo de propriedades magnéticas destes sistemas.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Estruturas Ocas

Materiais nanoestruturados ocas são estruturas que possuem em sua arquitetura um espaço vazio e que podem ser classificados como (GUERRA *et al.*, 2016): **single-shell** - uma única camada externa, **multi-shell** - duas ou mais camadas internas e **rattle-type** - partícula aprisionada no espaço vazio, pode apresentar uma ou mais camadas de casca. Na **Figura 1**, mostrasse um esquema com cada um desses tipos de estrutura. As nanoestruturas ocas são consideradas uma classe especial dentre os materiais nanoestruturados, onde a composição, tamanho, espessura e distribuição de tamanho, determinam e direcionam a aplicação destes materiais (MAZARI *et al.*, 2021). Nos últimos anos, após um controle de síntese englobando tamanho e morfologia na obtenção de nanopartículas, a procura por métodos de confecção de estruturas ocas cresceu e vem ganhando destaque em muitos trabalhos na literatura.

Figura 1 – (a) Estruturas single-shell (b) estruturas multi-shell (c) estruturas rattle-type.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O interesse por confeccionar estruturas ocas, é motivado por emergentes aplicações em vários ramos da ciência. Várias estratégias para síntese de estruturas ocas são descritas, despertando o interesse pela obtenção destas numa vasta gama de materiais e conseqüentemente podendo ser aplicadas em vários sistemas (GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018). Estruturas ocas agem

mais que um agente reológico ou componente de concentração dentro de um sistema. São obtidas de muitos materiais diferentes que atribuem características direcionadas para sua aplicação. Características oriundas do tamanho, número de cascas, forma, fase cristalina, composição e porosidade podem fazer com que estas estruturas sejam utilizadas em sensores, disco rígido (HD), memórias aleatórias (RAM), aumento de área superficial para catálise, produção de energia, além de aplicações em sistemas biológicos como liberação de substâncias sensíveis, liberação controlada de medicamento, imageamento por ressonância magnética nuclear ou magnetohipertermia (QIAN *et al.*, 2021).

Estruturas *single-shell*, como o próprio nome já diz, possui uma única parede externa, e são obtidas através de várias estratégias descritas na literatura. Pioneiro na obtenção de esferas ocas Matjevic (KAWAHASHI; MATIJEVIC', 1991) descreve a síntese de estruturas ocas de óxido de ítrio, utilizando *hard-template* como estratégia de síntese que se baseia na formação de uma camada de carbonato de ítrio na superfície das partículas de poliestireno (PS), neste trabalho o autor utiliza partículas de aproximadamente 180 nm. A formação da cobertura de carbonato de ítrio é feita através do aumento do pH ocasionado pela formação dos subprodutos da degradação da ureia, que a partir de 85 °C degrada formando íons carbonato e amônia. A conversão de carbonato de ítrio para óxido e remoção do núcleo é feita por tratamento térmico. O autor detalha bem os parâmetros térmicos, pois a remoção do núcleo é uma etapa muito importante para obtenção de esferas ocas com superfície regular e morfologia íntegra.

Estruturas *multi-shell* por apresentarem mais de uma camada são bastante utilizadas em catálise e baterias de lítio onde se acredita que com o controle do número de camadas é possível controlar a penetração destes íons nas estruturas (WANG, Xi *et al.*, 2010), controlando assim a concentração dos sais metálicos no processo de adsorção. Estruturas *multi-shell* também apontam questões envolvendo fotocatalise, que devido a reflexões em ambiente confinado, já presente em estruturas *single-shell*, acredita-se que múltiplas reflexões no interior das estruturas amplificam fenômenos catalíticos. Zeng e colaboradores (ZENG, Y. *et al.*, 2010) descrevem o aumento do poder catalítico da rodamina-B utilizando estruturas *multi-shell* de titânia,

atribuindo o aumento de aproximadamente 30% a múltiplas reflexões destas estruturas.

Diferentes composições, acarretam diferentes aplicações. Desta maneira é possível encontrar estruturas ocas sendo aplicadas também em sensores gasosos, óticos e químicos (LI, X. L. *et al.*, 2004; ZHANG, Jun *et al.*, 2009). Estruturas ocas formadas por óxido de semicondutor já foi relatada por Wang e colaboradores (ZHANG, Jun *et al.*, 2010), atribuindo a promissora aplicação em sensores por apresentar espaço vazio em seu interior, o que também é atribuído a estruturas porosas. Estas estruturas apresentam uma boa relação área superficial/volume, levando os espaços vazios oriundos dos poros ou da estrutura oca facilitando a difusão do gás ao interior da partícula, aumentando a sensibilidade, e conseqüentemente, o poder de detecção. Wang (CHEN, Y. J. *et al.*, 2006) aplica esferas ocas de SnO₂ e SnO₂/nanopartículas de ouro, no sensoriamento de etanol, se mostrando excelente tanto em seletividade quanto em robustez. Ele ainda atribui o aumento da sensibilidade às nanopartículas de ouro, e se tratando de nanopartículas de metais nobres, este pode ser aplicado em catálise heterogênea.

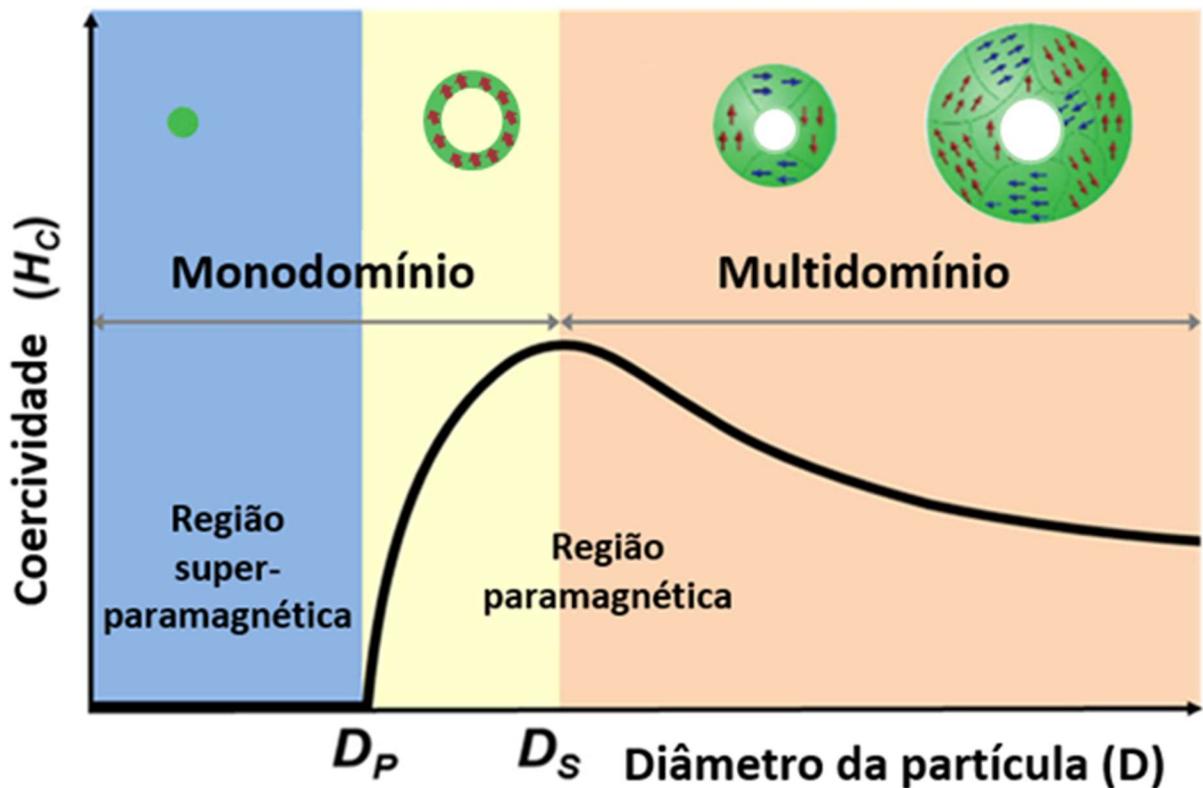
Esferas ocas formadas por óxido de ferro já foram relatadas por Yoshikawa e colaboradores (OHNISHI *et al.*, 2006), obtendo estruturas por *hard-template*, tendo como objetivo estudar propriedades magnéticas contidas em sistemas que contém nanoestruturas ocas. Neste trabalho Yoshikawa obtêm estruturas ocas tanto de ferro quanto de cobalto em fases magnéticas distintas. É utilizado calcinação tanto para remoção do núcleo quanto para obter determinada fase cristalina e utilizam como molde esferas de poliestireno de 600 nm. Durante a calcinação, para obtenção de esferas ocas de cobalto (Co) metálico na fase cristalina cúbica de fase centrada de Co, o autor utiliza atmosfera mista 1:1 de H₂/N₂ em temperatura de 400 °C. Para obtenção de esferas de Co₃O₄, utiliza ar e relata a obtenção da fase hexagonal compacta de Co quando faz o tratamento térmico com H₂/N₂ nas esferas ocas de óxido ao invés das partículas *core-shell*. Já para as esferas de ferro, o autor faz um tratamento térmico a 500 °C com atmosfera inerte de N₂ para obtenção das esferas ocas de magnetita. A 500 °C sem atmosfera inerte para obtenção de hematita e 350 °C com atmosfera mista 1:1 de H₂/N₂ para obtenção de esferas ocas de ferro metálico na fase alfa.

Em outro trabalho, Yoshikawa e colaboradores (YE, Q.-L. *et al.*, 2009) relatam além de estudos em estruturas ocas de magnetita visando as propriedades magnéticas, os autores relatam propriedades de anisotropia magnética e fenômenos óticos contidos nessas estruturas. Com o interesse de observar efeitos de anisotropia de forma devido ao formato esférico das partículas. Desta forma, os autores fizeram um paralelo entre partículas ocas e partículas similares de formato esféricos, porém densas. Para isto, as amostras foram depositadas em um substrato em forma de filme e foram realizadas medidas magnéticas no sentido perpendicular e no sentido paralelo ao campo. Sua morfologia oca e o campo incidido na amostra em diferentes ângulos, apresentou diferentes respostas. Por apresentar uma casca de 40 nm, estas partículas podem apresentar características de um filme fino, sendo relatado também outro fenômeno neste trabalho: as esferas de morfologia oca apresentam coloração verde, enquanto as partículas densas obtidas com tamanho aproximado possuem coloração preta, resultado das interações da luz (difração, reflexão e absorção) com a matéria. Os autores atribuem este fenômeno ao espalhamento Mie que é uma sinal originado de um espalhamento elástico entre a luz, no caso a luz visível, e partículas que tem o diâmetro semelhante ao comprimento de onda incidente.

Já é bem estabelecido que sínteses monodispersas de nanopartículas apresentam características direcionadas e únicas dentro de um sistema. Sendo assim, podemos observar no trabalho de Zihua Wu (WU, Z. *et al.*, 2019) a relevância de obter sistemas monodispersos, que é demonstrada através da amplitude (580-1050 nm) de sinais oriundos de ressonância de plasmon em sistemas monodispersos de nanobastões de ouro. Contudo, se tratando de estruturas ocas não poderia ser diferente, o controle do tamanho das partículas assim como a espessura da casca é um parâmetro muito importante. Quan-Lin Ye (YE, Q. L. *et al.*, 2007), também descreve um estudo direcionado a monodomínio magnético em esferas ocas de magnetita. Na **Figura 2** é apresentada uma curva com os possíveis estados magnéticos e modificações na coercividade em esferas ocas na medida que se estreita a espessura da casca. Considerando a estrutura da casca em escala nanométrica, esta pode ser vista como um filme fino curvado, corroborando com a ideia de que quanto menor a partícula, ou no nosso caso, a espessura da casca, está diretamente ligada com a presença de monodomínio magnético. Com esta mesma ideia Kobayashia (CHIBA *et al.*, 2020) também sintetiza esferas ocas de magnetita e

relata estudos direcionados a estados magnéticos tipo *vórtex* em estruturas ocas de 400 nm. Por se tratar de uma síntese que utiliza como estratégia *soft-template*, as partículas obtidas não possuem necessariamente o mesmo tamanho, sendo muito árduo o controle morfológico das estruturas em comparação com outras estratégias de síntese.

Figura 2– Relação entre domínio magnético e espessura da casca.



Fonte: adaptada (GUERRA *et al.*, 2016)

Estruturas ocas ferromagnéticas podem apresentar propriedades únicas em relação a estruturas densas de mesmo tamanho, além do espaço confinado sua geometria curva confere propriedades únicas ao material, como remanência magnética e alta coercividade (ALIVISATOS *et al.*, 2009). Estas características morfológicas influenciam de forma direta na coercividade, esta, por sua vez, depende diretamente do movimento da parede de domínio e a barreira de propagação dos domínios ao longo da superfície, e que é mais rápida em superfícies curvas que planas (STREUBEL *et al.*, 2016). A forma curvada da casca, parâmetro que é de grande interesse do nosso grupo, permite que estruturas magnéticas bidimensionais curvas

possuam propriedades únicas provenientes de anisotropia e efeitos magnetoquirais que estão ancorados a superfícies regulares e ao estreitamento da espessura da casca (GUERRA *et al.*, 2016). Isso resulta em aumento da coercividade magnética, além de efeitos, como o aumento da velocidade de movimento da parede de domínio que são modificados ou acentuados (STREUBEL *et al.*, 2016). Tais particularidades são estudadas e previstas teoricamente por meio de simulação micromagnética, que estuda as propriedades magnéticas de estruturas nanométricas, e é um tema muito abordado por nosso grupo de pesquisa. A aproximação micromagnética tem revelado grandes resultados que ainda precisam de resultados experimentais para serem confirmadas. Por isso se faz necessário a obtenção de forma controlada de estas estruturas.

2.2 Estratégias de Síntese

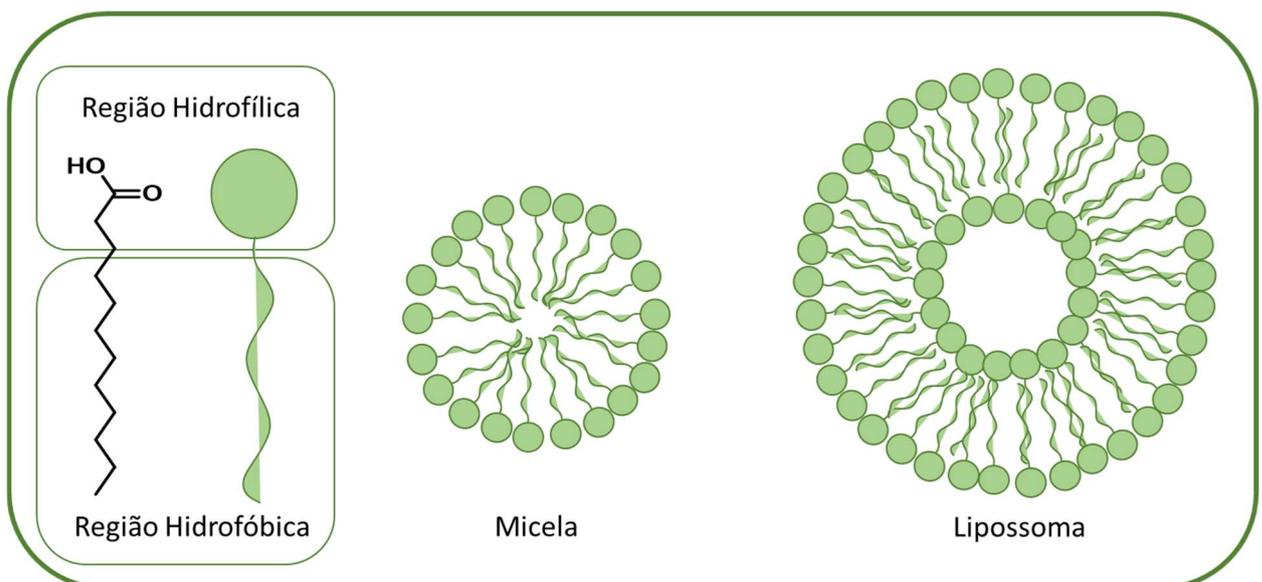
De modo geral as estratégias de síntese visando a confecção de estruturas micro/nanoestruturadas ocas podem ser divididas em quatro tipos (WIESZCZYCKA *et al.*, 2021):

- **Self-template** - Estratégia de síntese apresenta-se normalmente em duas etapas, sendo a primeira, a obtenção de partículas na geometria desejada e a segunda, o processamento das partículas da primeira etapa com a finalidade de deixá-las ocas. Amadurecimento de Osvald, efeito *Kinkerdall* e substituição galvânica.
- **Free-template** - Estratégia de síntese que utilizada geralmente para produção de tubos através de anodização. Esta estratégia já é bem estabelecida e muito utilizada na produção de nanotubos de titânio.
- **Soft-template** - consiste na obtenção de estruturas através do ordenamento estéreo induzidos em um sistema.
- **Hard-template** - Consiste em utilizar uma estrutura secundária como molde e posterior deposição do material ou de seu precursor, obtendo assim materiais no formato do molde utilizado. Como resultado oferece uma estrutura intermediária tipo *core-shell*. A deposição na superfície do molde pode ser obtida por: *Layer by layer*, deposição química direta, por

modificação de superfície, adsorção por nanoporos e *Lost-Wax Approach* – modelagem por molde, seguido da remoção do núcleo, que pode ser por tratamento térmico ou através de uso de solvente com afinidade seletiva ao núcleo.

A estratégia por *soft-template* tem como base sistemas emulsificados, micelas ou vesículas em sua maioria, podendo também ser executado utilizando bolhas de gás. Micelas, lipossomas, vesículas e emulsões são a base para esta estratégia e apresentam um ponto em comum, são estruturas que utilizam moléculas anfifílicas em seu esqueleto, **Figura 3**. Moléculas anfifílicas em sua maioria são hidrocarbonetos de cadeia longa dispostos em sua estrutura uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica. Estas estruturas também são utilizadas como bases para estabilização de sistemas nanoparticulados e têm como objetivo diminuir a tensão superficial das partículas evitando a formação de aglomerados e otimizando a dispersão das partículas no sistema. Para a estratégia por *soft-template* estes sistemas atuam induzindo e/ou limitando o crescimento, ocorrendo reações em ambiente confinado, promovendo um controle de tamanho e morfológico.

Figura 3– Representação de molécula anfifílica, micela e lipossoma.



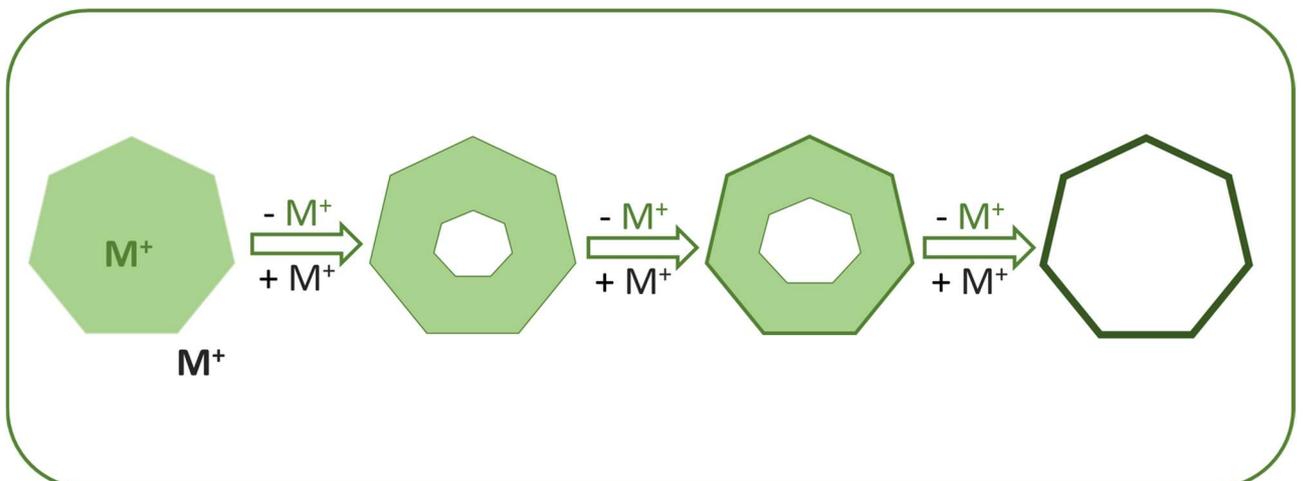
Fonte: Elaborado pelo autor.

Estruturas ocas de níquel foram sintetizadas por *soft-template* por Wang (WANG, N. *et al.*, 2008). Os autores formam estruturas de níquel utilizando bolhas

estabilizadas por polivinilpirolidona (PVP). As bolhas são originadas do refluxo do solvente e estabilizadas pelo polímero, onde os núcleos de níquel tendem a se orientar próximo a superfície da bolha, tendo por ordenamento estéreo condições favoráveis para formação das nanoestruturas ocas. Os processos envolvidos para formação de partículas ocas utilizando a estratégia de síntese *self-template* são processos que têm descrição simples, mas que merecem devida atenção, pela complexidade físico-química envolvida no processo. Efeito *Kinkerdall* (NAKAJIRNA, 1997) é o nome de um processo que se baseia na migração de átomos na interface entre dois metais com diferentes taxas de difusão atômica.

A **Figura 4** apresenta um esquema do efeito *Kinkerdall* em uma sequência de migração dos íons metálicos M^+ . É um fenômeno indesejado na metalurgia pois promove espaços vazios em soldas, tornando a motivação da investigação para que este efeito não ocorra. Em contrapartida, é uma ótima ferramenta na produção de estruturas ocas (GONZÁLEZ; ARBIOL; PUNTES, 2011). Jia Liu e colaboradores (LI, Y. *et al.*, 2019) descrevem a síntese de octaedros ocas *single-shell* de $CuInS_2$ por *self-template*, aplicando estas estruturas em um procedimento fotocatalítico na produção de hidrogênio a partir da hidrólise da água. Neste trabalho além do poder fotocatalítico do material, também é relatada a preferência na direção durante a troca entre os íons Cu^+ e In^{3+} (efeito *Kinkerdall*) em relação aos planos cristalinos do material, além dos íons possuírem raios próximos 77 pm e 72 pm respectivamente, promovendo estruturas monodispersas e com controle da espessura de casca muito uniforme.

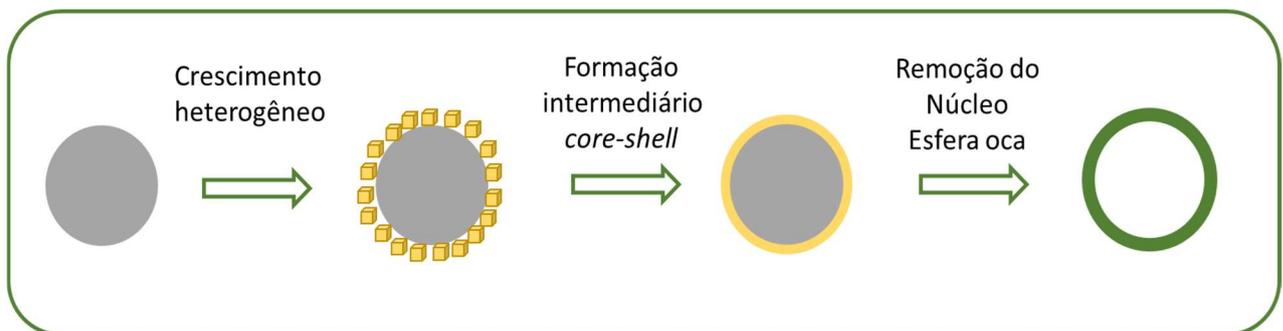
Figura 4- Esquema representativo efeito *kinkerdall*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Hard-template possivelmente é a técnica mais utilizada na obtenção de estruturas ocas (MARCOS-HERNÁNDEZ; VILLAGRÁN, 2018), por se basear na formação de um intermediário, *core-shell* a morfologia do material oco final corresponde a morfologia do núcleo (*core*). Além disso, a formação da casca (*shell*) depende de vários fatores como: tensão superficial, afinidade química (entre a casca e o núcleo), além de nucleação homogênea por parte dos precursores da casca. Atenções devem ser direcionadas ao processo de remoção do núcleo (DICKINSON *et al.*, 2007). A **Figura 5** apresenta um esquema resumido da técnica.

Figura 5– Etapas de formação de esferas ocas utilizando estratégia de *hard-template*.



Fonte: Elaborada pelo Autor

Neste método é muito importante a interação entre a superfície do núcleo com o material a ser depositado, para que o crescimento seja uniforme. Desta maneira são descritas algumas formas de obtenção da casca. Muitas estruturas ocas foram fabricadas por *hard-template* através da deposição química direta, e esta técnica baseia-se na hidrólise controlada do alcóxido de metal ou semimetal a ser depositado na presença do *template* (SIERRA-SALAZAR *et al.*, 2019). A importância da atração eletrostática entre a superfície do *template* e as espécies químicas presentes no sistema é destacada no trabalho de Fang-Qiong Tang (WANG, P.; CHEN, D.; TANG, F. Q., 2006) onde se descreve a obtenção de estruturas ocas de óxido de titânio e utiliza-se tetrabutóxido de titânio em meio de acetonitrila/etanol em presença de hidróxido de amônio. Neste trabalho é descrita a importância da utilização de hidróxido de amônia para funcionalizar a superfície das partículas de poliestireno, promovendo uma mudança de polaridade, possibilitando a formação de uma casca uniforme além

de melhorar a dispersão das partículas de PS no sistema. Esta última característica, irá evitar a deposição em formado de partículas aglomeradas como foi demonstrado ao se utilizar água ao invés de amônia. Os autores sugerem a formação de uma barreira repulsiva entre as partículas de poliestireno, garantindo a formação uniforme da casca quando se encontram na presença de amônia.

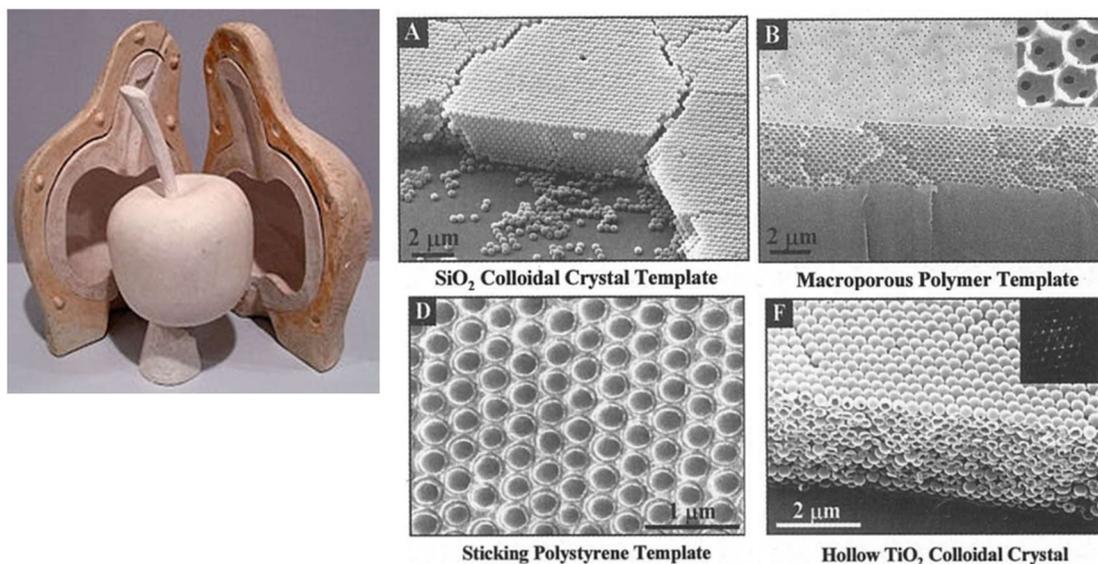
Outra técnica utilizada para formação das cascas é a *layer-by-layer*, apresentada primeiramente por Caruso (CARUSO, Frank; CARUSO, Rachel A.; MÖHWALD, 1998). Neste trabalho o autor utiliza camadas de partículas de sílica de aproximadamente 25 nm em poli(cloreto de dialil-dimetil amônio) (PDADMAC), polímero utilizado como modificador da superfície, a fim de alterar a atração eletrostática entre as partículas e o poliestireno de 630 nm. O autor atribui o controle morfológico ao número de camadas sílica/polímero. Com isso, quanto maior é o número de camadas, mais espessa se torna a casca, que conseqüentemente irá manter a morfologia da partícula após o processo de calcinação. Seguindo a mesma ideia e utilizando *layer-by-layer*, em outro trabalho, Caruso e colaboradores (CARUSO, F. *et al.*, 2001) descrevem a síntese de esferas ocas a partir de partículas magnéticas de magnetita e partículas de magnetita e sílica, obtendo partículas sub micrométricas de tamanhos variados. Isso controlado pelo número de camadas que no produto final repercutem nas propriedades magnéticas do material.

Além de partículas de poliestireno, nanopartículas de sílica são bem utilizadas na produção de estruturas ocas, por deposição química direta. Lynden A. Archer (LOU, X. W.; YUAN; ARCHER, 2007) demonstra a confecção de esferas ocas *single-shell*, *double-shell* e *rattel-type* de óxido de estanho, mostrando um eficaz procedimento para obtenção de estruturas bem definidas e monodispersas por síntese hidrotermal. O autor utiliza uma solução de etanol 37% como solvente, em presença de ureia, usando estanato de potássio como precursor. Para o *template*, o autor utiliza esferas de sílica, que são removidas por dissolução por solvente específico, neste caso solução 2% HF. Para aquisição de estruturas *double-shell*, o autor submete a partícula *core-shell* sílica@SnO₂ a uma nova síntese de deposição. Para evitar a ocorrência de deformações das estruturas ocas, no caso da morfologia final ser um ponto importante, é necessário que a casca esteja bem confeccionada depois de realizar a dissolução do núcleo com solvente específico. Limin Wu (CHENG, X. *et al.*, 2006)

mostra em seu trabalho, que após remoção do núcleo com tolueno, é facilmente visto através de imagens por microscopia eletrônica de transmissão, a irregularidade no formato e a degradação de algumas partículas ocas.

A técnica de *lost-wax* é muito interessante e podemos descrever como a mais artística dentre as técnicas já comentadas, cujo método foi utilizado por Jiang (JIANG, P., 2001). A técnica é bastante utilizada na produção de peças de vários materiais, na qual é feito um molde e dutos que seriam preenchidos pelo material desejado na dimensão macro, **Figura 6**. No trabalho de Jiang, o autor confecciona moldes a partir da obtenção de um arranjo de esferas de sílica, que posteriormente são recobertas e sacrificadas, resultando num arranjo vazio semelhante a uma esponja. Esta é formada pelo polímero, que é preenchida pela camada de titânio, e após o sacrifício da parte orgânica com tolueno, obtém-se a estrutura oca de titânio.

Figura 6– Representação da técnica de *lost-wax*.



Fonte: Adaptada JIANG, P., 2001.

O sacrifício do núcleo é uma etapa muito importante para a confecção de estruturas ocas, e é o procedimento transitório entre o intermediário *core-shell* e a estrutura oca propriamente dita. A utilização de calcinação para este processo é bastante utilizada, porque além de remover o núcleo, o aquecimento é utilizado para obter materiais ou fases cristalinas diversas como será abordado posteriormente. Entretanto, o método utilizado para sacrificar o núcleo tem que ser apropriado para garantir a integridade e morfologia da casca resultante. Como foi demonstrado por

Matjevic (KAWAHASHI; MATIJEVIC, 1991), num estudo sobre a rampa de aquecimento utilizada para o sacrifício e transformação térmica do carbonato de ítrio em óxido de ítrio, é evidenciado o resultado do aquecimento com rampas de 10 °C/min e 50 °C/min. Com rampa de aquecimento mais branda os autores conseguem a confecção de esferas ocas mais uniformes e íntegras, em contrapartida, usando rampa de aquecimento mais vigorosa o resultado é uma casca fragmentada, não mantendo a morfologia desejada. Também foi descrita a temperatura de cozimento através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), onde observaram a temperatura de degradação dos núcleos de poliestireno (300~400 °C) e a mudança da química de carbonato para óxido em temperaturas acima de 350°C. Desta forma, a fim que todo o poliestireno fosse removido, foram calcinadas amostras em diferentes temperaturas, 600 °C e 800 °C, e os resultados se mostraram bastante interessantes para obtenção desse sistema.

A necessidade de utilizar uma estrutura como molde é uma das principais vantagens da estratégia por *hard-template* é também sua desvantagem, pelo fato de que utilizar outra estrutura encarece o processo. Todavia, além de ser totalmente removido na última etapa do processo, seja por calcinação ou remoção por solvente, o espaço vazio é diretamente relacionado ao material do núcleo, levando a uma cavidade aproximadamente igual em todas as partículas obtidas.

A estratégia de síntese por *self-template* e *free-template* possuem um grande interesse industrial, contendo nesta, menor número de processos envolvidos, deixando a síntese mais barata e com possibilidade de ser executada em maior escala. Entretanto, para o controle morfológico almejado em nosso trabalho, estratégias *self-template* e *soft-template* tornam-se pouco interessantes, e *free-template* não é aplicado a sistemas esféricos. Cada estratégia contém suas limitações e peculiaridades, porém dentre estas queremos destacar a estratégia de *hard-template* por deposição química direta, utilizando síntese hidrotermal que será abordada neste trabalho, e através dele é possível obter estruturas mais uniformes.

2.3 Características Estruturais dos Óxidos de Ferro

O ferro (Fe) é o 4º elemento mais abundante da crosta terrestre (perdendo apenas para oxigênio, silício alumínio) (DUARTE, 2019). É encontrado geralmente em

forma de óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxido em fases cristalinas e desempenham um papel muito importante em processos mineralógicos e biológicos. Óxidos e hidróxidos de ferro podem ser encontrados nas seguintes fases cristalinas:

- **Magnetita** – Fe_3O_4 - cúbica de face centrada - ferromagnética
- **Hematita** - $\alpha-Fe_2O_3$ - hexagonal (romboédrica) – $T < 250K$ antiferromagnética
T.a pouco ferromagnético.
- **Goetita** - $\alpha-FeOOH$ – ortorrômbica – antiferromagnética
- **Akaganeita** - $\beta-FeOOH$ – Cúbica de corpo centrado
- **Lepidocrocita/Feroxyhite** - $\gamma-FeOOH$ antiferromagnética – possui domínios Ferrimagnéticos.
- **Maghemita** – $\gamma-Fe_2O_3$ – cúbica – ferromagnético.

Algumas sínteses podem ser seletivas em relação à fase cristalina, entretanto é muito utilizado o tratamento térmico para se obter determinada fase de um material como mencionado anteriormente (OHNISHI *et al.*, 2006) na obtenção seletiva de fases cristalinas de estruturas contendo ferro e cobalto. Sendo o objetivo deste trabalho confeccionar esferas ocas de óxido de ferro, é interessante citar que várias fases cristalinas são aplicadas em diferentes setores. Shinde e colaboradores (SHINDE *et al.*, 2011) descrevem a utilização de filmes finos de hematita em células solares. Em seu trabalho Lou e colaboradores (WANG, Z. *et al.*, 2012) relatam aplicação de estruturas ocas de hematita denominadas como nanochifres em baterias de lítio. Ainda sobre aplicação de fases cristalinas de ferro, Lin Yu e Tabuchi (PENG *et al.*, 2015; TABUCHI *et al.*, 2009) colaboradores utilizaram também em baterias de lítio akaganeita ($\beta-FeOOH$).

Óxidos de metais de transição como os propostos neste trabalho também são utilizados como anodos em baterias de lítio (GU, C. *et al.*, 2021; KARUNAKARAN *et al.*, 2021) cujos mecanismos atribuem reversibilidade ao estado de oxidação inicial durante o fenômeno de delitiação. Uma alta capacitância é vista como vantagem apesar destes materiais apresentarem baixa condutividade e baixo tempo de vida.

Mesmo assim, estudos promissores utilizam eletrodos mistos suportando partículas de óxido de ferro em grafeno, como mostrado por Hong Jin Fan em seu trabalho (LUO, J. *et al.*, 2013). Desta forma a possibilidade de aplicar estruturas ocas em sistemas similares podem levar ao desenvolvimento de um material ainda mais interessante para este fim. Corroborando com esta ideia Bonil Koo (KOO *et al.*, 2012) apresenta resultados excelentes a respeito de esferas ocas de hematita, exibindo ótimos parâmetros de armazenamento e números de ciclos de descarga em comparação com a utilização de partículas densas de mesma fase cristalina. Podemos também citar Ying Ma (LUO, J. *et al.*, 2013) que em seu trabalho descreve aplicação de esferas ocas de SnO₂ *single-shell* e *multi-shell* em baterias de lítio, atribuindo a morfologia destas estruturas à alta performance destes materiais, nos apontando duas características presentes nas estruturas sintetizadas neste trabalho, materiais nanoestruturados ocas compostos por metais de transição.

Outra área na qual vem sendo aplicadas estruturas de ferro é nas aplicações biológicas. Devido à sua biocompatibilidade há o interesse de desenvolver materiais para este fim. Partículas paramagnéticas podem ser empregadas de várias formas, relatando a utilização de partículas magnéticas como separador celular através de modificação de superfície para ação seletiva dentre as células, separação com aplicação de campo magnético e a posterior caracterização por ressonância magnética nuclear - RMN (MAHDAVI *et al.*, 2013). Outra abordagem é através da incorporação destas partículas intracelularmente para posterior separação por aplicação de campo magnético e caracterização por RMN (LI, L. *et al.*, 2013). Outra aplicação de partículas paramagnéticas de ferro é na utilização como transporte de medicamento, o que é muito interessante pois a disponibilidade da droga utilizada pode ser direcionada ao órgão ou região precisa por direcionamento por campo magnético. Para aplicação intravenosa é interessante a utilização de partículas entre 10 e 100 nm, pois menores que 10 nm são removidas por desobstrução renal e maiores que 200 nm são removidas por células fagocíticas (filtração mecânica). Podem também ser impostas em imageamento por RMN e magnetohipertermia (DENNIS; IVKOV, 2013; KOKAI; MARRA; RUBIN, 2014), corroborando com as ideias explanadas neste trabalho, mostrando e enfatizando a versatilidade de aplicações em sistemas contendo materiais nanoestruturados de óxido ou hidróxido de ferro.

Diante do que foi exposto é fácil observar que algumas pesquisas de ponta que envolvem estruturas ocas baseadas em óxidos de ferro, tanto para estudos fundamentais da matéria quanto para sua aplicação potencial em diversas áreas, não medindo esforços para o desenvolvimento e/ou estudos de sínteses para sua obtenção. Isso demonstra a relevância deste trabalho, que apresenta uma nova metodologia para obtenção de esferas ocas de óxido de ferro, obtidas pela estratégia de *hard-template*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

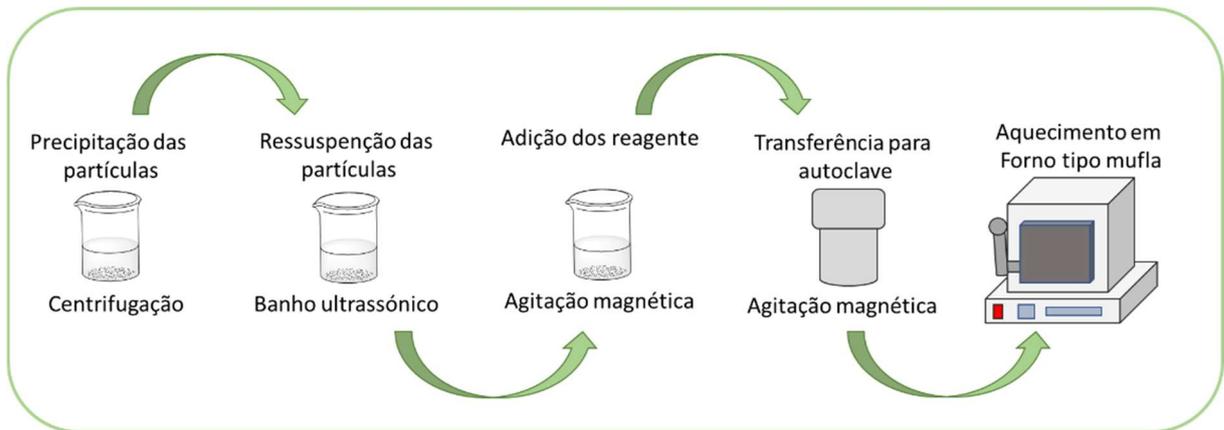
Neste tópico é descrito o procedimento experimental seguido para obtenção das amostras, bem como as técnicas de caracterização utilizadas.

3.1 Procedimento Experimental

Os reagentes utilizados nas sínteses não foram submetidos a nenhum procedimento de purificação. Foram utilizados $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich – pureza 99.9%), acetato de amônio (Dinâmica pureza 98%), Ureia, polivinilpirolidona (PVP) (MM10000) e nanopartículas de 203 nm de poliestireno (PS). As partículas de PS utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela ThermoFisher Scientific, com número de produto 3020A, com diâmetro de 203 ± 5 nm, distribuição de tamanho menor que 3% e densidade de $10,5 \text{ g/cm}^3$. A estratégia de síntese utilizada foi por *hard-template* utilizando como molde esferas de PS. As reações foram realizadas pelo método solvotermal utilizando mini reatores de teflon com capacidade de 30 mL e aquecimento em forno mufla da fabricante EDG. A reação de forma geral, foi feita seguindo o procedimento descrito por Yoshikawa (OHNISHI *et al.*, 2006).

Como o objetivo deste trabalho é obter esferas ocas de óxido de ferro regulares e com distribuição de tamanho estreita, aplicamos dois procedimentos experimentais para obtenção do material apresentado neste trabalho. O motivo será explicado a seguir. Partimos da estratégia de síntese por *hard-template* utilizando esferas de poliestireno de 203 nm como núcleo, as esferas utilizadas têm uma distribuição de tamanho bem uniforme, característica muito importante para o objetivo deste trabalho, pois a uniformidade do núcleo garante à partícula oca um controle no tamanho do espaço vazio gerado pela posterior remoção do PS. Como já mencionado anteriormente, a estratégia por *hard-template* possui um intermediário *core-shell*, sendo assim, para obtenção deste intermediário foi utilizada a síntese solvo termal em autoclave de teflon seguindo o esquema indicado na **Figura 7**. Esta estratégia de síntese foi escolhida pois no trabalho original desenvolvido por Yoshikawa (OHNISHI *et al.*, 2006), foi possível obter estruturas com boa uniformidade e controle do volume interno, já que, o volume interno das estruturas é dado pela remoção do molde, no caso a partícula de poliestireno.

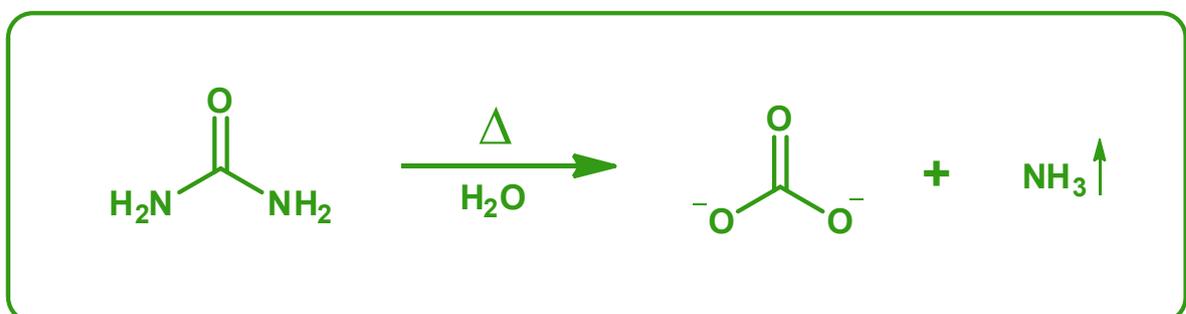
Figura 7- Etapas sintéticas.



Fonte: elaborada pelo autor.

Inicialmente foi escolhida a composição e o tamanho da partícula que iria servir de molde, ressaltando que esta partícula deve ser removida posteriormente sem comprometer a cobertura. Partimos para a primeira condição experimental utilizando água como solvente e cloreto de ferro III como fonte de ferro. Foi utilizada ureia em presença de polivinilpirolidona PVP a 100 °C por 20 h e taxa de aquecimento de 0,5 °C/min. Isso porque a ureia degrada em temperaturas acima de 85 °C, tendo como produto dessa degradação íons carbonato e amônia como mostra o esquema na **Figura 8**. Com isso obtém-se uma elevação gradativa do pH, para um crescimento da casca mais branda sobre a partícula. Com esta rota as partículas não são precipitadas, apenas é feita diluição em água Milli-Q.

Figura 8 – Esquema reacional de degradação térmica da ureia.



Fonte: elaborada pelo autor.

Gostaria de destacar, que as amostras que serão tratadas a seguir representam o conjunto de aproximadamente 30 procedimentos.

3.1.1 Preparação da Amostra 1

Amostra 1 é feita de acordo com a metodologia de Yoshikawa (OHNISHI *et al.*, 2006). 400 µL de uma solução aquosa de concentração 1% m/v de partículas de PS foi diluída em 4,6 mL de H₂O Milli-Q e colocada em banho ultrassônico por 10 min (cor branca). Em seguida foi adicionado 30 mg de ureia (0,05 mmol), 15 mg PVP e 10 mg de FeCl₃.4H₂O (0,05 mmol), deixando sob agitação magnética por 30 minutos. O sistema foi transferido para um reator de teflon e aquecido em forno tipo mufla da marca EDG, 100° C por 20 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/ minuto. O bruto reacional de cor amarela foi precipitado em centrifuga sob 10.000 rpm por 10 minutos e ressuspensão em água 3 vezes. Este procedimento foi repetido 3 vezes com etanol. As partículas esféricas foram ressuspensas e armazenadas em etanol para manter a integridade do sistema formado e seguindo as recomendações do trabalho original.

3.1.2 Preparação da Amostra 2

Amostra 2 foi feita de acordo com uma modificação do trabalho de Yoshikawa com a finalidade de evitar irregularidades na forma da casca (OHNISHI *et al.*, 2006). Esta modificação do método se faz devido a que as cascas desejadas em nosso trabalho serem menores aquelas obtidas por Yoshikawa. A modificação foi feita baseada no trabalho de Kobayashi (CHIBA *et al.*, 2020). Para isso, 400 µL de uma solução aquosa de concentração 1% m/v de partículas de PS foi separada em 4 tubos de 2 mL tipo *Eppendorf*. Cada tubo contendo 100 µL diluídos em 1,5 mL de etanol e precipitado em centrifuga sob 10.000 rpm. O precipitado foi dispersado em 5 mL de etilenoglicol e submetido a banho ultrassônico por 10 min. Em seguida foi adicionado 10 mg de FeCl₃.4H₂O (0,05 mmol), 35 mg de acetato de amônio (0,5 mmol) deixando sob agitação magnética por 30 minutos. O sistema foi transferido para reator de teflon e aquecido em forno tipo mufla 100 °C por 20 horas, com rampa de aquecimento de 0,5 °C/minuto. O bruto reacional foi precipitado em centrifuga sob 10.000 rpm por 10

minutos e ressuspensão em água 3 vezes, seguido do mesmo procedimento por 3 vezes com etanol. As partículas foram ressuspensas e armazenadas em etanol. Cabe salientar que esta etapa, mesmo sendo considerada uma etapa intermediária, as partículas já podem ser aproveitadas, a depender da sua aplicação. Isso porque na próxima etapa um novo composto, pode ser formado com o tratamento térmico. Ocorrendo mudança de cor, de amarelo para laranja-avermelhado.

3.1.3 Preparação da Amostra 3

Finalmente a **Amostra 2** suspensa em etanol foi gotejada em substrato de silício e aguardou-se secar o solvente em dessecador. Após completa evaporação do solvente o substrato foi aquecido em forno tipo mufla a 550 °C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 20 °C/minuto, obtendo-se a **Amostra 3**. Neste estágio temos as cascas esféricas em ausência do molde de PS.

3.2 Caracterização

Para caracterização morfológica, foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para o acompanhamento de cada etapa. Através destas técnicas é possível observar a uniformidade, espessura e morfologia das partículas. Além dessas técnicas foi utilizada difração de raios X e espectroscopia Raman para verificar a formação da fase de óxido de ferro.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópios modelo MIRA3 – TESCAN situados no Laboratório de Microscopia do da Central Multiusuário do Departamento de Física (DF), no Laboratório de Microscopia do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais e no Laboratório CHICO do Departamento de Química Fundamental, todos situados na Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. As amostras foram preparadas por gotejamento tanto em substrato de silício quanto diretamente sobre o suporte de alumínio do microscópio (stub). Esta técnica foi de extrema importância para caracterização das amostras apresentadas neste trabalho, sendo utilizados os detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados para caracterização

morfológica. Também foi usada EDX para mapeamento elementar sobre a região analisada. Usamos sempre tensão de aceleração do feixe de 10 kV, já que as estruturas poderiam ser modificadas pelo impacto inelástico dos elétrons com as amostras. Além disso fomos obrigados a trabalhar com baixa magnificação, pois como já mencionei anteriormente, a amostra tipo *core-shell* possui um núcleo isolante, de maneira tal que a interação com o feixe de elétrons não fosse muito prolongada em cada ponto da amostra.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas - UFAL no Laboratório de Microscopia. Foi utilizado um microscópio modelo TECNAI SPIRIT de 120 kV da marca FEI. A amostra foi preparada por gotejamento de 20 μ L da suspensão diluída de 1:10 (100 μ l da amostra em 1 mL etanol), sobre grid de cobre com película de *holey carbon*.

3.2.3 Difração de Raios X

O tipo de estrutura cristalina diz muito sobre o material e suas propriedades. Isto é, a forma com que os átomos, íons ou moléculas estão dispostos no espaço. A complexidade das estruturas cristalinas varia desde estruturas simples, como a dos metais, a estruturas complexas, como de alguns polímeros. São definidos por um padrão que se repete denominado célula unitária (menor unidade volumétrica que se repete em todo sólido cristalino). Uma forma empírica de observar o tipo de estrutura que possui um determinado sólido é através da utilização da difração de raios X. Esta técnica utiliza raios X, uma onda eletromagnética de alta energia e pequeno comprimento de onda que interage com a rede cristalina do sólido gerando um padrão, como uma impressão digital, específica de cada fase cristalina.

Tomando como base a célula unitária, qualquer plano é representado pelo índice de Miller (com 3 coordenadas) com exceção de cristais que possuem simetria hexagonal, estes por sua vez são representados por um sistema de coordenadas Miller-Bravais (com 4 índices). Estas coordenadas nos orientam em relação a qualquer plano ou planos paralelos de uma célula unitária. Estas possuem

características físico-químicas, óticas e magnéticas intrínsecas de cada fase, direcionando o interesse científico/tecnológico às características de cada fase. Para a caracterização por difração de raios X neste trabalho, utilizamos um difratômetro em configuração de baixo ângulo, da marca Rigaku, modelo SmartLa”, com radiação Cu-K α (1,541874 Å), instalado na Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado um intervalo de varredura entre 20° e 80°, com passo de 0.01° e taxa de aquisição de 1 segundo.

3.2.4 Espectroscopia Raman

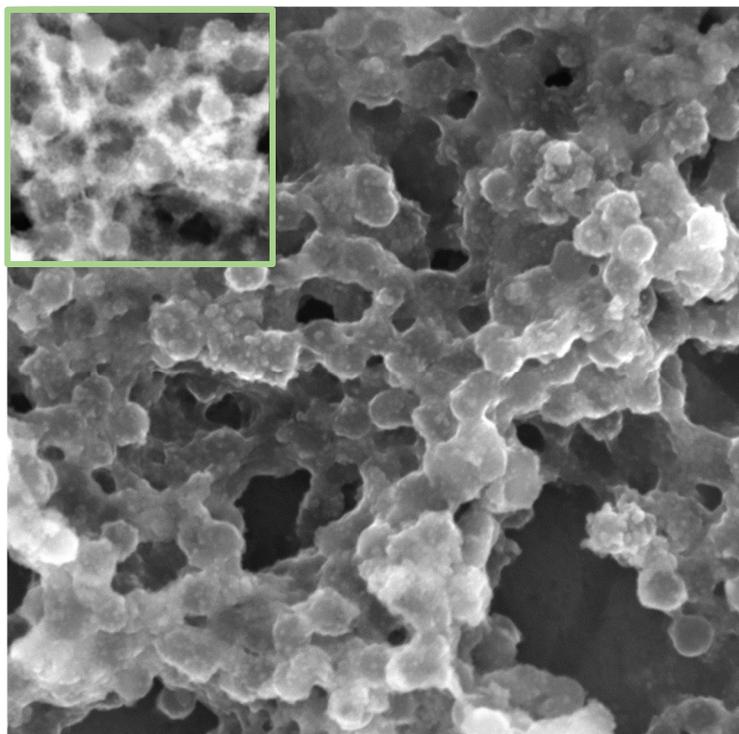
A espectroscopia Raman, é uma técnica vibracional que utiliza uma fonte luminosa coerente para excitar a rede de átomos do material. A excitação pode ser separada em modos vibracionais que refletem a simetria do arranjo de átomos, assim como características referentes a ligações químicas entre espécies. Para análise por espectroscopia Raman foram tidos alguns cuidados. Isso porque na caracterização por esta técnica, relata Sendova (SENDOVA, 2019), estruturas α -FeOOH (goetita) convertem para α -Fe₂O₃ (hematita) por desidratação, quando se utiliza um laser de 1,5 mW. Sendo assim, durante análise por Raman em nosso trabalho, que utiliza laser como fonte primária e pela amostra apresentar camada muito fina, esta converte rapidamente e parte do sinal deve ser atenuado devido a interação do laser com o núcleo. Nas nossas análises foi utilizado um equipamento iHR320 – Horiba, instalado no Laboratório de Microscopia do Departamento de Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado a reação para fabricação das esferas ocas, foi feita em autoclaves de teflon seguindo o procedimento descrito por Yoshikawa (OHNISHI *et al.*, 2006), que descreve a síntese de materiais semelhantes aos deste trabalho, mas de tamanho maior.

A **Figura 9** mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da Amostra 1. Cabe salientar que devido as condições de síntese usada, esperamos inicialmente uma camada de carbonato de ferro, mas a composição do material será discutida mais na frente. Nessa Figura, é possível observar que a camada formada sobre as partículas de PS não é uniforme, mostrando-se a formação de uma superfície irregular e granulada. Tal situação não é revelada no trabalho de Yoshikawa pois o tamanho das partículas de PS utilizadas pelos autores como núcleo foi de 600 nm, enquanto as utilizadas no nosso trabalho são de 203 nm.

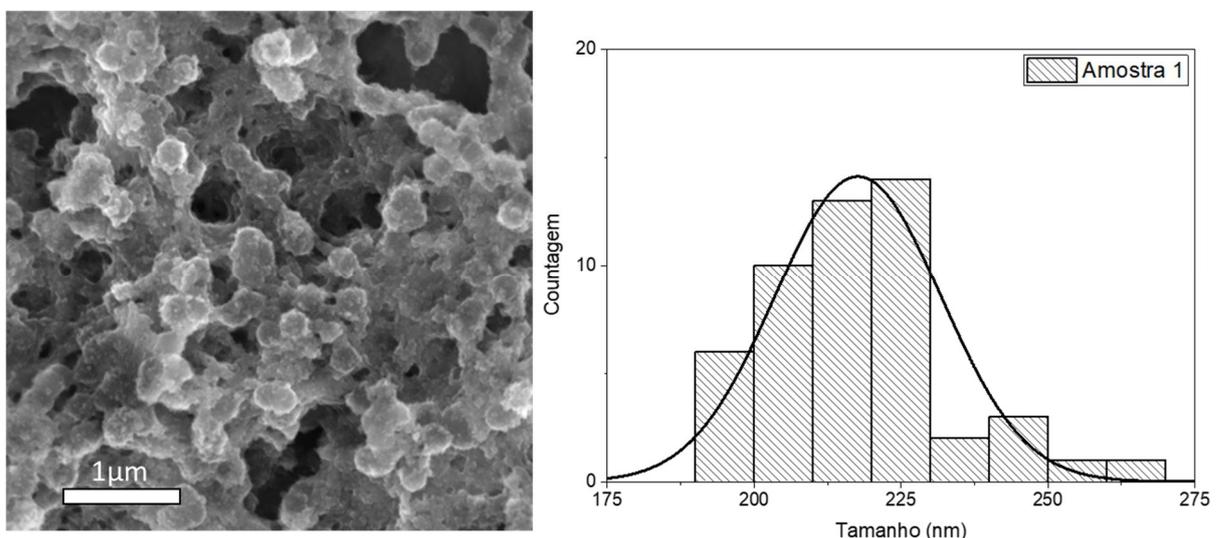
Figura 9– Imagem da Amostra 1 por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários. A imagem insertada foi feita por elétrons retroespalhados.



Fonte: elaborada pelo autor.

Na imagem da **Figura 9** podemos verificar que os tamanhos das esferas variam, aspecto importante a ser quantificado para maior entendimento da problemática. Nesse caso, foram realizadas medidas em várias partículas para gerar um histograma de tamanhos. A medida foi feita usando ImageJ e o resultado é apresentado na **Figura 10**. Os dados foram ajustados com distribuição Normal, mostrando um valor médio do diâmetro das esferas de 217 ± 14 nm. Se comparamos este valor com o do diâmetro das partículas de PS de 203 ± 5 nm, usadas como molde, podemos inferir indiretamente que uma casca de material foi formada com espessura de 14 nm. Por outro lado, é possível verificar que esta espessura é comparável com o valor do erro de medida nas nossas esferas. Cabe salientar que, por se tratar de uma partícula tipo *core-shell* com núcleo isolante, a interação feixe de elétrons/amostra é prejudicada. Dificultando a aquisição de imagens de alta magnificação. Desta forma, as medidas foram feitas em imagens numa magnificação muito baixa, refletindo numa relação pixel-nanômetro, que por sua vez gera erros de medida, que contribuem com este desvio padrão elevado.

Figura 10– Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem da Amostra 1.



Fonte: elaborada pelo autor.

Buscando melhorar as condições reacionais de nosso sistema, visando favorecer um crescimento heterogêneo, fez-se necessário utilizar uma metodologia que se adequasse as nossas necessidades. Para isso, usamos um solvente que

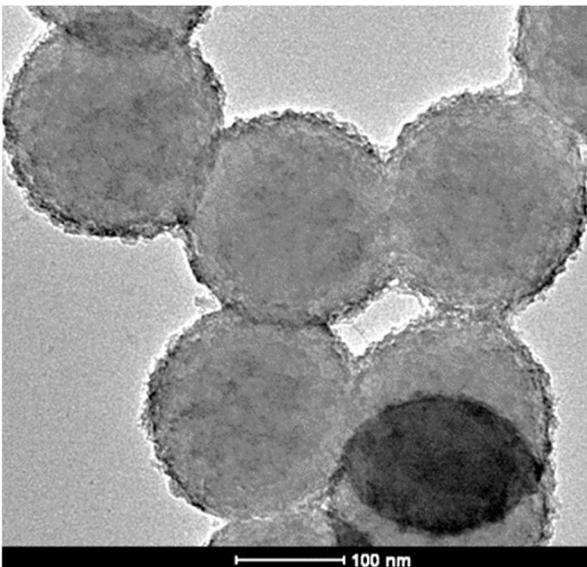
melhor solvatasse as partículas de poliestireno, e utilizamos as condições utilizadas por Kobayashi (CHIBA *et al.*, 2020). Isto, seguindo a ideia de que, se utilizarmos as partículas de poliestireno como ponto de nucleação teríamos, como resultado, partículas mais uniformes, visto que o autor consegue obter partículas esféricas ocas. O resultado deste último trabalho é obtido mesmo com ausência de uniformidade de casca e tamanho, utilizando etileno glicol como solvente. Tudo isso sabendo que Kobayashi obtém esferas de magnetita com a temperatura de síntese bem elevada. Também sabendo que para o nosso caso, não pode ser aplicado esta condição de temperatura, pois acima de 150 °C as partículas de PS se fundem, gerando uma polidispersividade acentuada, mostrando partículas tanto na escala nanométrica e micrométrica. Contudo, fez-se necessário para esta nova alternativa, a precipitação das partículas que estavam suspensas em água quando fornecidas pela ThermoFisher. Os detalhes de quantidades já foram colocados na Metodologia, mas é bem importante destacar que esta etapa é a grande novidade de nosso trabalho. Trazemos aqui alguns comentários importantes antes de mostrar os resultados desta nova metodologia apresentada aqui.

Foram precipitadas as partículas equivalentes a 400 µL da solução aquosa utilizadas na metodologia da **Amostra 1**. Isso, devido à estabilidade das partículas de PS em água. Este volume foi fracionado em quatro partes e diluídas em 1 mL de etanol, que é um solvente com constante dielétrica menor que a água e não destrói as partículas de polímero utilizadas (PS 203 nm), logo foram ressuspensas em etileno glicol. Usamos acetato de amônio como base e cloreto de ferro III como fonte de ferro. Estas reações também foram realizadas em autoclave de teflon em forno por 20 h a 100 °C e com taxa de aquecimento de 0,5 °C/min obtendo a **Amostra 2**.

Seguindo estas condições foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura da Amostra 2, **Figura 11**. Na imagem da **Figura 11 a)**, é possível observar das micrografias adquiridas por sinais de elétrons secundários, uma melhor uniformidade da casca esférica desta amostra quando comparada a Amostra 1. Através dos sinais oriundos de elétrons retroespalhados (na imagem inserida na **Figura 11 a)**) é possível observar as regiões claras na borda nas esferas. Como sabido, o contraste em micrografias por elétrons retroespalhados aponta diferença de blindagem atômica, onde regiões contendo elementos mais blindados ficam mais

claras que regiões contendo elementos menos blindados. Esse resultado, em contraposição ao obtido pela metodologia de Yoshikawa, mostra um indício do sucesso de nossa proposta para fabricar esferas ocas suportadas em PS de 203 nm de diâmetro. Sugerindo assim, o total recobrimento dos núcleos de PS. Estes resultados nos levaram a investigar melhor estas condições e realizar microscopia eletrônica de transmissão. Na imagem apresentada na **Figura 11 b)** é possível confirmar nossa indagação, mostrando partículas com recobrimento bem uniforme.

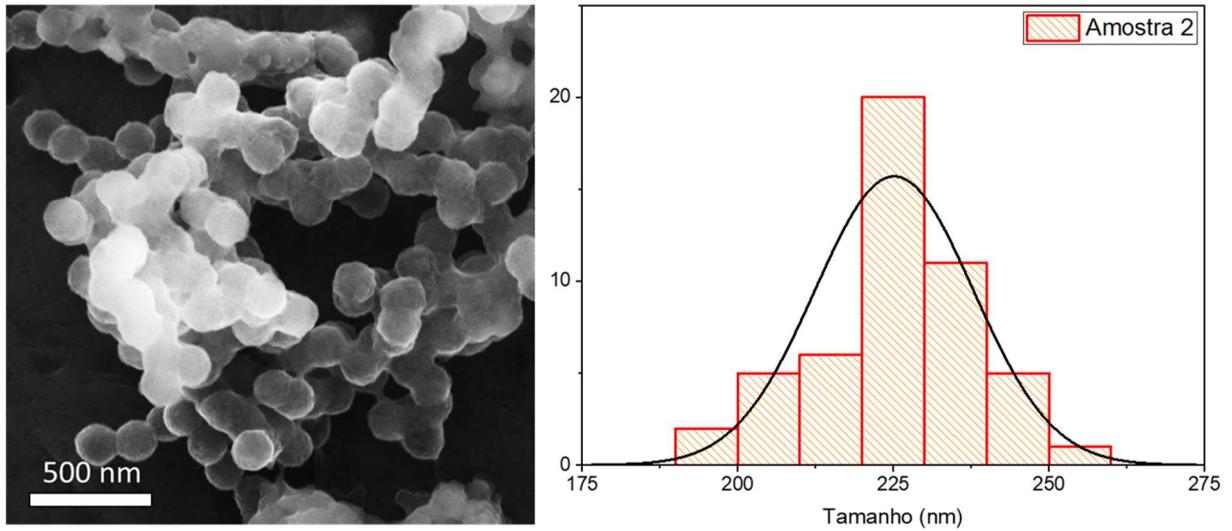
Figura 11– (a) Imagem da Amostra 2 de microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários e ampliação imagem de elétrons retroespalhados. (b) Imagem da Amostra 2 de microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: elaborada pelo autor.

Seguindo a linha de expressar nossos comentários de forma quantitativa, fizemos medidas de diâmetro das partículas nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e representamos nossos resultados na **Figura 12**. Nesta Figura observamos uma distribuição com valor médio de 225 ± 12 nm e quando comparado com o diâmetro de 203 das partículas de PS, temos em média uma espessura de 21 nm. Por outro lado, o erro de medida é muito grande, de 12 nm, que como comentado deve ser associado a baixa ampliação das imagens usadas para realizar as medidas. Com a finalidade de termos valores mais apropriados da espessura da camada de material sobre a esfera de PS, mostramos uma análise sobre as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da **Figura 11b)**.

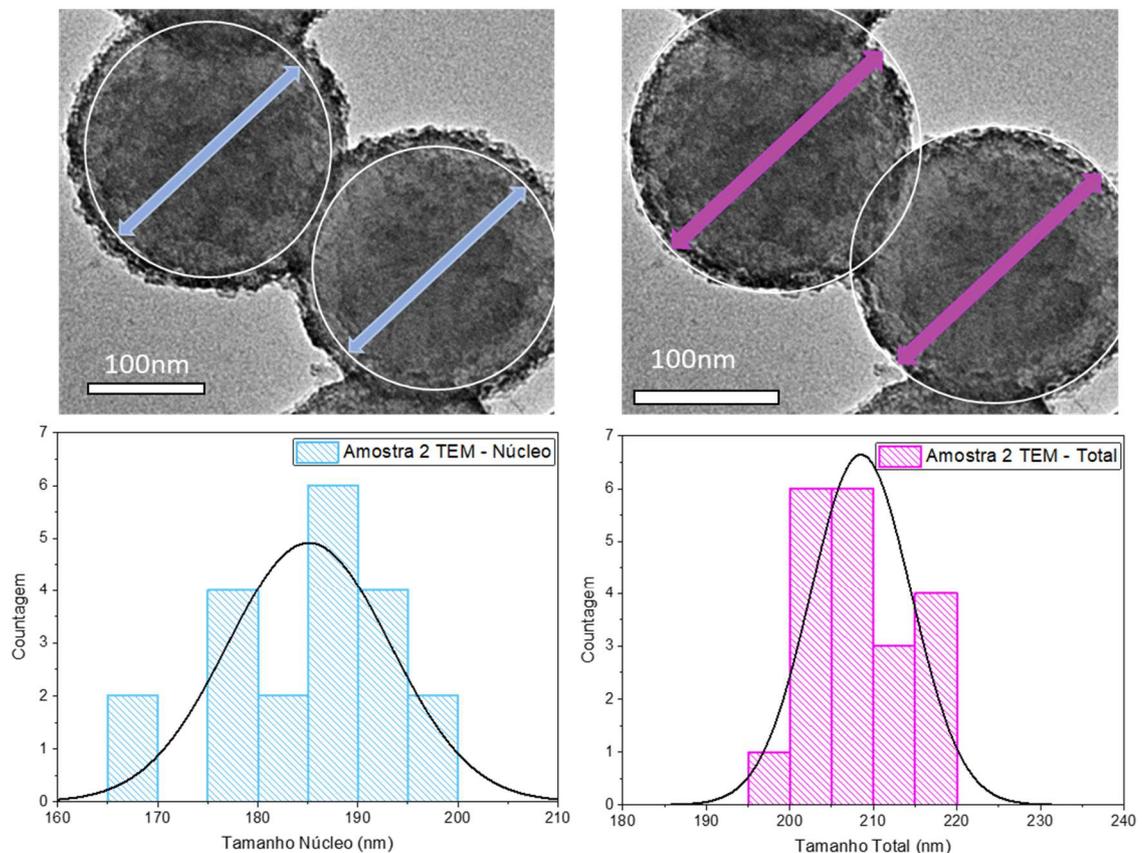
Figura 12– Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem de microscopia de varredura da Amostra 2.



Fonte: elaborada pelo autor.

Os histogramas da **Figura 13**, apresentam as distribuições de diâmetros interno (gráfico da esquerda) e do externo (gráfico da direita). Dos ajustes realizados sobre estes dados, foi obtido para o núcleo 185 ± 8 nm, que representa um valor diferente ao das esferas de PS inicialmente usadas (203 ± 5 nm). No momento não temos uma resposta objetiva sobre esta diferença, mas é possível que durante o cobrimento com material inorgânico, tenha sido criada tensões superficiais que tenham comprimido as esferas de PS. Na mesma linha de pensamento, o diâmetro total (externo) destas esferas recobertas foi de 208 ± 6 nm. Tomando a diferença entre os valores médios interno e externo destas duas medidas, é possível afirmar que o cobrimento tem uma espessura média de 25 nm.

Figura 13– Distribuição de tamanhos obtida apartir das medidas na imagem de microscopia de transmissão da Amostra 2.



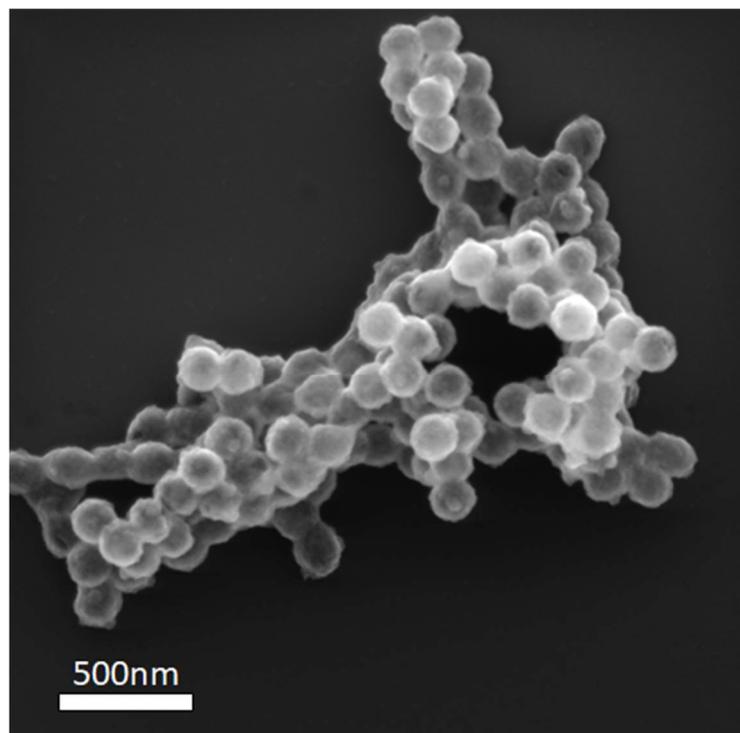
Fonte: elaborada pelo autor.

Depois disso, partimos para a etapa de remoção do núcleo de PS por calcinação. Devido à baixa espessura da camada, a caracterização foi extremamente complicada pois o sinal amorfo do núcleo de PS, interfere em resultados de técnicas estruturais como espalhamento Raman e difração de raios X. Com isso a calcinação da Amostra 2, foi feita depositando as esferas sobre de silício, a fim de evitar fusão das partículas. Inicialmente as esferas foram suspensas em etanol em concentração apropriada e depositadas através de gotejamento sobre o substrato de silício, logo foram secas em temperatura ambiente. Posteriormente, o substrato contendo a **Amostra 2**, foi submetido a tratamento térmico a 550 °C por 4 h, para garantir a total degradação do núcleo orgânico. Como resultado foi obtida a **Amostra 3** de esferas ocas. Foi utilizada taxa de aquecimento de 20 °C/min, pois esta taxa não pode ser muito branda para que o núcleo não perca a forma esférica, também não pode ser

muito abrupta para garantir que a casca não se rompa com a volatização brusca do núcleo de PS.

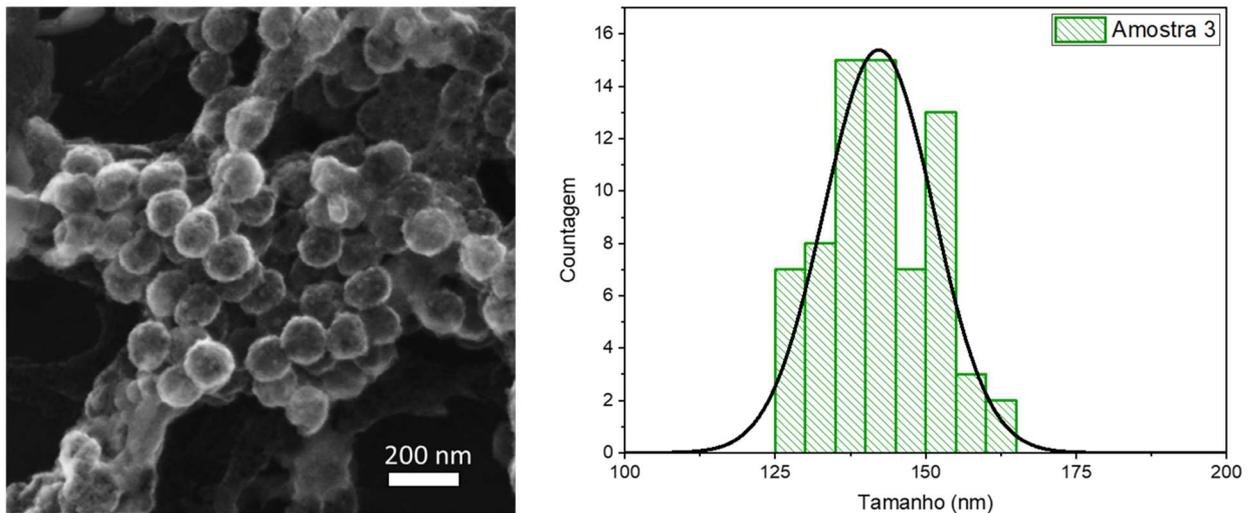
A **Figura 14** mostra imagem por microscopia eletrônica de varredura da **Amostra 3**. Nela é possível observar esferas ocas bem formadas com regularidade bem definida. Este resultado é alentador pois se trata das partículas da **Amostra 2**, após um tratamento térmico severo. Inicialmente poderíamos esperar que as partículas se deformassem ou colapsassem por conta desta etapa. Isso é definido pelas nossas condições de tratamento, sendo estas adequadas para a eliminação do suporte de PS. Sobre esta imagem foram feitas medidas de diâmetro das esferas e podemos observar o resultado no histograma da **Figura 15**. No ajuste sobre estes dados foi obtido diâmetro médio de 142 ± 9 nm, valor que inicialmente mostra que na etapa de eliminação do PS, há uma redução do diâmetro médio das esferas. Ao mesmo tempo, podemos ver uma distribuição estreita dentro, mesmo sabendo que nestas medidas há grandes erros devido ao baixo aumento nas imagens.

Figura 14– Imagem da Amostra 3 por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários.



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 15– Distribuição de tamanhos obtida a partir das medidas na imagem de microscopia de varredura da Amostra 3.



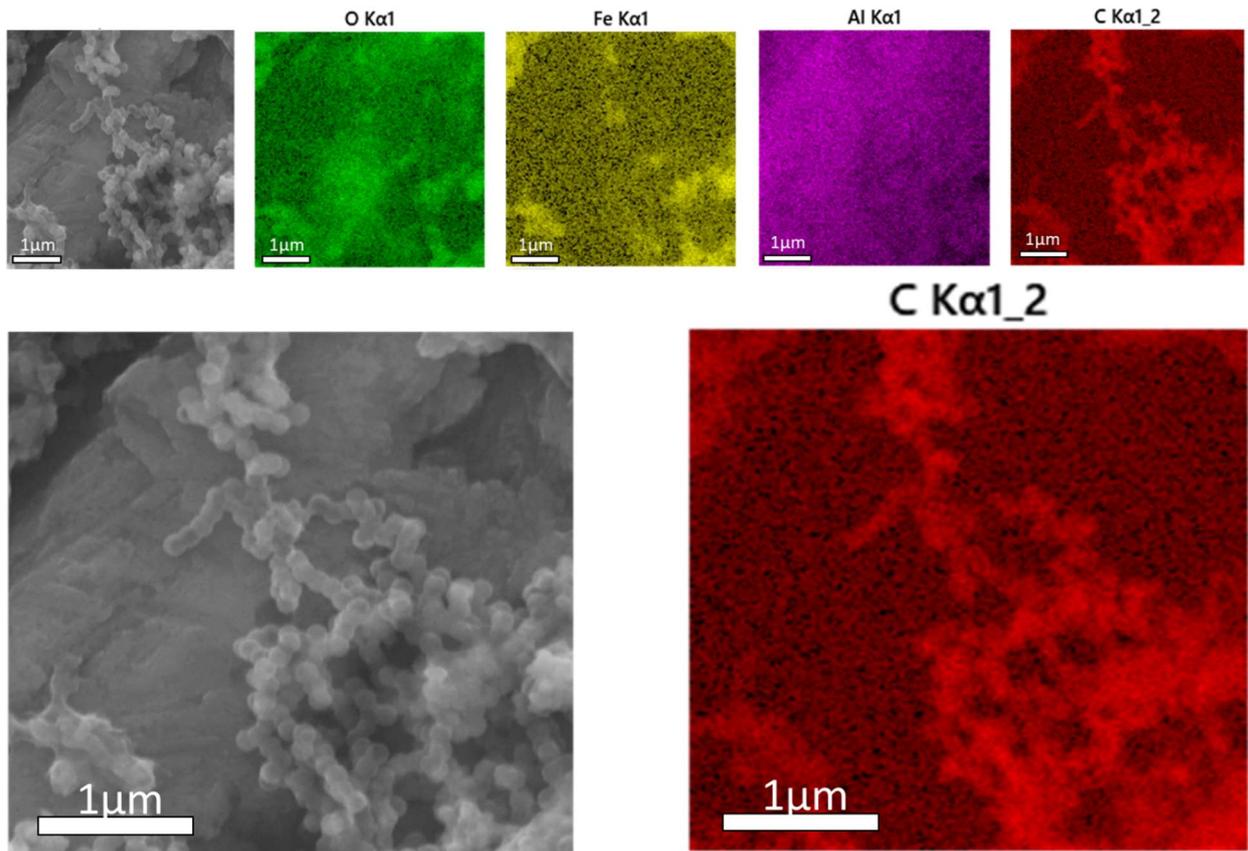
Fonte: elaborada pelo autor.

Com esta descrição concluímos uma parte bem importante da discussão de nossos resultados, que é a análise morfológica e estimativa de tamanho das esferas ocos. Ainda permanecem as dúvidas sobre a composição das esferas e por isso começamos com uma análise por EDX. Para caracterização da esfera oca sem PS (**Amostra 3**), foi realizada análise por mapeamento de elementar e fazendo um paralelo com o mesmo resultado sobre a amostra com núcleo de PS (**Amostra 2**). Nesta etapa apenas buscamos o entendimento sobre a real ausência do núcleo de PS na **Amostra 3**, após tratamento térmico da **Amostra 2**.

A **Figura 16** apresenta mapas de oxigênio, ferro, carbono e alumínio realizados sobre a Amostra 2. É possível observar através das imagens geradas pelo sinal de carbono, representado em vermelho na figura, os núcleos de PS existentes na Amostra 2. Isso, como resultado da comparação da imagem por elétrons secundários e a imagem gerada pela linha de raios X do carbono. Do mapa gerado pela linha característica do ferro, e questionável o recobrimento das esferas, enfrentado, por apresentar uma espessura de aproximadamente 20 nm a interação feixe amostra e a contribuição das outras espécies podem atenuar o sinal oriundo deste cobrimento e gerando o resultado aqui apresentado. Esta questão é facilmente esclarecida após a

análise de mapeamento da **Amostra 3**, na qual o PS foi removido pelo tratamento térmico.

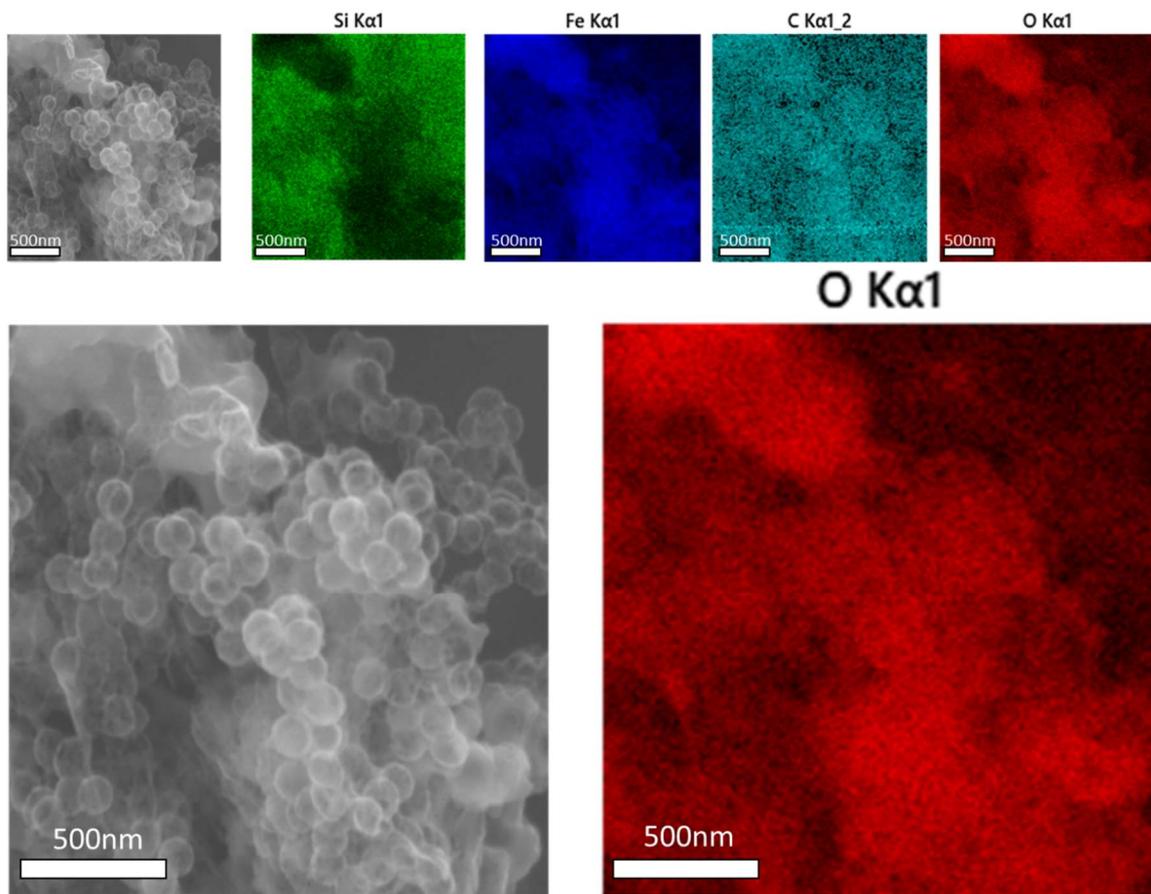
Figura 16 – Mapeamento elemental por EDS sobre a Amostra 2.



Fonte: produzida pelo autor.

Na **Figura 17** é possível observar na micrografia por elétrons secundários, no mapa gerado pelos átomos de ferro (representados em azul escuro) e pelo mapa gerado pelo oxigênio (representada em vermelho), que há um cobrimento na amostra 3 com uma fase baseada em ferro e oxigênio. Além disso a micrografia de elétrons secundários mostra as boras definidas de um possível contorno oco. Este resultado já havia sido observado na **Figura 14**, mostrando que houve a eliminação do PS e que a fase é de ferro e oxigênio.

Figura 17 – Mapeamento por EDS Amostra 3



Fonte: produzida pelo autor.

Para responder a nossa dúvida sobre a composição da casca, foram realizados ensaios por difração de raios X (DRX) da **Amostra 2** e da **Amostra 3**. As análises de DRX foram realizadas na configuração teta-teta (θ - θ) e as curvas são apresentadas na **Figura 18**. Os difratogramas mostraram uma fase cristalina na **Amostra 3**, que possui os picos característicos correspondentes à hematita (Fe_2O_3). Os dados foram refinados, coincidindo com a carta ICSD Ref. Code: 01-073-0603. A fase tem estrutura romboédrica com grupo espacial R-3c e parâmetros de rede de 5,0342 e 13,7483 Å. Os dados correspondentes à **Amostra 2** não mostraram pico de difração, possivelmente pela presença da esfera de PS ou por a casca estar formada por material amorfo. Devido ao método reacional existe a possibilidade de existir hidróxido de ferro contudo, as medidas por DRX não revelam sinais. Em trabalhos na literatura sobre caracterização por de hidróxido de ferro, foram reportadas medidas semelhantes, (FUENTES-PÉREZ *et al.*, 2018), (BARRIENTOS; MIKI, 2013).

Figura 18 – Difrátogramas de raios X das Amostras 2 e 3.

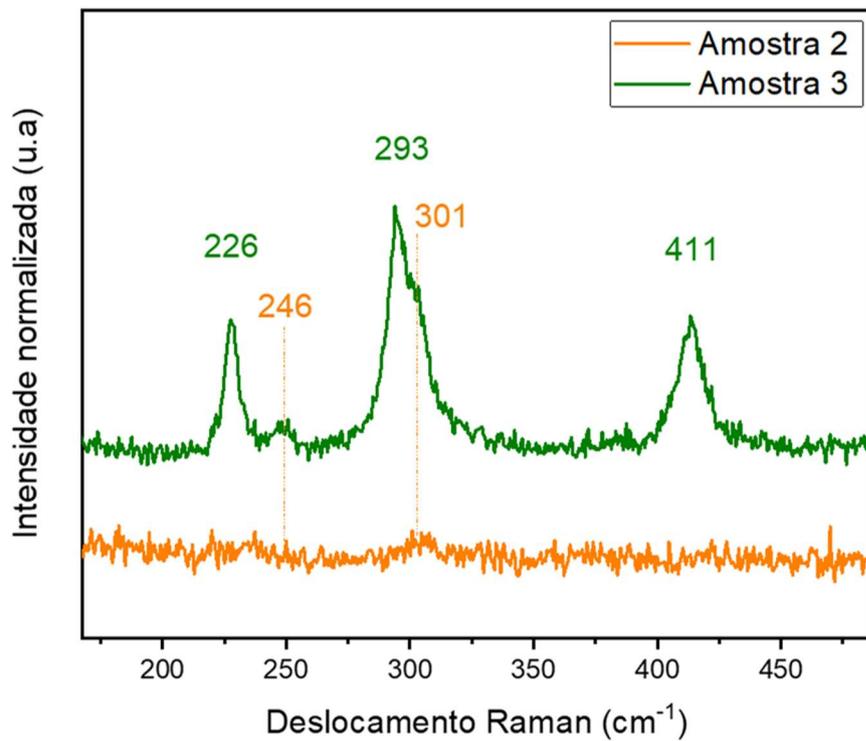
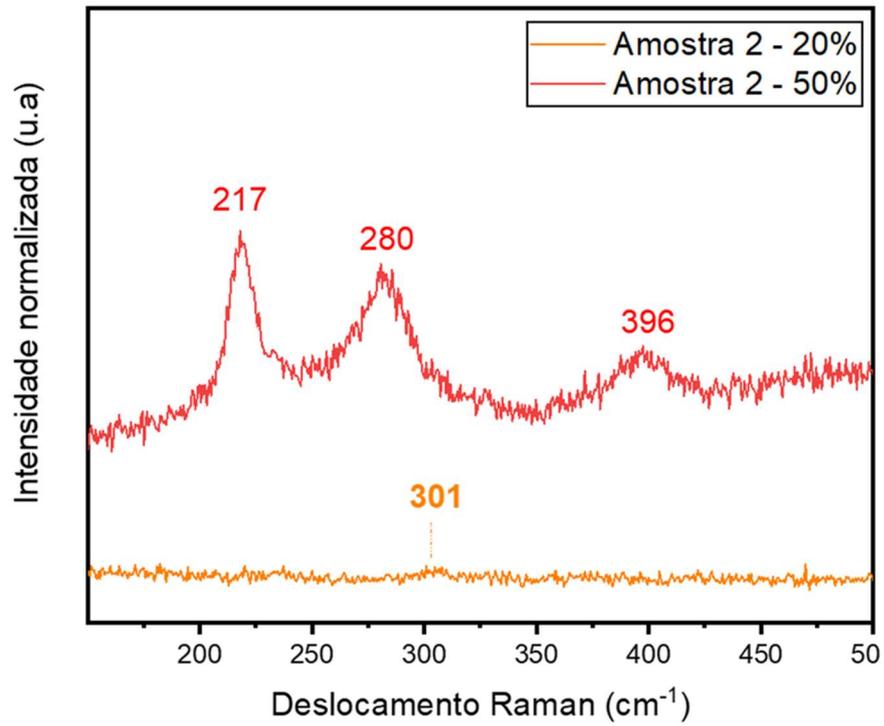
Fonte: Elaborado pelo autor.

Até o momento sabendo que a casca da **Amostra 3** é formada por hematita, apenas entender a composição da casca da Amostra 2. Nesse sentido, fizemos alguns ensaios que de forma direta ou indireta nos permitissem retirar conclusões. Como é possível observar nos espectros Raman, correspondentes à **Amostra 2, Figura 19** (esquerda), ao mudar a potência do laser incidente de 20 % a 50 % é possível ver, para 20 % da potência do laser, um pequeno pico em 301 cm^{-1} , que corresponde a dos picos do hidróxido de ferro. Já para 50% vemos o surgimento dos sinais em 217, 280 e 396 cm^{-1} . Estudos mostram este efeito quando foram feitas medidas sobre hidróxido de ferro, formando diversas fases durante a medida e usando diferentes potencias do laser (BARRIENTOS; MIKI, 2013). Supostamente, em nosso caso, temos a formação de alguma fase a base de carbono, ferro, hidrogênio e oxigênio, mas por ser fora de nosso objetivo, decidimos manter a potência do laser em 20 % para não termos modificação na composição da casca esférica. Com isso temos até o momento, um leve indício de existência de hidróxido de ferro na composição da Amostra 2, mas o resultado é muito ruidoso, precisando de medidas complementares.

Os espectros Raman na **Figura 19** (direita) mostram um comparativo entre as medidas das **Amostras 2 e 3**, usando 20% da potência do laser. A medida para a Amostra 2 já foi descrita e mencionamos o pico em 301 cm^{-1} correspondente a hidróxido de ferro. A medida sobre a **Amostra 3** mostra picos em 226, 293 e 411 cm^{-1} , que correspondem com picos da hematita (SENDOVA, 2019). Das medidas por DRX sabemos que esta fase se encontra presente nesta amostra. Junto com esses picos podemos observar picos em 246 e 301 cm^{-1} correspondentes ao hidróxido de ferro, (RISTIĆ; MUSIĆ; GODEC, 2006). Estudos relatam que em elevadas temperaturas, geralmente, as misturas de $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) são produtos sólidos da hidrólise do Fe^{3+} em soluções aquosas, (RISTIĆ; MUSIĆ; GODEC, 2006). Assim, podemos concluir que, além da hematita, existe uma parte da Amostra 3 que ainda está formada por $\alpha\text{-FeOOH}$, além de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Cabe destacar que durante a preparação da **Amostra 3**, usamos a Amostra 2 e realizamos um tratamento térmico em 550 °C. Com isso, a formação de α -FeOOH nas duas amostras deve ter ocorrido durante a etapa de preparação em autoclave a 100 °C. Com isso, tudo incide que a composição da **Amostra 2** é hidróxido de ferro e o sinal tanto de DRX como de espectroscopia Raman, ficam comprometidos pela presença de um grande volume de PS, pois como mostramos nas medidas por microscopia eletrônica, a espessura da casca é de 25 nm.

Figura 19- (a) Espectros da Amostra 2 com variação da potência do laser incidente (b) comparativo entre espectro das Amostras 2 e 3.

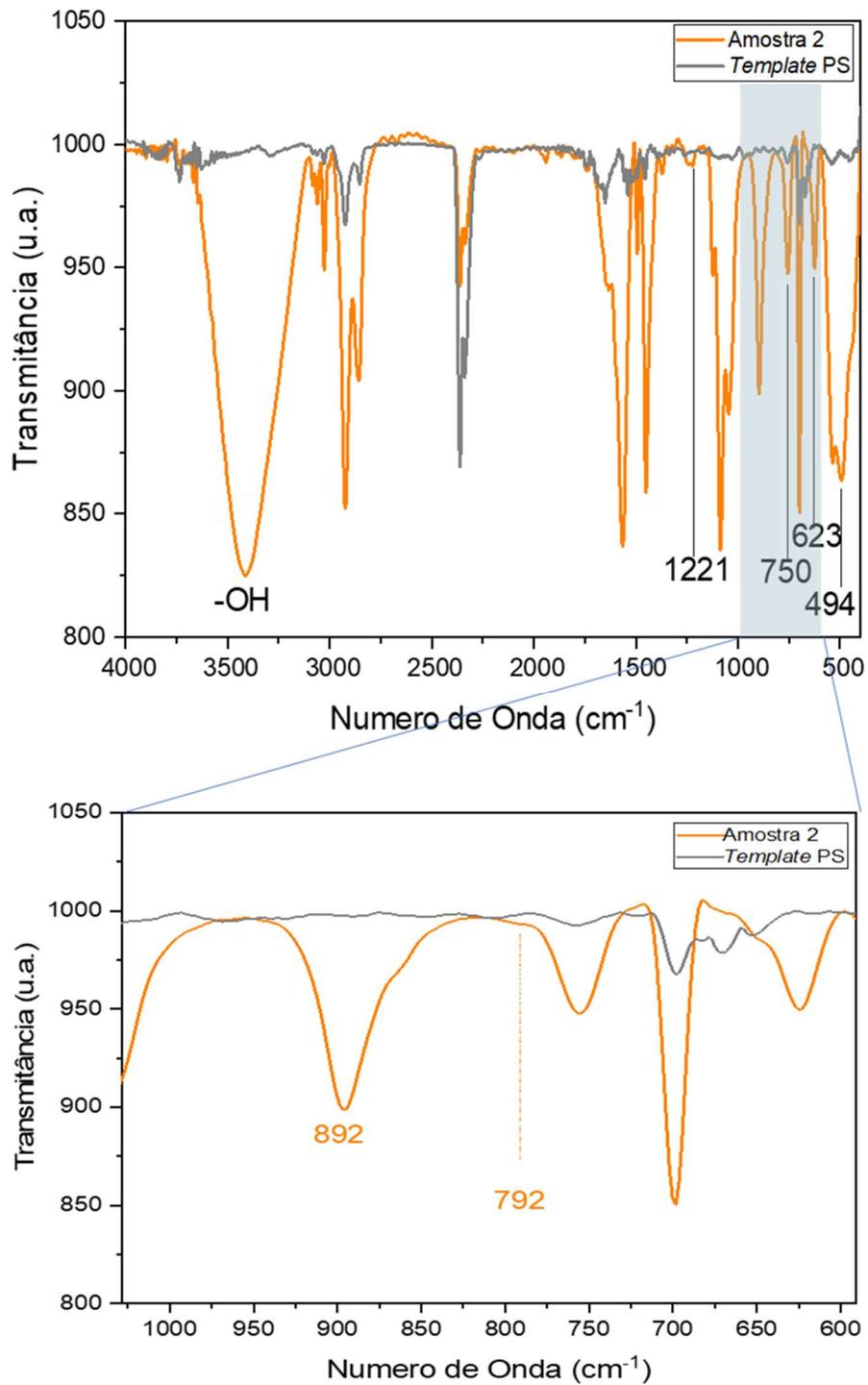


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda para falar com mais propriedade sobre a composição da **Amostra 2**, fizemos medidas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR). A **Figura 20** (esquerda) mostra estas medidas feitas sobre as esferas de PS sem o cobrimento e comparadas com o sinal da **Amostra 2**.

Figura 20- Espectros de FTIR para Amostra 2 e para o PS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observamos nestas curvas que os picos de PS se mantêm na medida sobre a **Amostra 2** e que além desses picos correspondentes ao PS, existem outros picos que podem nos ajudar a entender sobre a composição da casca da **Amostra 2**.

De acordo com relatos da literatura (RISTIĆ; MUSIC; GODEC, 2006), em 3400 cm^{-1} deve surgir um pico referente a água e para 3200 cm^{-1} Fe-OH (estiramento Fe-OH), este último, mesmo que tivesse presente, seria difícil de ser observado devido à banda da água. Para continuar a nossa análise, a curva na **Figura 20** (direita) mostra uma ampliação da medida apenas num pequeno intervalo de número de onda de 1000 até $600\text{ (cm}^{-1})$. Nessa figura, podemos observar dois picos intensos em 892 e 792 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao $\alpha\text{-FeOOH}$. Com isso podemos reforçar a nossa conclusão de que o recobrimento sobre esfera de PS da **Amostra 2**, está constituída por hidróxido de ferro.

5 CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho aqui apresentado, mostramos uma nova metodologia para preparar esferas ocas de hematita usando esferas de PS como *template*. Com isso, podemos concluir que a nossa proposta de combinar as metodologias de Yoshikawa e a de Kobayashi, é eficiente para formar esferas ocas de hematita, obtendo estruturas ocas de aproximadamente 142 ± 9 nm e distribuição de tamanho estreita.

Na etapa intermediária de preparação, antes da eliminação do PS (**Amostra 2**). Obtivemos partículas com 225 ± 12 nm, o que resulta numa casca sobre o *template* com aproximadamente 11 nm, formada por α -hidróxido de ferro, de acordo com as medidas de espectroscopias Raman e FTIR.

Mesmo formando a fase de hematita no final do processo, podemos observar nos ensaios por Raman, que ainda há vestígios de hidróxido de ferro na **Amostra 3**.

Conferindo destaque para a confecção deste material avançado (**Amostra 3**) que exibem aplicação promissora e necessidade da intersecção de resultados teóricos e experimentais em sistemas reais.

Como perspectiva, após ter encontrado uma boa rota para preparar esferas de hematita, estamos projetando nossos esforços para fazer tratamento este produto para verificar a possibilidade de formação de magnetita. Além disso, pretendemos depositar estas esferas sobre um substrato de silício com a finalidade de fazer estudos básicos, assim como propor sensores baseados em características magneto/ópticas destas esferas. Uma análise mais rigorosa sobre a estrutura deve ser realizada usando microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS

ALBRECHT, M. *et al.* Magnetic multilayers on nanospheres. **Nature Materials**, 2005. v. 4, n. 3, p. 203–206.

ALIVISATOS, A. P. *et al.* Magnetic domains and surface effects in hollow maghemite nanoparticles. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2009. v. 79, n. 9, p. 1–7.

APPELL, D. Wired for success. **Nature**, 2002. v. 419, n. 6907, p. 553–555.

BARRIENTOS, E.; MIKI, M. ARSENIC REMOVAL FROM WATER USING MAGNETIC NANOPARTICLES OBTAINED BY ACCVD DE ARSENICO REMOCION ICULAS MAGNETICAS Introduction There are as many as 15 phases formed by Fe and O as oxides of iron . There are abundant in earth ' s crust . They can be sy. 2013. n. 46, p. 28–37.

CARUSO, F. *et al.* Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. **Chemistry of Materials**, 2001. v. 13, n. 1, p. 109–116.

CARUSO, Frank; CARUSO, Rachel A.; MÖHWALD, H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. **Science**, 1998. v. 282, n. 5391, p. 1111–1114.

CHAVES, S. B. *et al.* Interleukin-1 and interleukin-6 production in mice's lungs induced by 2, 3 meso-dimercaptosuccinic-coated magnetic nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, 2005. v. 97, n. 10, p. 2003–2006.

CHEN, L. *et al.* Applications of nanomaterials in ambient ionization mass spectrometry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2021. v. 136, p. 116202. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116202>>.

CHEN, Y. J. *et al.* Linear ethanol sensing of SnO₂ nanorods with extremely high sensitivity. **Applied Physics Letters**, 2006. v. 88, n. 8.

CHENG, X. *et al.* Novel and facile method for the preparation of monodispersed

titania hollow spheres. **Langmuir**, 2006. v. 22, n. 8, p. 3858–3863.

CHIBA, M. *et al.* Magnetic vortex formation in hollow Fe₃O₄ submicron particles studied using first-order reversal curves. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2020. v. 512, n. December 2019, p. 167012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167012>>.

DENNIS, C. L.; IVKOV, R. Physics of heat generation using magnetic nanoparticles for hyperthermia. **International Journal of Hyperthermia**, 2013. v. 29, n. 8, p. 715–729.

DICKINSON, C. *et al.* **Mesoporous crystals of metal oxides and their properties**. [S.l.]: Elsevier Masson SAS, 2007. V. 165.

DUARTE, H. Ferro – Um Elemento Químico Estratégico Que Permeia História, Economia E Sociedade. **Química Nova**, 2019. v. 42, n. 10, p. 1146–1153.

FANG, X. *et al.* Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors. **ACS Nano**, 2012. v. 6, n. 5, p. 4434–4444.

FUENTES-PÉREZ, M. *et al.* Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT. **European Polymer Journal**, 2018. v. 99, n. September 2017, p. 172–179. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.015>>.

GONZÁLEZ, E.; ARBIOL, J.; PUNTES, V. F. Carving at the nanoscale: Sequential galvanic exchange and Kirkendall growth at room temperature. **Science**, 2011. v. 334, n. 6061, p. 1377–1380.

GU, C. *et al.* Fabrication of hollow SnO₂/ZnS@C nanocubes as anode materials for advanced lithium-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021. v. 878, p. 160375. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160375>>.

GUERRA DAVILA, Y.; PENA GARCIA, R. R.; PADRON HERNANDEZ, Eduardo. Magnetic Reversal by Mixed Modes in Two-Dimensional Hexagonal Array of Hollow Cobalt Nanospheres. **IEEE Magnetics Letters**, 2018. v. 9, p. 3–6.

GUERRA, Y. *et al.* Micromagnetic Simulation in Hexagonal Arrays of Nanosized Hollow Nickel Spheres. **IEEE Transactions on Magnetics**, 2016. v. 52, n. 11.

_____; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Dipolar magnetic interaction effects in 2D hexagonal array of cobalt hollow-spheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2018. v. 451, p. 269–275. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.060>>.

HUANG, M. *et al.* NMR studies of materials loaded into porous-wall hollow glass microspheres. **Materials Science and Engineering C**, 2020. v. 116, n. May 2019, p. 111177. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111177>>.

IN, H. E. M. O. S. I. D. E. R. I. N.; ANIMALS, E. X. P. E. R. I. M. E. N. T. A. L.; RICHTER, B. Y. G. W. T H E CELLULAR TRANSFORMATION OF I N J E C T E D COLLOIDAL A STUDY WITH T ~ I . ~ AID OF ~ LECTRON MICROSCOPY * (From The Department of Pathology , The New York Hospital-Cornell Medical Center , New York) ~ General Plan of Experiments The general plan o. 1959.

JAFFARI, G. H.; BAH, M.; SHAH, S. I. Strong magnetic coupling between antiferromagnetic and ferromagnetic phases in polycrystalline hollow nanoparticles composed of spinel solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021. v. 857, p. 157607. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157607>>.

JIANG, P. A Lost-Wax Approach to Monodisperse Colloids and Their Crystals. **Science**, 19 jan. 2001. v. 291, n. 5503, p. 453–457. Disponível em: <[doi:10.1126/science.291.5503.453](https://doi.org/10.1126/science.291.5503.453)>.

KARUNAKARAN, G. *et al.* Hollow-structured $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a novel negative electrode material for high-performance lithium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021. v. 865, p. 158769. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158769>>.

KAWAHASHI, N.; MATIJEVIĆ, E. Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds. **Journal of Colloid And Interface Science**, 1991. v. 143, n. 1, p. 103–110.

KOKAI, L. E.; MARRA, K.; RUBIN, J. P. Adipose stem cells: Biology and clinical applications for tissue repair and regeneration. **Translational Research**, 2014. v. 163, n. 4, p. 399–408. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trsl.2013.11.009>>.

KOO, B. *et al.* Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries. **Nano Letters**, 2012. v. 12, n. 5, p. 2429–2435.

LI, J. *et al.* Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor: A review. **Optics and Laser Technology**, 2021. v. 135, n. May 2020, p. 106658. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106658>>.

LI, L. *et al.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as MRI contrast agents for non-invasive stem cell labeling and tracking. **Theranostics**, 2013. v. 3, n. 8, p. 595–615.

LI, X. L. *et al.* Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors. **Inorganic Chemistry**, 2004. v. 43, n. 17, p. 5442–5449.

LI, Y. *et al.* Evolution of Hollow CuInS₂ Nanododecahedrons via Kirkendall Effect Driven by Cation Exchange for Efficient Solar Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2019. v. 11, n. 30, p. 27170–27177.

LOU, X. W.; YUAN, C.; ARCHER, L. A. Shell-by-shell synthesis of tin oxide hollow colloids with nanoarchitected walls: Cavity size tuning and functionalization. **Small**, 2007. v. 3, n. 2, p. 261–265.

LUO, J. *et al.* Three-dimensional graphene foam supported Fe₃O₄ lithium battery anodes with long cycle life and high rate capability. **Nano Letters**, 2013. v. 13, n. 12, p. 6136–6143.

MAHDAVI, M. *et al.* Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Molecules**, 2013. v. 18, n. 7, p. 7533–7548.

MARCOS-HERNÁNDEZ, M.; VILLAGRÁN, D. Mesoporous composite nanomaterials for dye removal and other applications. **Composite Nanoadsorbents**, 2018. p. 265–293.

MAZARI, S. A. *et al.* Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges - A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2021. v. 9, n. 2, p. 105028. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105028>>.

NAKAJIRNA, H. The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career. **Jom**, 1997. v. 49, n. 6, p. 15–19.

NISSIM, J. A.; ROBSON, J. M. Preparation and Standardisation of Saccharated Iron Oxide for Intravenous Administration. **The Lancet**, 1949. v. 253, n. 6556, p. 686–689.

OHNISHI, M. *et al.* Phase selective preparations and surface modifications of spherical hollow nanomagnets. **Journal of Materials Chemistry**, 2006. v. 16, n. 31, p. 3215–3220.

PENG, S. *et al.* Bunched akaganeite nanorod arrays: Preparation and high-performance for flexible lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, 2015. v. 296, p. 237–244. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.023>>.

PINILLA-CIENFUEGOS, E. *et al.* Switching the Magnetic Vortex Core in a Single Nanoparticle. **ACS Nano**, 2016. v. 10, n. 2, p. 1764–1770.

QIAN, X. *et al.* Ni–Fe–WS_x polynary hollow nanoboxes as promising electrode catalysts for high-efficiency triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, 2021. v. 851, p. 156899. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156899>>.

REVOREDO, F. A. *et al.* Angular dependence of coercivity on hemispherical nanocaps arrays of permalloy: An experimental analysis and micromagnetic simulation. **IEEE Transactions on Magnetics**, 2020. v. 56, n. 1, p. 20–23.

RISTIĆ, M.; MUSIĆ, S.; GODEC, M. Properties of γ -FeOOH, α -FeOOH and α -Fe₂O₃ particles precipitated by hydrolysis of Fe³⁺ ions in perchlorate containing aqueous solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, 2006. v. 417, n. 1–2, p. 292–299.

RUIZ-CABELLO, J. Liver and brain imaging through dimercaptosuccinic acid-coated iron oxide nanoparticles Research Article. [s.d.]. p. 397–408.

SENDOVA, M. Surface kinetics analysis by direct area measurement: Laser assisted dehydration of α -FeOOH. **AIP Advances**, 2019. v. 9, n. 7. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5092800>>.

SHINDE, S. S. *et al.* Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: Application to photoelectrochemical solar cells. **Journal of Semiconductors**, 2011. v. 32, n. 1.

SIERRA-SALAZAR, A. F. *et al.* Unconventional Pathways for Designing Silica-Supported Pt and Pd Catalysts with Hierarchical Porosity. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 2019. v. 178, p. 377–397.

STEPHANIE, R. *et al.* Recent advances of bimetallic nanomaterials and its nanocomposites for biosensing applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2021. v. 135, p. 116159. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116159>>.

STREUBEL, R. *et al.* Magnetism in curved geometries. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2016. v. 49, n. 36.

TABUCHI, T. *et al.* β -FeOOH thin film as positive electrode for lithium-ion cells. **Journal of Power Sources**, 2009. v. 191, n. 2, p. 640–643.

TAKAI-YAMASHITA, C.; FUJI, M. Hollow silica nanoparticles: A tiny pore with big dreams. **Advanced Powder Technology**, 2020. v. 31, n. 2, p. 804–807. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.034>>.

WANG, N. *et al.* Nickel chains assembled by hollow microspheres and their magnetic properties. **Journal of Physical Chemistry C**, 2008. v. 112, n. 17, p. 6613–6619.

WANG, P.; CHEN, D.; TANG, F. Q. Preparation of titania-coated polystyrene particles in mixed solvents by ammonia catalysis. **Langmuir**, 2006. v. 22, n. 10, p. 4832–4835.

WANG, Xi *et al.* Synthesis and lithium storage properties of Co₃O₄ nanosheet-

assembled multishelled hollow spheres. **Advanced Functional Materials**, 2010. v. 20, n. 10, p. 1680–1686.

WANG, Z. *et al.* Assembling carbon-coated α -Fe₂O₃ hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability. **Energy and Environmental Science**, 2012. v. 5, n. 1, p. 5252–5256.

WERNSDORFER, W. *et al.* Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires. **Physical Review Letters**, 1996. v. 77, n. 9, p. 1873–1876.

WIESZCZYCKA, K. *et al.* Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials. **Coordination Chemistry Reviews**, 2021. v. 436.

WU, Z. *et al.* High-yield synthesis of monodisperse gold nanorods with a tunable plasmon wavelength using 3-aminophenol as the reducing agent. **Nanoscale**, 2019. v. 11, n. 47, p. 22890–22898.

XU, Y. *et al.* The application of multifunctional nanomaterials in Alzheimer's disease: A potential theranostics strategy. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, 2021. v. 137, n. January, p. 111360. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111360>>.

YE, Q.-L. *et al.* Green magnetite (Fe₃O₄): Unusual optical Mie scattering and magnetic isotropy of submicron-size hollow spheres. **Applied Physics Letters**, 9 fev. 2009. v. 94, n. 6, p. 063114. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3079407>>.

YE, Q. L. *et al.* Effects of the unique shape of submicron magnetite hollow spheres on magnetic properties and domain states. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, 2007. v. 75, n. 22, p. 2–6.

ZAREZADEH MEHRIZI, M. *et al.* A review on recent advances in hollow spheres for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020. v. 45, n. 35, p. 17583–17604. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.201>>.

ZENG, Y. *et al.* Multi-shelled titania hollow spheres fabricated by a hard template strategy: Enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications**, 2010. v. 46,