



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

MAIANE SILVA BARBOSA DE MORAES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
FERRITA DE COBALTO E FERRITA DE NÍQUEL REVESTIDAS COM SÍLICA
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Recife
2025

MAIANE SILVA BARBOSA DE MORAES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
FERRITA DE COBALTO E FERRITA DE NÍQUEL REVESTIDAS COM SÍLICA
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

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: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Orientador externo: Prof. Dr. Dário César de Oliveira Conceição

Coorientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2025

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Moraes, Maiane Silva Barbosa de.

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel revestidas com sílica para aplicações biomédicas / Maiane Silva Barbosa de Moraes. - Recife, 2025.

73f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em ciências de Materiais, 2025.

Orientação: Eduardo Padrón Hernández.

Coorientação: Dário César de Oliveira Conceição.

Coorientação: André Galembeck.

Inclui referências.

1. Nanopartículas magnéticas; 2. Ferrita de cobalto; 3.

MAIANE SILVA BARBOSA DE MORAES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
FERRITA DE COBALTO E FERRITA DE NÍQUEL REVESTIDAS COM SÍLICA
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico CCEN, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovado em: 28/07/2025.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
EDUARDO PADRON HERNANDEZ
Data: 28/07/2025 13:57:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE



Documento assinado digitalmente
YUSET GUERRA DAVILA
Data: 28/07/2025 10:47:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Yuset Guerra Dávila (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas - UFAL



Documento assinado digitalmente
SAMUEL JONATAS DE CASTRO LOPES
Data: 28/07/2025 13:42:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Samuel Jonatas de Castro Lopes (Examinador Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará-IFPA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, com todo o meu amor, à minha filha Júlia, que é a luz da minha vida e minha maior inspiração. Que você cresça sabendo que é possível conquistar qualquer sonho com coragem, esforço e amor.

Dedico também ao meu esposo Jair, que esteve ao meu lado em todos os momentos, oferecendo apoio, carinho e força durante essa jornada desafiadora. Essa conquista é de vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por ter me sustentado com força, fé e esperança ao longo de toda essa caminhada. Sem Sua presença constante, eu não teria chegado até aqui.

Ao meu esposo Jair, dedico um agradecimento especial. Você foi meu porto seguro durante esses dois anos de mestrado, com seu apoio incondicional, paciência e amor, me fortaleceu nos momentos mais difíceis e caminhou ao meu lado em cada conquista.

À minha filha Júlia, razão do meu amor mais profundo, dedico cada conquista. Que este momento sirva de inspiração para que você acredite sempre nos seus sonhos e nunca duvide da sua força.

Agradeço profundamente à minha família, que sempre fez o possível, e muitas vezes o impossível, para me ajudar e me apoiar. À minha mãe, ao meu pai, às minhas irmãs e à minha sogra, minha eterna gratidão pelo carinho, compreensão e incentivo ao longo desse caminho.

Ao Dário, meu orientador externo e amigo, deixo meu sincero agradecimento por ter me apoiado, guiado e acreditado em mim. Sua escuta e sabedoria me mostraram o melhor caminho quando mais precisei.

À Thallys, meu apoio emocional e amigo para todos os momentos, meu muito obrigada por dividir comigo não apenas ideias, mas também angústias e risadas. O que construímos juntos, mesmo em momentos de desespero, foi verdadeiramente incrível e inesquecível.

E ao meu orientador, Eduardo Padrón, minha mais profunda gratidão. Sua orientação generosa, comprometida e precisa foi essencial em todas as etapas deste mestrado. Sem você, nada disso seria possível.

Este trabalho carrega um pouco de cada um de vocês. Muito obrigada.

“Na Plenitude da felicidade, cada dia é uma vida inteira”. (Johann Goethe)

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e de níquel (NiFe_2O_4), ambas revestidas com sílica, visando aplicações biomédicas. As nanopartículas foram obtidas por co-precipitação e solvotérmica, seguidas de recobrimento com SiO_2 . A difração de raios X confirmou a formação da fase espinélio nas ferritas obtidas pelos dois tipos de síntese, com picos principais em $2\theta \approx 35,5^\circ$ (CoFe_2O_4 , plano (311), JCPDS 79-17441) e $2\theta \approx 35,7^\circ$ (NiFe_2O_4 , plano (311), JCPDS 86-2267). O FTIR evidenciou bandas características da estrutura espinélio nas regiões de $\sim 540\text{--}580\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às vibrações de estiramento metal–oxigênio nas regiões tetraédrica e octaédrica da rede cristalina. Nas amostras recobertas com sílica, observou-se uma banda intensa em $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, relacionada à vibração assimétrica do grupo Si–O–Si, confirmando a presença do recobrimento. As micrografias obtidas por MEV revelaram nanopartículas com morfologia predominantemente esférica com tamanho variando de 20 e 140 nm. O recobrimento com sílica resultou em uma diminuição visível no grau de aglomeração. O espectro Raman confirmou a estrutura espinélio típica das ferritas com picos em $\sim 470\text{ cm}^{-1}$, $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, atribuídos aos modos vibracionais característicos de NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 . A presença de sílica foi evidenciada por um pico largo em torno de $\sim 460\text{ cm}^{-1}$, relacionado ao modo transversal do Si–O. As curvas de histerese obtidas por VSM, indicaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, com magnetizações de saturação (M_s) variando de 30,2 a 77,4 emu/g, dependendo da composição e do tratamento superficial. Observou-se uma redução na M_s nas amostras recobertas com sílica, atribuída ao caráter não magnético da camada de SiO_2 . A magnetização remanente (M_r) e a coercividade (H_c) também foram influenciadas pelo recobrimento e pela distribuição do tamanho das partículas.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas; Ferrita de cobalto; Ferrita de níquel; sílica.

ABSTRACT

This dissertation aimed at the synthesis and characterization of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles, both coated with silica, for biomedical applications. The nanoparticles were obtained through co-precipitation and solvothermal methods, followed by SiO_2 coating. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the spinel phase in both ferrites, regardless of the synthesis route employed, with main peaks at $2\theta \approx 35.5^\circ$ for CoFe_2O_4 (plane (311), JCPDS 79-17441) and at $2\theta \approx 35.7^\circ$ for NiFe_2O_4 (plane (311), JCPDS 86-2267). FTIR spectra revealed characteristic bands of the spinel structure in the $\sim 540\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ region, attributed to metal–oxygen stretching vibrations in the tetrahedral and octahedral sites of the crystal lattice. In the silica-coated samples, an intense band at $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the asymmetric vibration of the Si–O–Si group, confirmed the presence of the SiO_2 shell. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed predominantly spherical nanoparticles with sizes ranging from 20 to 140 nm. The silica coating promoted a visible reduction in the degree of agglomeration. Raman spectra further confirmed the typical spinel structure of the ferrites, with peaks at $\sim 470\text{ cm}^{-1}$, $\sim 680\text{ cm}^{-1}$, and $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, associated with the characteristic vibrational modes of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 . The presence of silica was evidenced by a broad peak around $\sim 460\text{ cm}^{-1}$, related to the transverse mode of Si–O. Hysteresis curves, obtained by vibrating sample magnetometry (VSM), indicated ferromagnetic behavior at room temperature, with saturation magnetization (M_s) ranging from 30.2 to 77.4 emu/g, depending on composition and surface treatment. A reduction in M_s was observed in the silica-coated samples, attributed to the non-magnetic nature of the SiO_2 shell. Remanent magnetization (M_r) and coercivity (H_c) were also influenced by both the coating and particle size distribution.

Keywords: Magnetic nanoparticles; Cobalt ferrite; Nickel ferrite; Silica coating; Magnetic hyperthermia

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração representativa das nanopartículas recobertas com sílica.....	16
Figura 2 – Ilustrações mostrando as configurações do dipolo atômico, com e sem presença de um campo magnético. O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de spin do óxido de manganês e diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos de spin dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em Fe_3O_4	21
Figura 3 – Representação esquemática do ciclo de histerese magnética.....	22
Figura 4 – Célula unitária da a) Ferrita de cobalto b) Ferrita de níquel	28
Figura 5 – Representação esquemática das sínteses solvotérmicas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel	41
Figura 6 – Representação esquemática das sínteses por co-precipitação de ferrita de cobalto e ferrita de níquel	42
Figura 7 – Representação esquemática do recobrimento com sílica das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel	44
Figura 8 – Foto das nanopartículas de a) ferrita de cobalto solvotérmica, b) ferrita de cobalto co-precipitação, c) ferrita de níquel solvotérmica e d) ferrita de níquel co-precipitação	46
Figura 9 – Difrátogramas das nanopartículas de ferrita de cobalto pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação	47
Figura 10 – Difrátogramas das nanopartículas de ferrita de níquel pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação	47
Figura 11 – Espectros de FTIR das nanopartículas de ferrita de cobalto pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação.....	49
Figura 12 – Espectros de FTIR das nanopartículas de ferrita de níquel pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação	49
Figura 13 – Imagens de MEV para as sínteses de a) ferrita de cobalto b) ferrita de cobalto recoberta com sílica, c) ferrita de níquel e d) ferrita de níquel recoberta com sílica pelo método solvotérmico.	51
Figura 14 – Imagens de MEV para as sínteses de e) ferrita de cobalto f) ferrita de cobalto recoberta com sílica, g) ferrita de níquel e h) ferrita de níquel recoberta com sílica pelo método co-precipitação	52
Figura 15 – Espectros de Raman das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.	55
Figura 16 – Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente das amostras.	57

Figura 16 – Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente das amostras de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.....	57
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Materiais utilizados nas sínteses	38
Tabela 2 –	Lista dos materiais utilizados para recobrir as nanopartículas com sílica.	42
Tabela 3 –	Principais dados das fichas JCPDS 86-2267 e 79-1744 (CoFe₂O₄ – ferrita de cobalto e NiFe₂O₄ – ferrita de níquel).	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CoFe_2O_4	Ferrita de Cobalto
DRX	Difração de Raios X
emu/g	Unidade de magnetização específica (eletromagnetismo por grama)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
Hc	Coercividade (pode ter aparecido em espectros de VSM)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mr	Magnetização Remanente
Ms	Magnetização de Saturação
NiFe_2O_4	Ferrita de Níquel
NPMS	Nanopartículas magnéticas
NPs	Nanopartículas
SiO_2	Dióxido de Silício (Sílica)
VSM	Magnetometria de Amostra Vibrante
@	Usado para representar um recobrimento (ex: $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1	A FÍSICA DO MAGNETISMO.....	18
3.2	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	19
3.3	CICLO DE HISTERESE DA CURVA DE MAGNÉTIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SUPERMAGNÉTICAS.....	21
3.4	HIPERTERMIA MAGNÉTICA.....	25
3.5	CRISTALOGRAFIA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE ESPINÉLIO	26
3.6	NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4): ESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	28
3.7	NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4): ESTRUTURA E PROPRIEDADES	30
3.8	NANOPARTÍCULAS REVESTIDAS COM SÍLICA: PROPRIEDADES E POTENCIAL TECNOLÓGICO.....	32
3.9	MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ESPINÉLIO	33
3.10	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	36
4	PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1	SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DE FERRITAS DE COBALTO (CoFe_2O_4) E NÍQUEL (NiFe_2O_4)	39
4.2	SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO (CoFe_2O_4) E NÍQUEL (NiFe_2O_4)	41
4.3	RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO E FERRITA DE NÍQUEL	43
4.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	46

5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÇÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	49
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	50
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	53
5.5	MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM) DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	56
6	CONCLUSÃO	60
7	PESPECTIVAS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente em novos materiais, entre os quais os nanomateriais magnéticos se destacam como uma inovação fundamental, com impacto significativo nas áreas de química analítica, biossensores e nanomedicina (Sabzini *et al.*, 2023). Esses materiais, caracterizados por suas propriedades magnéticas exclusivas, apresentam biocompatibilidade aprimorada e baixa toxicidade, o que os torna ideais para diversas aplicações biomédicas. Além disso, sua capacidade de funcionalização e a forte resposta magnética possibilitam seu uso na administração direcionada de fármacos, em técnicas de imagem médica e na detecção de doenças (Sukoviene *et al.*, 2025).

Nanopartículas magnéticas (NPMs) apresentam um elevado potencial no que diz respeito às suas diversas aplicações, ao seu material único e às suas propriedades. As NPMs são particularmente atraentes para aplicações biomédicas, a capacidade de controlar precisamente o comportamento do material usando um campo magnético aplicado externamente as tornou um nano agente promissor em biossensores, separação magnética, administração direcionada de medicamentos, ressonância magnética e hipertermia magnética (Sumithra Y Srinivasan, *et al* 2018). Na nanomedicina, as NPMs são usadas para administração direcionada de medicamentos e terapia de câncer. Suas propriedades magnéticas permitem transporte preciso e efeitos terapêuticos localizados, como resolução de imagem aprimorada e aquecimento localizado (Hong *et al.*, 2024).

As nanopartículas de ferrita de cobalto exibem propriedades físico-químicas únicas que as tornam adequadas para várias aplicações, incluindo armazenamento de dados e usos biomédicos. Suas propriedades podem ser significativamente influenciadas por fatores como métodos de síntese, dopagem e tratamentos pós-síntese. Normalmente possuem uma estrutura de espinélio cúbico, com tamanhos de cristalito variando de 8 a 50 nm, dependendo das condições de síntese e dos elementos de dopagem (Ansari *et al.*, 2024; Joshi *et al.*, 2024; Poon & Singh, 2024). A dopagem com elementos como manganês e cério altera os parâmetros da rede e a micro deformação, aumentando a cristalinidade e a estabilidade (Ansari *et al.*, 2024; Joshi *et al.*, 2024). As Nanopartículas de ferrita de cobalto demonstram forte comportamento ferrimagnético, com valores de magnetização de saturação relatados entre 49 a 77,4 emu/g, influenciados por dopagem e modificações estruturais (Anila

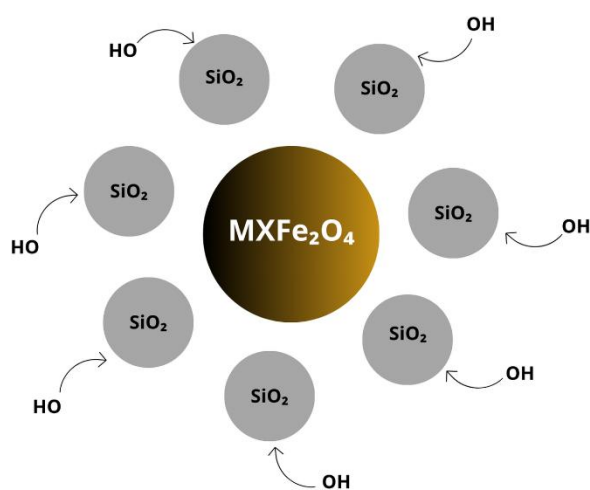
et al., 2022; Joshi *et al.*, 2024). A oxidação pós-síntese pode melhorar as propriedades magnéticas ao eliminar as impurezas de fase, levando a uma melhor anisotropia magnética (Poon & Singh, 2024). O intervalo de banda óptica das nanopartículas de ferrita de cobalto varia com a dopagem, variando de 1,50 a 3,12 eV, permitindo aplicações ópticas ajustáveis (Ansari *et al.*, 2024; Joshi *et al.*, 2024). A estabilidade química é mantida em vários níveis de dopagem, garantindo um desempenho consistente nas aplicações (Ansari *et al.*, 2024). Além disso, as nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possuem excelentes propriedades físico-químicas e dureza mecânica com melhor estabilidade coloidal e dispersibilidade sob condições fisiológicas (Sumithra Y Srinivasan, *et al* 2018).

De forma semelhante, as nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) exibem propriedades físico-químicas únicas que as tornam adequadas para várias aplicações, incluindo tecnologias magnéticas e ópticas. Os métodos de síntese influenciam significativamente suas características, incluindo tamanho, estrutura e comportamento magnético. São materiais magnéticos macios com baixa coercividade, mas alta resistividade, tornando-as muito adequadas para aplicações de campo magnético e magneto-ópticas (Mahmudin *et al.*, 2022; Nabila *et al.*, 2024; Tien *et al.*, 2023). Exibem uma curva de histerese estreita e, portanto, é um material muito bom para uso em transformadores de energia e aplicações em telecomunicações. O NiFe_2O_4 também pode ser usado em tecnologia de sensores, gás e umidade, e como um catalisador. As nanopartículas de ferrita de níquel demonstram alta magnetização de saturação e comportamentos eletroquímicos únicos, influenciados por sua fase cristalina e tamanho (Tien *et al.*, 2023). As propriedades ópticas, incluindo uma lacuna de banda de energia direta de 2,91-2,97 eV, são afetadas por dopagem e variações estruturais (Umashankararaja *et al.*, 2024). Embora as propriedades físico-químicas das nanopartículas de ferrita de níquel sejam geralmente vantajosas, desafios como aglomeração e estabilidade em nano fluídos permanecem críticos para aplicações práticas (Krolikov *et al.*, 2022). De acordo com Ahmad *et al.*, (2023) e Jebarathinam, (2022), as propriedades magnéticas das nanopartículas de NiFe_2O_4 são caracterizadas por ciclos de histerese obtidos por meio da análise do Magnetômetro de Amostra Vibratória (VSM). Esses ciclos revelam comportamento superparamagnético em tamanhos menores, fazendo a transição para características ferromagnéticas à medida que o tamanho das partículas aumenta. Notavelmente, a magnetização de saturação aumenta com o tamanho das partículas, enquanto a

coercividade diminui, indicando uma relação complexa influenciada pela morfologia das partículas e pelas condições de síntese (Ahmad *et al.*, 2023; Nguyet *et al.*, 2011).

De acordo com pesquisas, a funcionalização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel (NPMs) com sílica aprimora suas propriedades para várias aplicações, particularmente em campos biomédicos. Esse processo melhora a biocompatibilidade, estabilidade e funcionalidade, tornando essas nanopartículas adequadas para administração direcionada de medicamentos e remediação ambiental. O revestimento de NPMs com sílica modifica suas propriedades de superfície, aumentando a dispersibilidade e reduzindo a aglomeração, o que é crucial para aplicações biomédicas (Dik *et al.*, 2023) (Gupta *et al.*, 2022).

Figura1: Ilustração representativa das nanopartículas recobertas com sílica.



Fonte: Autor (2025)

O processo de funcionalização também auxilia na atividade fotocatalítica, tornando essas nanopartículas eficazes na degradação de poluentes (Shathi & Rahman, 2024). Embora a funcionalização dos NPMs ofereça vantagens significativas, desafios como a complexidade da síntese e a toxicidade potencial continuam sendo considerações críticas em sua aplicação (Gupta *et al.*, 2022).

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferrita de níquel (NiFe_2O_4) funcionalizadas com sílica (SiO_2), com vistas a futuras aplicações biomédicas, especialmente em hipertermia magnética e liberação controlada de fármacos.

Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferrita de níquel (NiFe_2O_4) por meio dos métodos solvotérmico e co-precipitação;
- Realizar o recobrimento superficial das nanopartículas com sílica utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor;
- Avaliar a morfologia, distribuição de tamanho, a presença de grupos funcionais e estrutura cristalina das nanopartículas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Caracterizar o comportamento magnético das amostras por magnetômetro de amostra vibrante (VSM), determinando parâmetros como magnetização de saturação, coercividade e remanência;
- Investigar a influência do recobrimento com sílica sobre as propriedades estruturais e magnéticas, visando sua adequação para aplicações biomédicas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A FÍSICA DO MAGNETISMO

Propriedades magnéticas são encontradas em uma ampla variedade de materiais. Para explicar o magnetismo, precisamos considerar uma gama de comportamentos diferentes em muitos tipos diferentes de sistemas magnéticos (Blundell, 2021). O conceito de dipolos magnéticos é fundamental para entender o magnetismo, pois fornece uma estrutura para analisar campos magnéticos e suas interações com materiais. Um dipolo magnético pode ser considerado um circuito de corrente ou um par de cargas magnéticas e é caracterizado por um momento magnético. Esse conceito é crucial em várias aplicações, desde explicar o comportamento de ímãs permanentes até entender as propriedades magnéticas de materiais como ferritas (Elektronov, 2019).

Do ponto de vista clássico, a origem dos momentos de dipolo magnético está relacionada ao momento angular orbital do elétron e ao seu momento angular de spin. Em qualquer material exposto a um campo magnético externo, seus momentos de dipolo interagem com o campo aplicado. No entanto, essa interação depende de como os dipolos magnéticos, representados por cada átomo, reagem ao campo externo. Em um material composto por átomos que não possuem momento de dipolo magnético resultante, um campo induzido dentro do material é criado, no sentido oposto ao campo aplicado. Portanto, o material tende a ser repelido pelo sistema que gera o campo magnético externo. Esse efeito é conhecido como diamagnetismo e pode ser considerado uma resposta universal, pois todos os materiais possuem átomos com camadas eletrônicas completas. (CULLITY *et al.*, 2009).

Além do momento angular orbital, o spin eletrônico desempenha um papel fundamental na origem do magnetismo nos materiais. O spin é uma propriedade intrínseca do elétron, associada ao seu momento angular quântico, e é responsável por gerar um momento magnético mesmo na ausência de movimento orbital. Em nível atômico, o momento magnético total de um átomo é resultado da combinação vetorial entre os momentos orbitais e de spin de todos os seus elétrons. Nos materiais magnéticos, como as ferritas, os momentos de spin não se cancelam completamente, resultando em um momento magnético líquido. Esse desalinhamento parcial está frequentemente associado à presença de elétrons desemparelhados em orbitais d ou f , especialmente em íons de metais de transição. O acoplamento entre spins vizinhos,

como o acoplamento ferro, antiferro ou ferrimagnético, define o comportamento coletivo do material frente a um campo magnético externo. Tais interações são fundamentais para entender propriedades como a magnetização espontânea, a temperatura de Curie e os mecanismos de troca que ocorrem em sólidos magnéticos (Blundell, 2021; CULLITY et al., 2009).

Os dipolos magnéticos são parte integrante do design de dispositivos como ímãs permanentes e eletroímãs, onde são usados para modelar o campo magnético e o fluxo de energia dentro do sistema (Nedelcu & Watson, 2001). Os campos magnéticos são gerados por cargas móveis e são caracterizados por sua força e direção. A interação de campos magnéticos com materiais pode levar a fenômenos como magnetização e desmagnetização. O magnetismo se origina dos pólos magnéticos, que criam campos magnéticos. Esses campos exercem forças sobre outros materiais magnéticos, levando a fenômenos como atração e repulsão (O'Grady *et al.*, 2023).

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O magnetismo pode ser classificado em vários tipos distintos com base na resposta do material a um campo magnético externo. As principais categorias incluem diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Cada tipo apresenta características e comportamentos únicos, que são cruciais para a compreensão dos fenômenos magnéticos em vários materiais.

O Diamagnetismo é uma propriedade magnética fundamental exibida por materiais que criam um campo magnético induzido em uma direção oposta a um campo magnético aplicado externamente, resultando em uma susceptibilidade magnética negativa. O diamagnetismo surge dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos, que cancelam os momentos magnéticos uns dos outros. Os materiais diamagnéticos têm uma susceptibilidade magnética negativa, o que significa que são repelidos por campos magnéticos. Isso se deve ao fato de o campo magnético induzido estar na direção oposta ao campo aplicado (Cahaya, 2020).

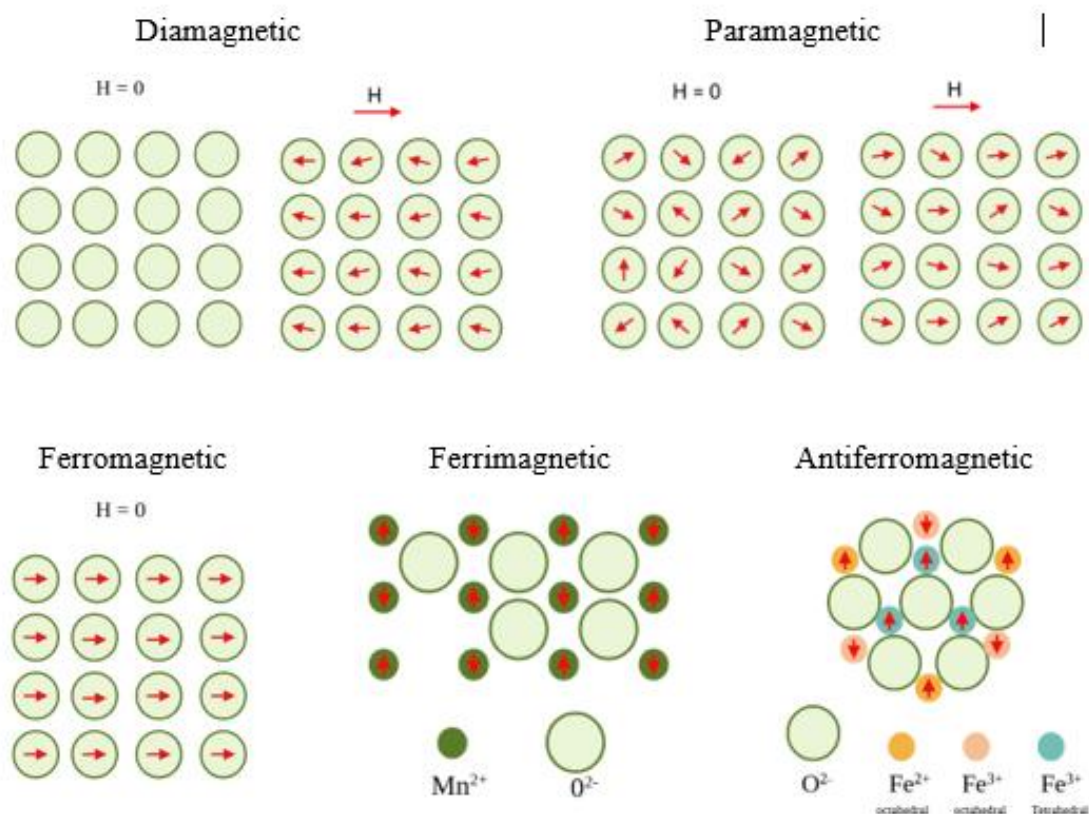
O Paramagnetismo se refere à propriedade de certos materiais que são fracamente atraídos por um campo magnético aplicado externamente e formam campos magnéticos internos induzidos na direção do campo magnético aplicado. O

paramagnetismo surge da presença de elétrons não emparelhados em um material, pois elétrons tem spin e quando estão desemparelhados há uma contribuição devido ao spin. Esses elétrons têm momentos magnéticos que se alinham com um campo magnético externo, fazendo com que o material seja atraído para o campo. Os efeitos paramagnéticos dependem da temperatura, pois a energia térmica pode influenciar o alinhamento dos momentos magnéticos (Novotny *et al.*, 2024).

O Ferromagnetismo é um fenômeno caracterizado pelo alinhamento coletivo dos spins atômicos, resultando em um momento magnético líquido abaixo de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie. O ferromagnetismo está associado a vários fenômenos, incluindo magnetização diferente de zero e o efeito Hall anômalo, que pode surgir mesmo em sistemas tradicionalmente classificados como antiferromagnéticos sob certas condições. O Ferrimagnetismo é semelhante ao ferromagnetismo, mas os momentos magnéticos dos átomos ou íons adjacentes são opostos, levando a uma magnetização líquida. Comum em óxidos metálicos. Em materiais ferrimagnéticos, os dipolos magnéticos também se alinham de forma oposta, mas a interação entre as sub-redes magnéticas é desigual, resultando em uma magnetização líquida (Cheong & Huang, 2022) (Li *et al.*, 2023).

O Antiferromagnetismo é um tipo de ordenação magnética em que os spins adjacentes se alinham em direções opostas, resultando em uma magnetização líquida de zero. Essa propriedade diferencia os antiferroímãs dos ferroímãs, que têm alinhamento de rotação paralelo e um momento magnético líquido. O antiferromagnetismo está ganhando atenção no campo da spintrônica devido ao seu potencial para dispositivos de memória magnética estáveis e de alta velocidade. As características únicas dos antiferromagnetos, como sua rápida dinâmica de rotação e resistência a campos magnéticos externos, os tornam candidatos promissores para aplicações spintrônicas de próxima geração. Abaixo, os principais aspectos do antiferromagnetismo são explorados em detalhes. (Gurung *et al.*, 2024) (qi *et al.*, 2023). (Chen *et al.*, 2024).

Figura 2: Ilustrações mostrando as configurações do dipolo atômico, com e sem a presença de um campo magnético. O alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de spin do óxido de manganês e diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos de spin dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em Fe_3O_4 .



Fonte: Adaptado de Callister (2025)

Em materiais ferro/ferrimagnéticos, cada átomo possui um momento magnético não nulo, que interage com os momentos dos átomos vizinhos, formando regiões microscópicas chamadas domínios magnéticos. Esses domínios apresentam momentos alinhados espontaneamente, configurando a menor energia do material. Mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo, a interação entre os momentos dos domínios vizinhos é forte o suficiente para manter o alinhamento parcial, resultando em uma magnetização espontânea (CULLITY *et al.*, 2009).

3.3 CICLO DE HISTERESE DA CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

O ciclo de histerese da curva de magnetização das nanopartículas magnéticas é um fenômeno complexo influenciado por vários fatores, como interações dipolares,

Quadro 1: principais fatores que influenciam a histerese

Fator	Influência sobre a histerese
Tamanho das partículas	Partículas pequenas → superparamagnetismo (sem histerese); grandes → ferromagnetismo (com histerese significativa)
Temperatura	Altas temperaturas → menor coercividade e remanência
Frequência do campo	Altas frequências → mais perdas de histerese (bom para gerar calor)
Anisotropia magnética	Determina facilidade de magnetização em certas direções
Interações entre partículas	Podem ampliar ou reduzir a área do ciclo
Estrutura núcleo/casca	Podem alterar a troca magnética interna e a forma do ciclo

Fonte: Autor (2025)

As interações dipolares afetam significativamente o comportamento da histerese. Em matrizes bidimensionais, fortes interações dipolares podem levar à dominância antiferromagnética ou ferromagnética, dependendo da proporção e da direção do campo. Em cadeias unidimensionais, o aumento no acoplamento ferromagnético aumenta a área do ciclo de histerese. A anisotropia, particularmente a orientação dos eixos de anisotropia, desempenha um papel crucial. O campo coercitivo e a dissipação de calor diminuem com o aumento do ângulo de anisotropia e da temperatura para pequenas forças de interação dipolar. Em nanopartículas centro/casca, a amorfização e o acoplamento da casca também influenciam a alça de histerese, com a área da alça aumentando com o acoplamento da casca (Anand, 2020; Zaim *et al.*, 2017).

A temperatura afeta o ciclo de histerese ao afetar o campo coercitivo e a magnetização remanescente. Temperaturas mais altas geralmente levam a ciclos de histerese mais estreitos e redução da remanência (Zaim *et al.*, 2017). Em partículas superparamagnéticas, campos de alta frequência podem induzir histerese significativa mesmo com interações fracas (Anand, 2020). A frequência do campo magnético aplicado é crítica. Em altas frequências, as propriedades da histerese se tornam menos dependentes da temperatura, o que é benéfico para aplicações como hipertermia magnética, onde a geração consistente de calor é necessária (Anand, 2020; Ruta *et al.*, 2014). A estrutura interna das nanopartículas, como configurações de núcleo e camada e interações entre partículas, podem modificar a forma do ciclo

de histerese. Por exemplo, a anisotropia de superfície e as interações de troca entre núcleos e camadas são fundamentais em baixas temperaturas (Biasi *et al.*, 2006). As interações entre partículas, como o encadeamento, podem aumentar ou suprimir a potência térmica específica durante os ciclos de histerese (Boekelheide *et al.*, 2019; Ruta *et al.*, 2014).

Os ciclos de histerese são explorados em tratamentos de imagens médicas e hipertermia, onde as respostas histeréticas e não lineares das nanopartículas são cruciais para o desempenho do sistema (Whitaker *et al.*, 2015). Traçadores de ciclo de histerese de alta frequência e alto campo foram desenvolvidos para melhor caracterizar essas propriedades em condições relevantes para a aplicação (Lenox *et al.*, 2017). A compreensão dos ciclos de histerese auxilia na otimização da síntese de nanopartículas e na melhoria da eficiência de aplicações como a hipertermia magnética, onde a transição entre os regimes superparamagnético e totalmente histerético é direcionada para o aquecimento ideal (Ruta *et al.*, 2014).

O tamanho e a forma das nanopartículas magnéticas afetam significativamente seu comportamento de histerese. Partículas menores tendem a exibir comportamento superparamagnético, onde as flutuações térmicas dominam, levando a uma histerese insignificante. Em contraste, partículas maiores podem exibir comportamento ferromagnético com ciclos de histerese pronunciados. A anisotropia da forma também desempenha um papel, pois pode influenciar a anisotropia magnética e, conseqüentemente, as características do ciclo de histerese (Boekelheide *et al.*, 2019; Zaim *et al.*, 2017).

As interações entre partículas, particularmente interações dipolares, podem aumentar ou suprimir a área do ciclo de histerese. Essas interações podem levar a arranjos de partículas em cadeia, afetando as respostas locais e médias da histerese. A força dessas interações é crucial para determinar a coercividade e a remanência das nanopartículas (Anand, 2021; Boekelheide *et al.*, 2019; Ruta *et al.*, 2015). A frequência e a amplitude do campo magnético aplicado são críticas para determinar o comportamento da histerese. Campos de alta frequência podem levar a perdas significativas de histerese, que são exploradas em aplicações de hipertermia para gerar calor localizado. A transição entre os regimes superparamagnético e totalmente histerético é particularmente importante para otimizar a eficiência de aquecimento (Ruta *et al.*, 2015; Whitaker *et al.*, 2015). A estrutura interna das nanopartículas, incluindo configurações de nanopartículas ocas central e anisotropia de superfície,

pode influenciar significativamente o comportamento da histerese. Por exemplo, a anisotropia de superfície e as interações entre o núcleo e a camada podem levar a anomalias nos ciclos de histerese, particularmente em baixas temperaturas (Biasi *et al.*, 2006; Boekelheide *et al.*, 2019).

3.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA

A descoberta de que temperaturas superiores a 42 °C podem interromper o crescimento de células cancerígenas não é nova. Ao longo dos anos, os pesquisadores desenvolveram diversos métodos para atingir a faixa de temperatura terapêutica de 42–46 °C para uso com hipertermia magnética para tratamento de câncer. A hipertermia magnética (HM), é uma das mais promissoras alternativas terapêuticas, que utiliza nanopartículas superparamagnéticas como agentes mediadores de calor no tecido tumoral, ativadas por um campo magnético alternado (FMA). O calor gerado pode ser controlado por meio da escolha de nanopartículas com temperatura de Curie (T_c) ajustável, a qual depende da composição química do material base. Quando submetidas ao FMA, essas nanopartículas geram calor por mecanismos de perdas de relaxamento, promovendo a destruição seletiva de células tumorais com mínimo dano ao tecido saudável. Esse efeito é ainda mais eficiente em sistemas autorreguláveis, nos quais a T_c varia com a modificação da composição química (Cihoric *et al.*, 2015).

A eficácia da hipertermia magnética, no entanto, está diretamente relacionada a uma combinação de fatores físicos e biológicos. O desempenho terapêutico depende das propriedades das nanopartículas, das características do campo magnético aplicado e das condições do microambiente tumoral (Gavilán *et al.*, 2021; Rajan & Sahu, 2020). O tamanho, a forma e a composição das nanopartículas magnéticas (NPMs) influenciam sua eficiência de aquecimento, sendo que partículas entre 10 e 100 nm, especialmente as que são à base de óxido de ferro, são amplamente utilizadas devido à sua biocompatibilidade e resposta magnética satisfatória. Além disso, fatores como frequência (~100 kHz) e intensidade do FMA são essenciais para garantir aquecimento eficiente e seguro (Gavilán *et al.*, 2021).

Os mecanismos físicos de geração de calor, como o relaxamento de Néel e Browniano, também dependem das propriedades intrínsecas das nanopartículas e da viscosidade do meio. Esses fatores determinam não apenas a eficiência térmica, mas

também a estabilidade e o comportamento dinâmico das partículas em ambiente biológico (Brynjolfsson, 2023; Ruta *et al.*, 2022).

Por fim, vale destacar que a hipertermia magnética pode ser integrada a outras estratégias terapêuticas, como quimio, radio e imunoterapia, promovendo efeitos sinérgicos no combate ao câncer. Estudos recentes têm evidenciado que, além do efeito térmico direto, a HM pode modular a resposta imune do organismo, favorecendo a imunidade antitumoral — um aspecto promissor, especialmente no tratamento de neoplasias como o carcinoma hepatocelular (Brynjolfsson, 2023; Jiao *et al.*, 2024).

3.5 CRISTALOGRAFIA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE ESPINÉLIO

As ferritas de espinélio constituem uma classe de materiais com ampla gama de aplicações, devido às suas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas singulares. Esses compostos recebem grande atenção, especialmente no contexto da nanomedicina e nanotecnologia, por suas propriedades magnéticas notáveis, que derivam da interação entre íons metálicos localizados em sítios tetraédricos e octaédricos em uma estrutura cristalina do tipo espinélio (Gautam *et al.*, 2024; Sanchez-Lievanos *et al.*, 2021).

A estrutura cristalina das ferritas de espinélio, que seguem a fórmula geral MFe_2O_4 (onde M pode ser Mn, Co, Ni, Zn, Mg, entre outros), pertence ao grupo espacial $Fd3m$. Sua célula unitária cúbica contém 56 átomos, com 32 ânions de oxigênio distribuídos em uma rede compacta e 24 cátions ocupando 8 dos 64 sítios tetraédricos (sítios A) e 16 dos 32 sítios octaédricos disponíveis (sítios B). Essa configuração possibilita diversas combinações de cátions, permitindo a modulação de propriedades magnéticas, catalíticas, ópticas e elétricas. A capacidade de ajustar essas propriedades por meio de dopagem e engenharia estrutural torna as ferritas de espinélio versáteis para aplicações que vão desde a remediação ambiental até dispositivos tecnológicos avançados (Ounacer *et al.*, 2022).

A flexibilidade dessa estrutura pode ser representada pela fórmula estrutural $[M_{1-i}Fe]_a[MiFe_{2-i}]_bO_4$, onde “i” é o parâmetro de inversão que indica a distribuição dos cátions entre os sítios A e B. De acordo com esse parâmetro, as ferritas podem ser classificadas como espinélios normais ($i = 0$), inversos ($i = 1$) ou parcialmente inversos

($0 < i < 1$). Essa distribuição catiônica tem impacto direto nas propriedades magnéticas, uma vez que diferentes íons metálicos influenciam as interações de troca nos sítios cristalográficos (Gautam *et al.*, 2024; Ounacer *et al.*, 2022; Yadav *et al.*, 2023).

Complementarmente, a escolha dos cátions influencia também os parâmetros de rede. Conforme Ounacer (2022), os parâmetros variam entre 8,3420 e 8,4009 Å, dependendo dos íons metálicos presentes. A substituição iônica altera o comportamento magnético: ferritas de Co e Ni apresentam características magnéticas brandas, enquanto ferritas de Mg apresentam comportamento magnético diferenciado (Khanchaoui *et al.*, 2022).

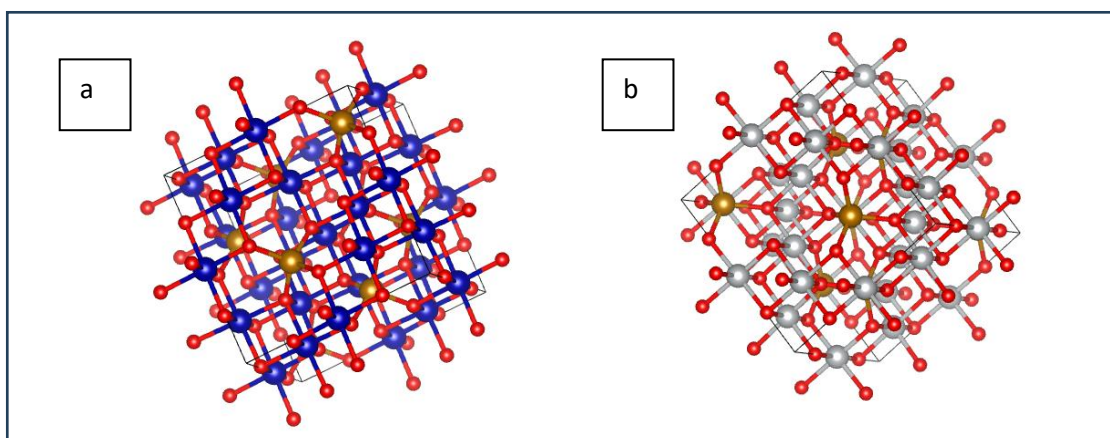
Quando essas ferritas são sintetizadas na forma de nanopartículas, efeitos de escala tornam-se significativos, especialmente no que se refere à magnetização. Um desses efeitos é o fenômeno da inclinação de spin (ou spin canting), que corresponde ao desvio dos momentos magnéticos do arranjo colinear ideal, frequentemente causado por defeitos estruturais, desordem superficial ou tensões internas. Esse desalinhamento pode resultar em frustração magnética, levando à diminuição da magnetização de saturação — especialmente em partículas com tamanho reduzido (Khatua *et al.*, 2023).

A anisotropia de superfície também exerce forte influência sobre as propriedades magnéticas. À medida que o tamanho das nanopartículas diminui, o distúrbio de rotação superficial aumenta, tornando os spins da superfície menos polarizados e comprometendo a resposta magnética global do material. Esse efeito é agravado pela presença de defeitos, que contribuem para a inclinação de spin e para a frustração magnética, sobretudo em estruturas complexas como as ferritas, compostos intermetálicos e estruturas metal-orgânicas (Khatua *et al.*, 2023; Zhitomirsky *et al.*, 2024).

Além disso, o comportamento magnético das nanopartículas é sensível a fatores térmicos e estruturais. Em temperaturas elevadas, a oscilação dos spins se torna mais pronunciada, afetando a estabilidade magnética. Para mitigar esses efeitos e recuperar a magnetização, são necessárias estratégias de controle, como o ajuste do tamanho de partícula e tratamentos térmicos adequados (Khatua *et al.*, 2023).

Por fim, estudos sobre ferritas de zinco mostram que a proporção de cátions e a presença de vacâncias de oxigênio impactam diretamente as transições magnéticas. O aumento do tamanho das partículas pode reduzir a magnetização de saturação devido a alterações nos mecanismos de acoplamento magnético. Tratamentos térmicos, como recozimento em atmosfera de ar, podem corrigir esses defeitos, aumentando a ordenação da estrutura e, conseqüentemente, melhorando o desempenho magnético (Sun *et al.*, 2021).

Figura 4: Célula unitária da a) Ferrita de Cobalto e b) Ferrita de níquel.



Fonte: Autor (2025)

3.6 NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4): ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um material amplamente estudado devido às suas propriedades magnéticas e estruturais bastante particulares. Ela costuma apresentar uma estrutura espinélio cúbica, que se caracteriza pelo arranjo ordenado de cátions em sítios tetraédricos e octaédricos dentro da rede cristalina. Essa configuração é o que confere ao material suas propriedades magnéticas e eletrônicas marcantes, fazendo com que seja explorado em diversas aplicações (Alzoubi *et al.*, 2022; Poon & Singh, 2024; Quyen & Nguyen, 2024).

Em geral, as nanopartículas de ferrita de cobalto mantêm essa estrutura espinélio cúbica, como mostram análises de difração de raios X (XRD) realizadas em diferentes estudos. A organização dos cátions na rede é um fator chave para o desempenho magnético do material (Kwiatkowski *et al.*, 2024; Márquez *et al.*, 2023). Essa estrutura se mantém estável em diferentes faixas de temperatura e condições

de síntese, por exemplo, mesmo quando as nanopartículas são sintetizadas entre 30 °C e 90 °C, a estrutura espinélio permanece inalterada (Quyen & Nguyen, 2024). O parâmetro da célula unitária geralmente gira em torno de 8,35 Å, sendo influenciado pelo grau de inversão da estrutura, ou seja, pela forma como os cátions se distribuem entre os sítios cristalográficos (Márquez *et al.*, 2023).

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para produzir essas nanopartículas, como co-precipitação, microemulsão e técnicas hidrotérmicas. A escolha da rota sintética afeta diretamente o tamanho dos cristalitos e a distribuição dos cátions na estrutura, impactando também as propriedades magnéticas (Islam *et al.*, 2022; Milutinović *et al.*, 2024). O uso de campo magnético durante a síntese, por exemplo, pode levar à formação de nanobastões com estrutura monocristalina, evidenciando a versatilidade da rede espinélio (Kwiatkowski *et al.*, 2024). Além disso, tratamentos térmicos após a síntese, como a oxidação controlada, são eficazes para aumentar a cristalinidade e as propriedades magnéticas, uma vez que ajudam a remover fases secundárias como FeO e CoO, restabelecendo a estrutura ideal (Poon & Singh, 2024).

As propriedades magnéticas, como magnetização de saturação e coercividade, estão fortemente ligadas à estrutura cristalina dessas nanopartículas. Em geral, partículas maiores tendem a apresentar maior magnetização e maior coercividade, conforme relatado em diversos trabalhos (Milutinović *et al.*, 2024; Quyen & Nguyen, 2024). A presença de domínio magnético único em nanopartículas pequenas e bem cristalizadas reforça o caráter ferrimagnético típico da estrutura espinélio (Alzoubi *et al.*, 2022).

O método de síntese também exerce papel importante nesse contexto. A oxidação térmica, por exemplo, além de aumentar a cristalinidade, melhora a saturação magnética ao reduzir impurezas que prejudicam o alinhamento dos spins (Poon & Singh, 2024). Técnicas como co-precipitação com ou sem ultrassom, ou ainda moagem mecanoquímica, também influenciam tanto o tamanho das partículas quanto a distribuição dos cátions, impactando diretamente na coercividade e magnetização (Milutinović *et al.*, 2024).

Outro ponto relevante é a relação entre as características estruturais, como o parâmetro de rede e a distribuição de cátions, e o comportamento magnético. A migração de íons Co^{2+} dos sítios octaédricos (B) para os sítios tetraédricos (A), por exemplo, pode alterar o parâmetro de rede e enfraquecer as interações de supertroca,

resultando em mudanças no desempenho magnético do material (Milutinović *et al.*, 2024). Técnicas como XRD e espectroscopia Raman ajudam a confirmar a presença da estrutura espinélio cúbica, essencial para que as propriedades magnéticas sejam preservadas (Gupta *et al.*, 2023).

A dopagem também é uma estratégia bastante usada para ajustar as propriedades magnéticas. A introdução de elementos como Zn^{2+} , Mn^{2+} ou Cr^{3+} nas nanopartículas pode alterar significativamente a magnetização. Em particular, o zinco tende a aumentar a magnetização de saturação, uma característica desejável para aplicações que exigem resposta magnética mais intensa (Aga-Tagieva *et al.*, 2023). Além disso, a substituição parcial do cobalto por outros metais de transição, como níquel, permite o ajuste fino das propriedades magnéticas, com efeitos observados abaixo de determinadas temperaturas (Márquez *et al.*, 2023). Já a introdução de cátions trivalentes não magnéticos, como Bi^{3+} , La^{3+} ou Al^{3+} , pode reduzir a magnetização de saturação por substituírem íons Fe^{3+} , que são magnéticos, e por influenciarem no tamanho dos cristalitos e nos parâmetros estruturais (Prasetya *et al.*, 2023).

3.7 NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4): ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) é uma ferrita de espinélio amplamente estudada, reconhecida por sua estrutura cristalina cúbica e pelas suas propriedades magnéticas e elétricas versáteis. A estrutura espinélio é composta por um arranjo específico de cátions distribuídos entre sítios tetraédricos e octaédricos dentro de uma rede cúbica. Essa configuração cristalina é essencial para as características funcionais do material e pode ser ajustada conforme o método de síntese ou por meio de dopagem com diferentes elementos (Abdelhakim *et al.*, 2024; Hasan & Azhdar, 2022; Sedrati *et al.*, 2021).

Do ponto de vista estrutural, a ferrita de níquel apresenta uma rede cúbica de face centrada (CFC), onde os ânions de oxigênio ocupam posições específicas que delimitam espaços intersticiais preenchidos por cátions metálicos. A estrutura espinélio cúbica da NiFe_2O_4 é amplamente confirmada por análises de difração de raios X (XRD) em diferentes estudos (Abdelhakim *et al.*, 2024; Praveena & Mohammed, 2021; Sedrati *et al.*, 2021). A distribuição catiônica pode ser representada

pela fórmula $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_\text{T}[\text{Ni}_x\text{Fe}_{2-x}]_\text{O}(\text{Oct})\text{O}_4$, onde "x" é o parâmetro de inversão que determina o grau de ocupação dos sítios na rede cristalina. Os parâmetros de rede típicos para a ferrita de níquel variam entre 0,8284 e 0,8322 nm (Al-Senani et al., 2022), podendo sofrer pequenas variações conforme as condições de síntese e os elementos dopantes introduzidos, com valores relatados entre 8,3485 Å e 8,434 Å (Sedrati et al., 2021; Hasan & Azhdar, 2022).

Diferentes métodos de síntese são utilizados para controlar o tamanho do cristalito e a morfologia das partículas, entre eles a autocombustão via sol-gel, a coprecipitação e a autocombustão por citrato (Hasan & Azhdar, 2022; Sedrati et al., 2021). A dopagem com Ni^{2+} , por exemplo, em ferritas de manganês (MnFe_2O_4), induz alterações significativas na estrutura da rede e pode reforçar propriedades ópticas e elétricas (Fiaz et al., 2023). A presença de Ni^{2+} favorece ligações mais fortes entre metais e oxigênio (M–O) nos sítios da rede, o que influencia diretamente o tamanho dos cristalitos, geralmente variando entre 20 e 66,98 nm, a depender do método de síntese adotado (Akbar et al., 2024; Hasan & Azhdar, 2022).

As propriedades magnéticas das ferritas de níquel tipo espinélio são particularmente relevantes para aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores e terapias biomédicas. Essas propriedades dependem de vários fatores, como a técnica de síntese, a distribuição dos cátions entre os sítios da estrutura e a presença de dopantes. Características como alta magnetização de saturação, baixa coercividade e boa resistividade tornam a NiFe_2O_4 um material atrativo para diversas finalidades (Al-Senani et al., 2022; Abdelhakim et al., 2024). A magnetização de saturação pode variar significativamente, com valores reportados entre 6,66 emu/g e 69,29 emu/g, evidenciando a influência da razão Fe/Ni e do tamanho das partículas (Sedrati et al., 2021).

Em termos de comportamento magnético, a ferrita de níquel exibe características típicas de materiais ferrimagnéticos. A distribuição catiônica e a dopagem impactam diretamente valores como saturação, coercividade e magnetização total (Sedrati et al., 2021; Hasan & Azhdar, 2022). Além disso, as propriedades dielétricas, como constante dielétrica e condutividade AC, também são sensíveis à frequência e aos níveis de dopagem (Alshatwi et al., 2021).

Comparando diferentes métodos de síntese, observam-se variações consideráveis nas propriedades magnéticas da NiFe_2O_4 . Por exemplo, nanopartículas obtidas por rotas de "síntese verde" apresentaram magnetizações de saturação de

6,65 emu/g a 37,72 emu/g, com coercividades de 113,74 a 159,15 G (Al-Senani *et al.*, 2022). Já as amostras deficientes em níquel, produzidas por co-precipitação, mostraram magnetizações mais elevadas, entre 40,14 e 69,29 emu/g, com coercividade variando entre 185 e 200 Oe (Sedrati *et al.*, 2021). Esses dados evidenciam como a engenharia de composição e a escolha da rota sintética podem ser ferramentas eficazes para ajustar as propriedades magnéticas de acordo com a aplicação desejada.

3.8 NANOPARTÍCULAS RESVESTIDAS COM SÍLICA: PROPRIEDADES E POTENCIAL TECNOLÓGICO

As nanopartículas revestidas de sílica (SINPs) surgiram como um material versátil e promissor em vários campos tecnológicos devido às suas propriedades únicas e aplicações potenciais. Essas nanopartículas são caracterizadas por sua biocompatibilidade, estabilidade química e facilidade de funcionalização, o que as torna adequadas para uma ampla gama de aplicações, particularmente em biomedicina e ciências ambientais. A capacidade de modificar suas propriedades e estruturas de superfície aumenta ainda mais sua utilidade em diversos contextos. Esta visão geral aprofundará as propriedades das nanopartículas revestidas com sílica e seu potencial tecnológico, destacando as principais aplicações e desafios (Liao *et al.*, 2024; Nicolae *et al.*, 2024).

Os revestimentos de sílica aumentam a biocompatibilidade e a estabilidade química das nanopartículas, tornando-as adequadas para aplicações biomédicas. Eles protegem o material do núcleo contra agregação e lixiviação ácida, o que é crucial para manter a funcionalidade em ambientes biológicos (Liao *et al.*, 2024). A superfície das nanopartículas de sílica pode ser facilmente modificada para incorporar diversos grupos funcionais, permitindo uma entrega direcionada e melhor interação com os sistemas biológicos. Essa modificabilidade é essencial para aplicações em administração de fármacos e diagnóstico (Nicolae *et al.*, 2024).

As nanopartículas de sílica possuem alta área superficial e tamanho de poro ajustável, características vantajosas para aplicações que requerem grande capacidade de carga, como sistemas de liberação de medicamentos e catálise (Grisolia *et al.*, 2024). Os SINPs são amplamente utilizados na entrega de fármacos, bioimagem e diagnóstico. Sua capacidade de serem carregadas com agentes

terapêuticos e corantes aumenta a precisão e eficácia dos tratamentos e procedimentos diagnósticos. São particularmente promissoras no tratamento de câncer e distúrbios neurológicos, devido à capacidade de entrega direcionada (Nicolae *et al.*, 2024; Oliveira *et al.*, 2022).

Além disso, os SINPs têm sido empregados no desenvolvimento de biossensores, supercapacitores e fibras ópticas. Suas propriedades físicas e químicas ajustáveis os tornam ideais para essas aplicações de alta tecnologia, onde precisão e eficiência são cruciais (Prabha *et al.*, 2021).

3.9 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE ESPINÉLIO

A síntese de ferritas de espinélio de níquel e de cobalto pode se dar através de vários métodos, cada um oferecendo vantagens exclusivas em termos de tamanho de partícula, morfologia e propriedades magnéticas. Esses métodos incluem combustão e autocombustão, síntese solvotermal, sol-gel, rota de oxalato co-precipitação, sínteses verdes e outros, cada um contribuindo para o desenvolvimento de ferritas de níquel para diversas aplicações, como catálise, sensores e spintrônica. (Gomes *et al.*, 2023; Kareem *et al.*, 2023; Kumar *et al.*, 2024; Jadhav *et al.*, 2022; Meshcheryakova *et al.*, 2024; Narayana, 2022; Sharma *et al.*, 2024; Thakur, *et al.*, 2023).

Método de combustão: Nanopartículas de ferrita de cobalto podem ser sintetizadas usando um método de combustão com nitrato de cobalto e nitrato férrico como precursores e sacarose como combustível. Este método resulta em nanopartículas com um tamanho de cristalito de 10-14 nm, conforme confirmado pela análise FESEM e DRX. As nanopartículas exibem estabilidade térmica a 450 °C e possuem propriedades eletroquímicas distintas, com potenciais de oxidação e redução de 384 mV e 186 mV, respectivamente (Kumar *et al.*, 2024; Sharma *et al.*, 2024). Este método envolve o uso de citrato como combustível para produzir nanopó de ferrita de níquel, que se caracteriza por alta estabilidade térmica e propriedades magnéticas. O processo resulta em NiFe_2O_4 nanocristalino, que é eficaz em aplicações catalíticas, como a degradação oxidativa de poluentes orgânicos (Jadhav *et al.*, 2022; Meshcheryakova *et al.*, 2024; Narayana, 2022).

Método solvotérmico: A síntese solvotérmica permite o controle da morfologia das nanopartículas ajustando a razão molar dos precursores. Esse método produz nanopartículas de níquel ferrita com uma estrutura de espinélio cúbica inversa, que podem se auto montar em matrizes de microescala, tornando-as adequadas para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica (Li & Chen, 2023; Manohar *et al.*, 2020; Rafienia *et al.*, 2018). Este método é frequentemente comparado à Co-precipitação, pode produzir nanopartículas de ferrita de cobalto com uma área superficial específica maior. A concentração de surfactantes como o PEG-4000 influencia a saturação, a magnetização e a área superficial, afetando a eficácia das nanopartículas em aplicações como a degradação do corante (Conceição *et al.*, 2024; Medeiros *et al.*, 2020; Saremi *et al.*, 2023; Vinh *et al.*, 2020).

Métodos de co-precipitação: O método de co-precipitação é versátil, permitindo a síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto com propriedades estruturais e magnéticas variadas e para as ferritas de Níquel permite o ajuste das relações Fe/Ni, resultando em ferritas deficientes em níquel com propriedades magnéticas específicas. A temperatura de reação desempenha um papel crucial, com temperaturas mais altas levando a tamanhos de partículas maiores e aumento da saturação, magnetização e coercividade (Quyen & Nguyen, 2024). Além disso, o uso de um campo magnético estático durante a co-precipitação pode resultar na formação de nanobastões de ferrita de cobalto com propriedades magnéticas aprimoradas (Cherpin *et al.*, 2021; Diodati *et al.*, 2014; Kwiatkowski *et al.*, 2024; Reena & Raj, 2024; Saremi *et al.*, 2023; Sedrati *et al.*, 2021; Thakur *et al.*, 2023).

Método Sol-Gel: O processo sol-gel envolve a formação de um gel a partir de nitratos metálicos, seguido de secagem e calcinação. Este método produz ferrita de níquel com alta pureza e morfologia esférica, com tamanhos de partículas variando de 264 a 589 nm, dependendo da temperatura de sinterização (Kareem *et al.*, 2023; Jadhav *et al.*, 2022). O método sol-gel para ferrita de cobalto permite o uso de diferentes agentes quelantes, como o ácido tartárico, que podem influenciar as propriedades magnéticas e dielétricas das nanopartículas. O método sol-gel pode produzir nanopartículas com uma estrutura de espinélio monofásica e características magnéticas variadas dependendo do agente quelante usado (Gatchakayala & Dachuru, 2023; Gupta *et al.*, 2023; Jan *et al.*, 2024; Shingte *et al.*, 2024).

Rota do Oxalato: Este método envolve a preparação de precursores bimetálicos do oxalato, que se decompõem em baixas temperaturas para formar ferritas de espinélio. Esse método é vantajoso para a produção de ferritas microporosas com altas áreas superficiais, adequadas para aplicações catalíticas e de sorção (Lisníková *et al.*, 2023; Okamoto *et al.*, 2006).

Autocombustão e biossíntese: O método de autocombustão sol-gel e a biossíntese usando combustíveis verdes como clara de ovo são abordagens ecológicas que produzem ferrita de níquel com tamanhos de cristalito e propriedades magnéticas controlados. Esses métodos são conhecidos por sua simplicidade e capacidade de produzir nanopartículas com características magnéticas específicas (Al-Senani *et al.*, 2022; Hasan & Azhdar, 2022; Naik *et al.*, 2021; Reddy *et al.*, 2017). Os métodos de síntese verde utilizam extratos vegetais ou materiais biogênicos para produzir nanopartículas de ferrita de cobalto. Essa abordagem é ecologicamente correta e pode produzir nanopartículas com propriedades desejáveis para aplicações biomédicas. Por exemplo, usar água de coco em pó em um método sol-gel pode produzir nanopartículas com magnetização de alta saturação e baixa citotoxicidade, tornando-as adequadas para aplicações de hipertermia magnética (Gomes *et al.*, 2023). Da mesma forma, o uso de extratos vegetais como *Swertia Chirata* pode resultar em nanopartículas com atividades anticâncer, antidiabéticas e antibacterianas significativas (Fiaz *et al.*, 2023; Jan *et al.*, 2024).

Método de plasma em líquido: Este método usa plasma gerado em meio líquido para sintetizar nanopartículas de níquel e ferrita de cobalto. Isso resulta em partículas altamente cristalinas com áreas de superfície e propriedades ferromagnéticas aprimoradas, adequadas para aplicações magnéticas. Outra abordagem envolve o uso de plasma de água para criar nanofolhas de hidróxido duplo em camadas de níquel-ferro enriquecidas com oxigênio. Este método melhora o desempenho eletrocatalítico para reações de evolução de oxigênio, mostrando o potencial da síntese assistida por plasma na melhoria das propriedades do material (Chen *et al.*, 2019). Um estudo demonstrou o uso de plasma de hélio para fabricar nanoestruturas autoportantes de níquel-ferro a partir de substratos planos de NiFe. Esse processo resulta na formação de nano-gavinhas que melhoram o transporte de carga e massa, aumentando significativamente a área eletroquímica da superfície (Ranade *et al.*,

2023). Nanopartículas bimetálicas de óxido de Fe-Ni podem ser sintetizadas usando o método de plasma em fase líquida com cloreto de ferro e cloreto de níquel como precursores. O processo resulta em nanopartículas esféricas compostas de Fe₃O₄ e NiO. A composição das nanopartículas pode ser controlada ajustando a razão molar dos precursores metálicos (Lee et al., 2018).

3.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E MAGNÉTICA APLICADAS A NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

A caracterização de nanopartículas magnéticas requer uma abordagem integrada, envolvendo diferentes técnicas que possibilitam a análise de suas propriedades estruturais, químicas, morfológicas e magnéticas. Métodos como difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e magnetometria de amostra vibrante (VSM) são amplamente utilizados por fornecerem informações complementares sobre os materiais. A aplicação conjunta dessas técnicas é essencial para compreender a natureza das nanopartículas e orientar o desenvolvimento de materiais com propriedades controladas.

A difração de raios X (DRX) é amplamente empregada na análise estrutural de materiais cristalinos, incluindo nanopartículas magnéticas, por possibilitar a identificação das fases presentes e a determinação de parâmetros como o tamanho médio dos cristalitos e a constante de rede. A técnica se baseia na interação dos raios X com os planos atômicos periodicamente distribuídos em uma estrutura cristalina, gerando um padrão de interferência característico. Esse padrão é resultado da difração do feixe incidente, que ocorre em ângulos específicos quando há interferência construtiva, conforme descrito pela Lei de Bragg. A posição e a intensidade dos picos de difração obtidos dependem da organização interna dos átomos, permitindo avaliar a cristalinidade, identificar impurezas e acompanhar modificações estruturais decorrentes de processos de síntese ou tratamentos térmicos. Em escala nanométrica, a largura dos picos ainda fornece indícios sobre o tamanho dos domínios coerentes de difração, o que se relaciona diretamente com o comportamento magnético das partículas. Além disso, ao se utilizar diferentes alvos no tubo de raios X, como metais bombardeados por elétrons de alta energia, é possível obter espectros de emissão com linhas características (como K α e K β), cujos comprimentos de onda

são fixos e específicos de cada elemento, o que garante precisão e reprodutibilidade à técnica (Balzuweit et al., 2023; Cullity 2014).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é amplamente reconhecida como uma técnica essencial na caracterização química de materiais, especialmente em sistemas complexos como nanopartículas magnéticas. Fundamentada na interação da radiação infravermelha com as vibrações moleculares, essa técnica permite a identificação de grupos funcionais e ligações químicas presentes na superfície ou no interior das partículas. Através da análise das bandas de absorção vibracional, o FTIR possibilita a detecção de impurezas orgânicas, espécies residuais de precursores ou solventes, bem como alterações estruturais decorrentes de diferentes processos de síntese. Sua elevada sensibilidade a variações no ambiente químico local torna essa técnica particularmente útil para complementar os dados obtidos por métodos estruturais, contribuindo para uma compreensão mais abrangente da composição e da estabilidade química das nanopartículas magnéticas (Siddique, 2024).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de imagem poderosa que fornece imagens de alta resolução das superfícies das amostras, superando as capacidades dos microscópios ópticos. O MEV utiliza um feixe de elétrons focalizado para interagir com a amostra, gerando vários sinais que são detectados e convertidos em imagens digitais. Esse método é amplamente utilizado em áreas como nanotecnologia, biologia e ciência dos materiais devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a morfologia da superfície, composição química e características microestruturais. A versatilidade e os recursos avançados do SEM o tornam uma ferramenta essencial em pesquisas científicas modernas e aplicações industriais. É uma técnica essencial para a caracterização morfológica de nanopartículas magnéticas, permitindo a visualização detalhada da forma, tamanho e grau de aglomeração das partículas. A alta resolução do MEV possibilita a observação direta da superfície das nanopartículas, revelando características como esfericidade, rugosidade e distribuição de tamanhos (Okano 2018).

A espectroscopia Raman é uma ferramenta vibracional sensível a variações estruturais locais, sendo utilizada na caracterização de nanopartículas magnéticas para identificação de fases cristalinas e investigação de desordens na rede. Por meio do espalhamento inelástico da luz, essa técnica fornece informações sobre modos

vibracionais específicos de compostos metálicos e óxidos, permitindo diferenciar estruturas cristalinas semelhantes e detectar a presença de fases secundárias. Em nanopartículas, onde efeitos de confinamento e tensões de superfície são comuns, o espectro Raman pode apresentar alterações em largura e posição de banda, o que fornece dados importantes sobre o grau de cristalinidade e possíveis deformações estruturais. Dessa forma, a técnica complementa métodos estruturais e contribui para uma compreensão mais refinada da organização atômica dos materiais em escala nanométrica (Ortiz-Quiñonez et al, 2018).

A magnetometria de amostra vibrante (VSM) é amplamente utilizada para investigar o comportamento magnético de nanopartículas, sendo capaz de fornecer parâmetros fundamentais como magnetização de saturação, coerção e remanência. Esses dados são cruciais para a compreensão do tipo de resposta magnética apresentada pelo material, seja ele superparamagnético, ferromagnético ou ferrimagnético. A técnica consiste na medição da variação do fluxo magnético induzido por uma amostra em vibração submetida a diferentes intensidades de campo magnético externo. Em nanopartículas, onde o tamanho e a interação entre partículas afetam diretamente as propriedades magnéticas, o VSM permite avaliar a influência de fatores estruturais e morfológicos sobre o desempenho magnético. A análise detalhada das curvas obtidas auxilia no controle e na otimização das condições de síntese voltadas para finalidades específicas (Kumar et al, 2008).

4 PARTE EXPERIMENTAL

A Seguir, serão descritos os procedimentos experimentais para a síntese de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e ferrita de níquel (NiFe_2O_4). As sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel foram realizadas de acordo com os métodos solvotérmico e co-precipitação (Conceição, *et al.*, 2023; Thakur, *et al.*, 2022). Na tabela 1 são listados os reagentes utilizados assim como suas fórmulas químicas, pureza e procedência.

Tabela 1: Materiais utilizados nas sínteses.

Materiais	Fórmula	Pureza
Cloreto de ferro	FeCl_3	Pureza > 99,0 %
Cloreto de cobalto	CoCl_2	Pureza > 99,0 %
Cloreto de níquel	NiCl_2	Pureza > 99,0 %
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Pureza > 99,0 %
Acetato de sódio	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CNaO}_2$	Pureza > 99,0 %
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Pureza > 99,5 %
Água deionizada	H_2O	Pureza > 99,7 %
Cloreto de amônia	NH_4Cl	Pureza > 99,0 %
Hidróxido de sódio	NaOH	Pureza > 99,0 %

Fonte: A autora (2025).

4.1 SÍNTESE SOLVOTÉRMICA DE FERRITAS DE COBALTO (CoFe_2O_4) E NÍQUEL (NiFe_2O_4)

O processo de síntese para a obtenção das nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método solvotérmico seguiu a metodologia de Conceição, *et al* (2023), com algumas alterações. Inicialmente com o auxílio de uma chapa aquecedora e uma barra magnética (peixinho) foram adicionados 2,346 g de cloreto de ferro (FeCl_3) e 0,923 g de cloreto de cobalto (CoCl_2) em um becker de 100 mL, logo em seguida 30 mL de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e 1,575 g de Brometo de hexadeciltrimetilamônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) a uma temperatura de 50 °C em agitação 4 por 20 minutos para se ter uma mistura homogênea. Logo em seguida foi adicionado o 2,382 de acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CNaO}_2$) e aguardou por mais 30 minutos nas mesmas condições de temperatura e agitação.

O cloreto de ferro (FeCl_3) e o cloreto de cobalto (CoCl_2), atuam como fontes de íons metálicos Fe^{3+} e Co^{2+} , essenciais para a formação da estrutura espinélio CoFe_2O_4 . O etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) tem dupla função, serve como solvente e agente redutor, promovendo um meio homogêneo para a dissolução dos sais metálicos e ajudando na nucleação controlada das nanopartículas. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB – $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) atua como agente tensoativo, controlando o crescimento das partículas, evitando a aglomeração e influenciando a morfologia e dispersão das nanopartículas formadas. O acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) funciona como agente regulador de pH e como agente complexante, ajudando na formação controlada da fase espinélio e promovendo a estabilidade da suspensão durante a reação.

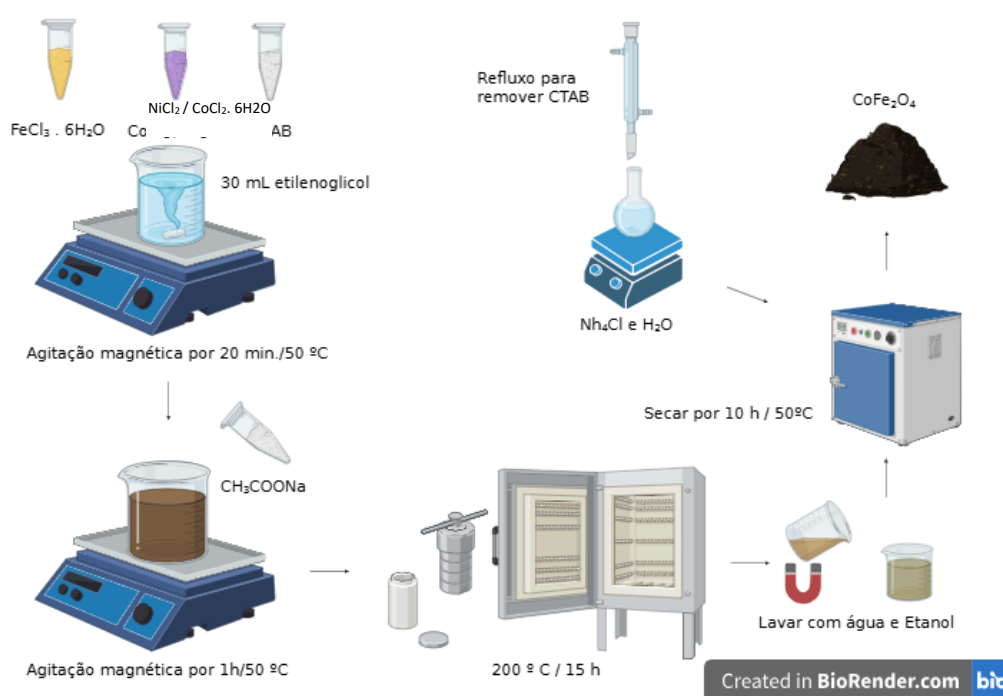
A próxima etapa foi levar a mistura para estufa a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em um reator por 12 horas, permitindo que ocorra a cristalização das nanopartículas. Em seguida as amostras de ferrita de cobalto foram lavadas com água deionizada e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) várias vezes para remover impurezas e subprodutos residuais. O próximo passo foi a secagem em estufa por 5 horas a uma temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Passado esse tempo, as amostras foram devidamente raspadas e pesadas em uma balança analítica, onde a amostra pesada foi de 0,5102 g.

A etapa seguinte é a de refluxo para remoção do CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$). Para montar um sistema de refluxo no laboratório, foram utilizados um balão de fundo redondo, um condensador de Graham do tipo serpentina com duas juntas, mangueiras de borracha, uma chapa aquecedora, uma barra magnética e a solução de 60 mL de água e 0,600 g de cloreto de amônio (NH_4Cl). A solução foi despejada no frasco de fundo redondo, e logo em seguida foram adicionadas as nanopartículas de ferrita de cobalto, foi mantida a agitação de 4 rpm em temperatura ambiente de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e com fluxo de água contínuo, o sistema foi mantido por 6 horas. O refluxo com cloreto de amônio (NH_4Cl) em meio aquoso visa remover o CTAB residual da superfície das nanopartículas, assegurando maior pureza e estabilidade da amostra final. Essa purificação ocorre por troca iônica e interação entre o NH_4^+ e o surfactante, facilitando sua remoção. Em seguida o precipitado foi lavado várias vezes e seco em estufa por 5 horas a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

A síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) seguiu o mesmo procedimento descrito para a ferrita de cobalto, alterando-se apenas as quantidades dos reagentes: 1,193 g

de cloreto de ferro FeCl_3 , 0,496 g de cloreto de níquel NiCl_2 , 0,752 g de CTAB e 1,236 g de acetato de sódio. Após a solvotermalização e os processos de purificação e secagem, a massa final da amostra obtida foi de 0,410 g.

Figura 5: Representação esquemática das sínteses solvotérmica de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.

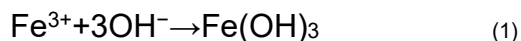


Fonte: Autor (2025)

4.2 SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO (CoFe_2O_4) E NÍQUEL (NiFe_2O_4)

O processo de síntese para a obtenção das nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método co-precipitação seguiu a metodologia abordada por Thakur, *et al*, (2022), com algumas alterações. Inicialmente com o auxílio de uma chapa aquecedora, um bastão magnético (peixinho) e um becker de 100 mL, foi aquecido 40 mL de água deionizada (H_2O) a 80° C. A água deionizada evita impurezas (como íons de outras fontes) que poderiam interferir na formação das nanopartículas. Ao atingir temperatura de 80° C foi adicionado 1,170 g de cloreto de ferro (FeCl_3) e 0,495 g de cloreto de cobalto (CoCl_2) em agitação magnética por 20 minutos. Após os 20 minutos, foi adicionado gota a gota do agente precipitante, NaOH a 4 molar. O hidróxido de Sódio eleva o pH da solução para cerca de 12, provocando a precipitação dos hidróxidos metálicos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$.

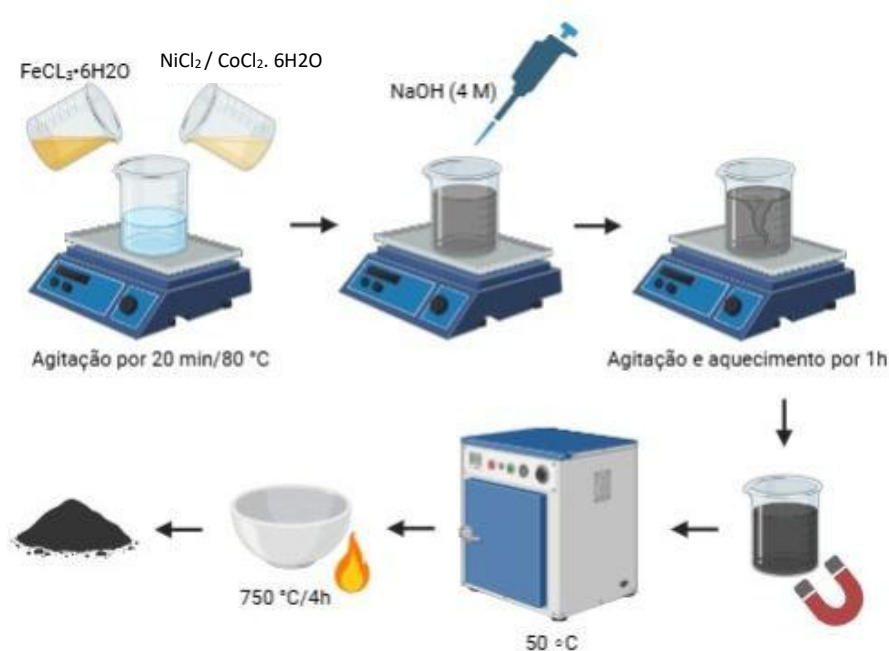
Reação esperada:



A solução resultante ficou em agitação por 1h a 80° C. Logo após, o precipitado foi lavado com água deionizada várias vezes e levado à estufa para secar a uma temperatura de 50 °C por 5 horas. Ao fim do processo restou apenas a nanopartícula no fundo do becker, que foi raspado, pesado e levado ao forno para calcinar a uma temperatura de 750°C por 4 horas. A calcinação promove a formação da estrutura cristalina espinélio da ferrita de cobalto. Durante a calcinação os hidróxidos metálicos se decompõem formando óxidos e se rearranjam para formar o espinélio CoFe_2O_4 .

A síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) foi conduzida seguindo os mesmos procedimentos descritos acima, com alterações apenas nas quantidades de reagentes: foram utilizados 1,115 g de cloreto de ferro (FeCl_3) e 0,428 g de cloreto de níquel (NiCl_2). O hidróxido de sódio (NaOH 4 M) foi igualmente adicionado gota a gota até atingir $\text{pH} \approx 12$, promovendo a precipitação dos hidróxidos metálicos correspondentes. Após a calcinação a 600 °C por 4 horas, obteve-se a formação da estrutura espinélio NiFe_2O_4 .

Figura 6: Representação esquemática das sínteses por co-precipitação de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.



Fonte: Autor (2025)

4.3 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO E FERRITA DE NÍQUEL COM SÍLICA

Para a realização do processo de recobrimento das nanopartículas com sílica, foram utilizados reagentes de alta pureza, essenciais para a reação de hidrólise e condensação do precursor tetraetoxissilano (TEOS). A Tabela 2 apresenta os materiais empregados em todo o procedimento.

Tabela 2: Lista dos materiais utilizados para recobrir as nanopartículas com sílica.

Materiais	Fórmula	Pureza
Tetraetoxissilano	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Pureza 99,0 %
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Pureza 99,7 %
Água deionizada	H_2O	Pureza 99,5 %
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	Pureza 99,0 %

Fonte: A autora (2025).

A metodologia usada para fazer o recobrimento foi a de Chae *et al*, (2016). Inicialmente, foram pesados 300 mg de cada amostra e transferidos para béqueres separados (totalizando quatro unidades), contendo 3 ml de água deionizada (H_2O). As amostras foram submetidas à sonicação por 5 minutos, a fim de promover a dispersão homogênea dos materiais. Em seguida, foram adicionados 0,3 μL de tetraetoxissilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) a cada béquer, e as soluções foram novamente submetidas à sonicação por mais 5 minutos, para favorecer o início da hidrólise e condensação do precursor de sílica. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e 0,3 mL de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH , *aq*) a cada amostra. As misturas resultantes foram mantidas sob agitação magnética constante por 4 horas, para promover a reação de sol-gel. Após o período de agitação, os materiais foram lavados cuidadosamente com etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e água deionizada (H_2O). Posteriormente foram secos em estufa sob temperatura controlada a 50 °C por 12 horas, resultando nos produtos finais prontos para caracterização.

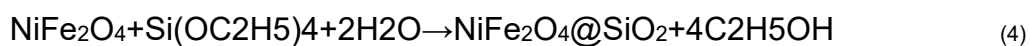
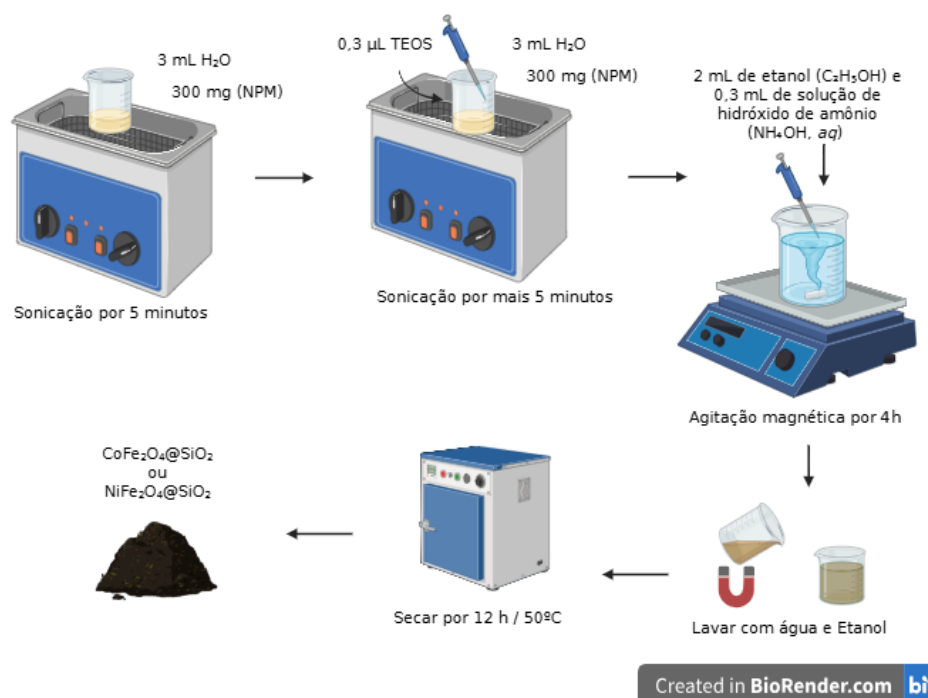


Figura 7: Representação esquemática do recobrimento com sílica das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel



Fonte: Autor (2025)

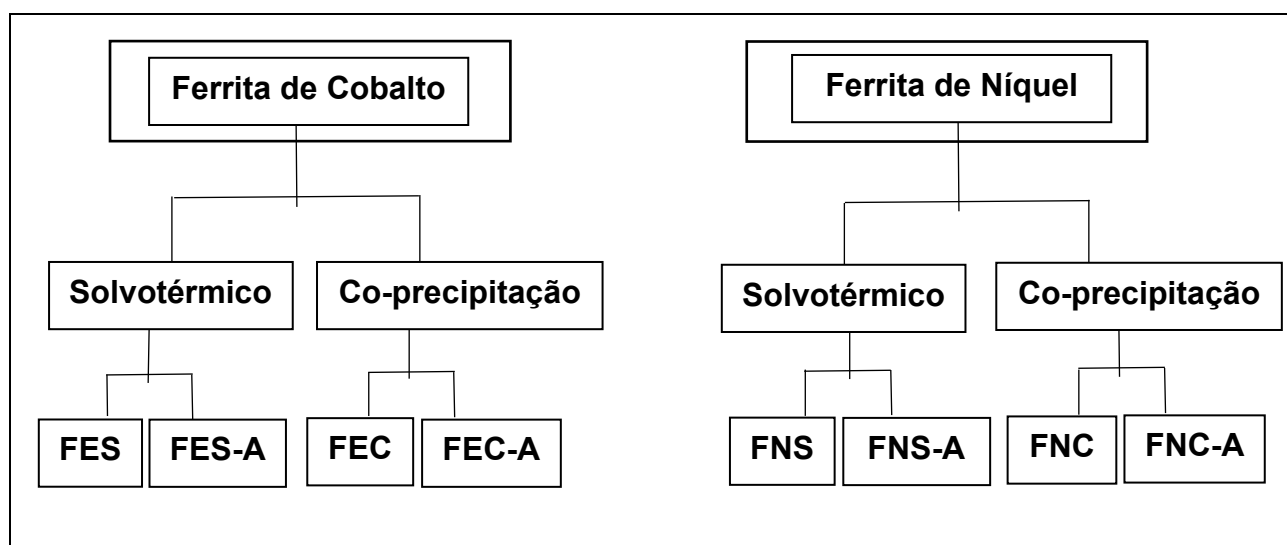
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos nanomateriais obtidos é uma etapa essencial para avaliar sua estrutura cristalina, composição química, morfologia e propriedades magnéticas, permitindo uma correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades físico-químicas desejadas. Para isso, diferentes técnicas analíticas foram empregadas, conforme descrito a seguir. Para realização da caracterização morfológica foram utilizadas as técnicas de Microscopia eletrônica de Varredura, já para Caracterização Química e Estrutural foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X e Espectroscopia Raman. E para as caracterizações magnéticas foram utilizados o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e Hipertermia magnética.

- **Difração de raios X (DRX):** Para realizar a Difração de Raio X (DRX) Cu K α foi usado o equipamento da Marca Rigaku, Modelo SmartLab Detector D/Tex Ultra 250 com radiação CuK α (K α =1.54059 Å).

- **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):** A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas em pastilhas de KBR utilizando um espectrômetro Varian 640 – IR.
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):** As amostras tiveram sua morfologia caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento da Marca SHIMADZU SS-550 com fonte Filamento de tungstênio (W), Módulo EDS). Para verificação do tamanho médio das partículas foi utilizado o software ImageJ. Os dados passaram por tratamento estatístico utilizando o software Originlab na sua versão 23b.
- **Espectroscopia Raman:** Os espectros Raman foram adquiridos utilizando um equipamento confocal Raman, o modelo Witec Alpha 300, com um laser Nd:YAG de 671 nm. A potência do laser permaneceu abaixo de 7 mW para preservar a integridade das amostras, que se encontravam no estado sólido na forma de pó.
- **O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM):** O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense foi utilizado para obter curvas de magnetização dos materiais submetidos aos campos magnéticos de até 2.2 T (i.e., 22 kOe) e em temperatura na faixa de 77 a 1000 K.

Fluxograma 1: Fluxograma para melhor entendimento dos códigos das amostras e seus respectivos materiais.

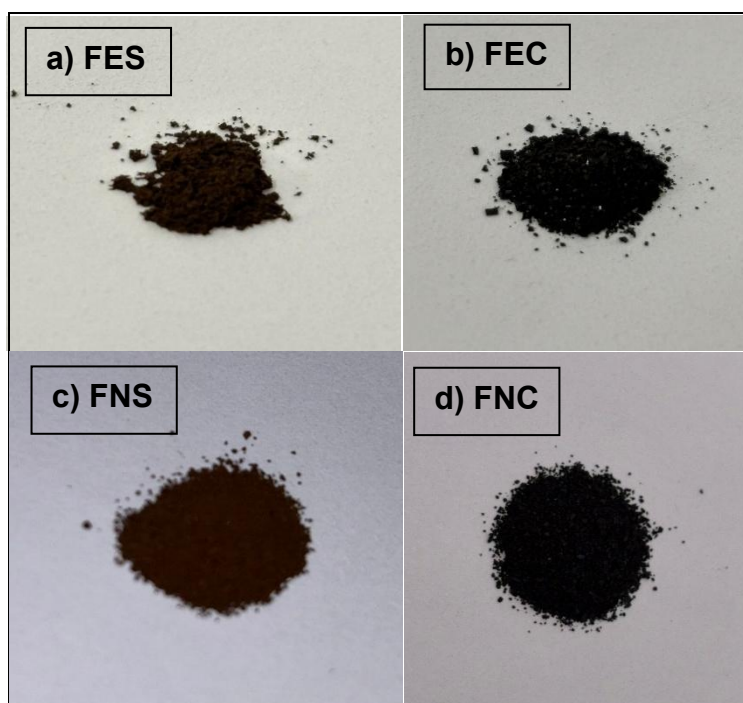


Fonte: Autor (2025)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir do estudo das nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e dos nanocompósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$. A síntese das nanopartículas resultou na obtenção de oito diferentes amostras, denominadas: FEC, FEC-A, FES e FES-A (à base de ferrita de cobalto), e FNC, FNC-A, FNS e FNS-A (à base de ferrita de níquel).

Figura 8: Foto das nanopartículas de a) ferrita de cobalto solvotermal, b) ferrita de cobalto co-precipitação, c) ferrita de níquel solvotermal e d) ferrita de níquel co-precipitação.



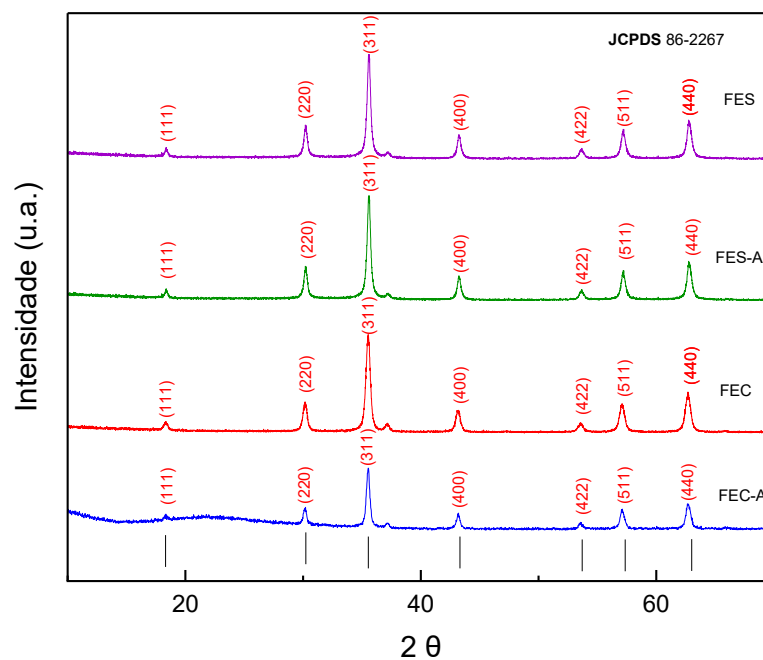
Fonte: Do autor (2025).

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

A análise por difração de raios X mostrou picos característicos da estrutura espinélio da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), Figura 9, com o principal reflexo em $2\theta \approx 35,5^\circ$ correspondente ao plano (311), conforme descrito na ficha JCPDS 79-1744. Os picos apresentados são referentes aos planos de reflexão (220), (311), (400), (422), (511) e (440). Fazendo a comparação da posição angular desses picos com a carta cristalográfica JCPDS 79-1744, identificou-se que eles são picos característicos da

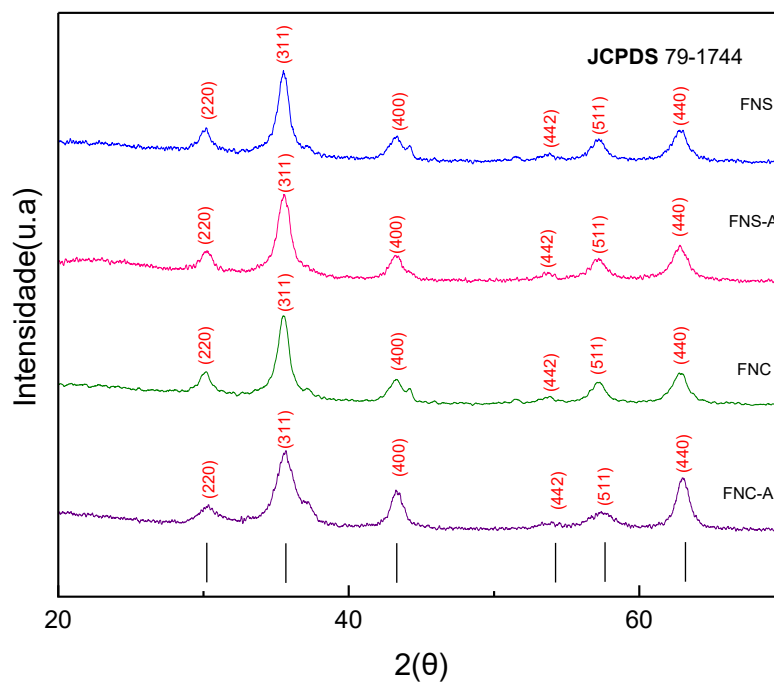
ferrita de cobalto, com estrutura do tipo espinélio inverso e grupo espacial de simetria $Fd3m$ (Chandekar & Kant, 2016; Flores et al., 2020).

Figura 9: Difratoograma das nanopartículas de Ferrita de Cobalto pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação.



Fonte: Autora (2025)

Figura 10: Difratoograma das nanopartículas de Ferrita de Níquel pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação.



Fonte: Autora (2025)

O pico mais intenso no padrão DRX da ferrita de cobalto corresponde ao plano (311), que é uma marca registrada da estrutura do espinélio cúbico. Esse pico é observado de forma consistente em vários estudos, indicando a formação de uma fase cristalina bem definida (Kashid et al., 2024; Chandekar & Kant, 2016).

A análise por difração de raios X mostrou também picos característicos da estrutura espinélio da ferrita de níquel (NiFe_2O_4), Figura 10, com o principal reflexo em $2\theta \approx 35,7^\circ$ correspondente ao plano (311), conforme descrito na ficha JCPDS 86-2267. Os padrões são muito semelhantes, mas diferenças sutis nos valores de 2θ podem ajudar a diferenciar CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 .

Tabela 3: Principais dados das fichas **JCPDS 86-2267 e 79-1744** (CoFe_2O_4 - ferrita de cobalto e NiFe_2O_4 - ferrita de níquel).

Nº	2θ (°) – JCPDS (CoFe_2O_4)	2θ (°) – JCPDS (NiFe_2O_4)	Plano (hkl)	Intensidade relativa (%)
1	~30.1	~30.3	(220)	Forte
2	~35.5	~35.7	(311)	(mais intenso)
3	~43.1	~43.4	(400)	Moderado
4	~53.4	~53.9	(422)	Moderado
5	~57.0	~57.4	(511)	Moderado
6	~62.6	~63.0	(440)	forte/moderado

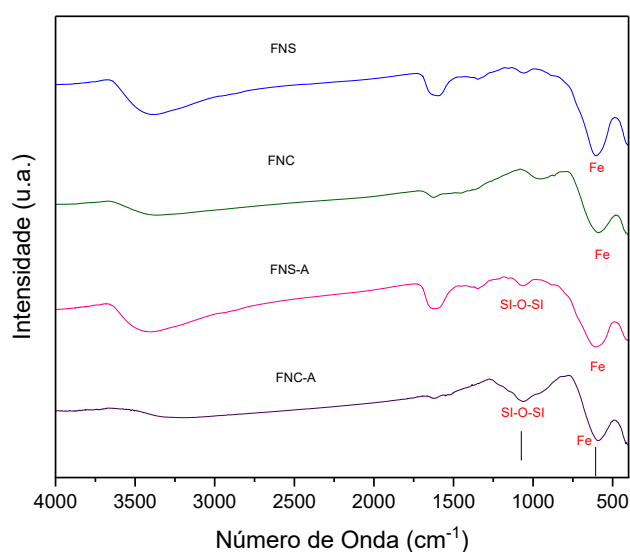
Fonte: Autor (2025)

A incorporação de sílica em nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel afeta significativamente suas propriedades estruturais e ópticas. A análise de DRX revela que a presença de sílica ajuda a reduzir a aglomeração de nanopartículas e a manter uma formação de fase pura. A densidade do material varia com o conteúdo de sílica, variando de $2,37 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,85 \text{ g cm}^{-3}$, e a lacuna da banda de energia aumenta de 2,03 eV para 4,89 eV conforme o conteúdo de sílica aumenta de 0% para 90% (Bardapurkar et al., 2022; Blanco-Esqueda et al., 2015). O índice de refração, a constante dielétrica óptica e a suscetibilidade dielétrica diminuem com o maior teor de sílica, indicando uma mudança nas propriedades ópticas do material. Isso é atribuído às mudanças nas interações entre partículas e na microestrutura (Bardapurkar et al., 2022).

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

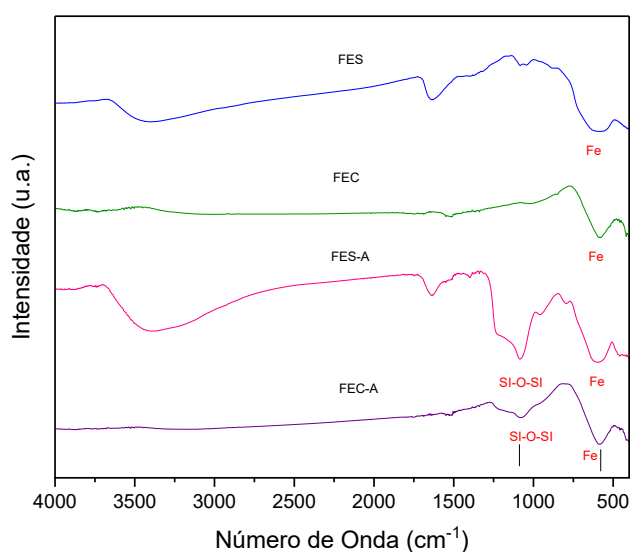
A técnica FTIR foi utilizada para identificar, por meio das bandas características, os agrupamentos químicos típicos das fases presentes nas nanopartículas. Para tal, foram feitas medidas FTIR das amostras de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.

Figura 11: Espectro de FTIR das nanopartículas de ferrita de cobalto pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação.



Fonte: Autor (2025)

Figura 12: Espectro de FTIR das nanopartículas de ferrita de níquel pelas sínteses solvotérmica e co-precipitação.



Fonte: Autor (2025)

O espectro FTIR da ferrita de cobalto geralmente mostra duas bandas de absorção proeminentes. A banda de alta frequência, normalmente em torno de 600 cm^{-1} , é atribuída às vibrações intrínsecas dos complexos tetraédricos (Fe-O). A banda de baixa frequência, em torno de 400 cm^{-1} , corresponde às vibrações dos complexos octaédricos (Co-O). O pico em 557 cm^{-1} assemelha-se aos íons Fe presentes nos sítios tetraédricos, enquanto o pico em $412\text{--}422\text{ cm}^{-1}$ é característico da vibração da banda de absorção metal-oxigênio. Esses resultados são consistentes com os relatados na literatura (Conceição *et al.*, 2024; Thakur *et al.*, 2023; Ansari *et al.*, 2023).

A ferrita de níquel normalmente mostra duas bandas de absorção proeminentes no espectro FTIR, correspondendo às vibrações de alongamento intrínseco dos íons metálicos nos locais tetraédricos (A) e octaédricos (B) essas bandas são observadas em aproximadamente 576 cm^{-1} e 445 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de alongamento das ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélica, respectivamente. (Praveena & Mohammed, 2021).

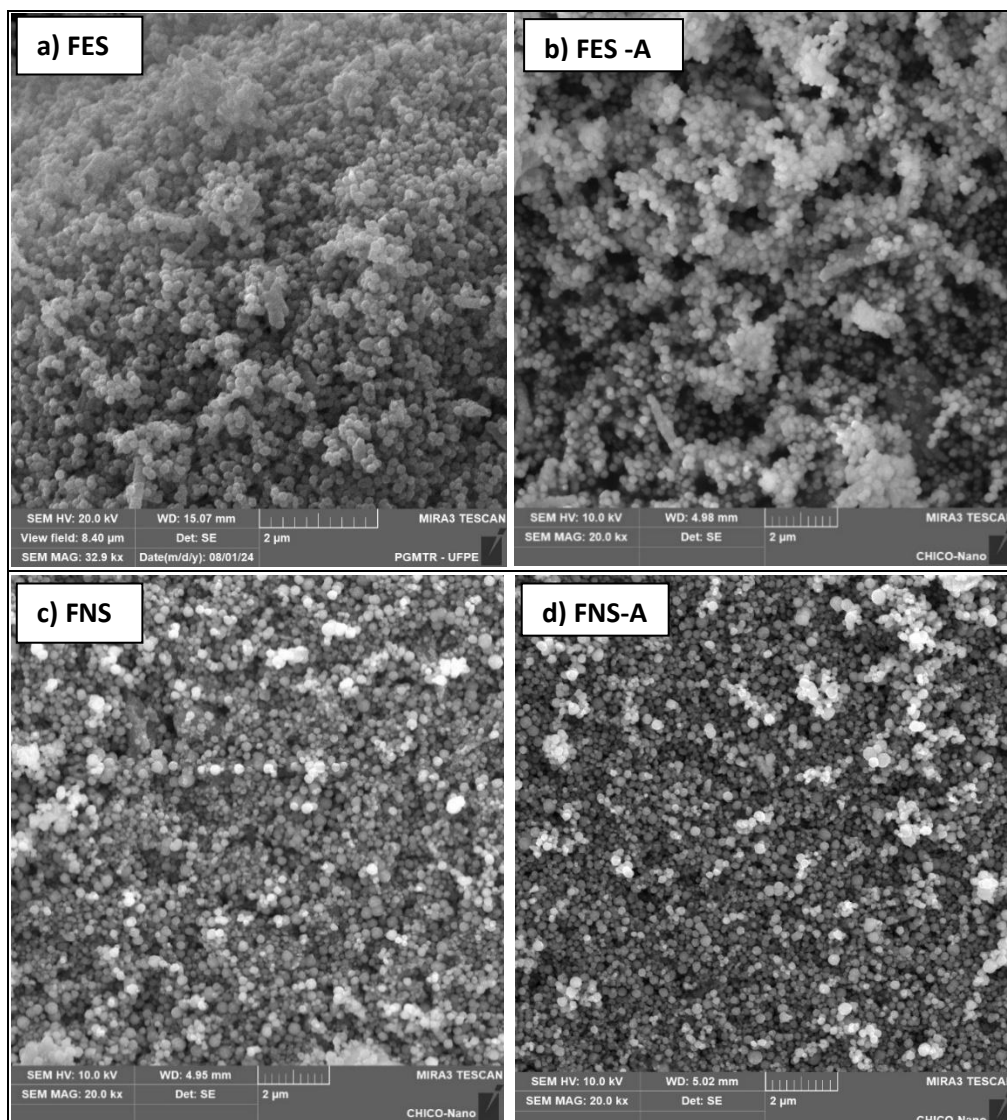
A presença de SiO₂ no compósito é confirmada pelo aparecimento de bandas de absorção em torno de 1100 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de alongamento do Si-O-Si. Isso indica uma integração bem-sucedida da matriz de sílica com as nanopartículas de ferrita de cobalto (Nadeem *et al.*, 2014; Bardapurkar *et al.*, 2019). A integração do SiO₂ pode levar a mudanças nas bandas de absorção devido às interações entre a matriz de sílica e as nanopartículas de ferrita de cobalto. Essas mudanças podem fornecer informações sobre o ambiente de ligação e o grau de interação entre os dois componentes (Nadafan *et al.*, 2024).

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄@SiO₂ e NiFe₂O₄@SiO₂.

Na micrografia de cada uma das amostras (Figura 13 e 14), observa-se a presença de nanopartículas com morfologia predominantemente esférica e distribuição uniforme de tamanho, características desejáveis para aplicações biomédicas, como carreadores de fármacos e agentes em terapias por hipertermia magnética. Importante destacar que, mesmo após o processo de recobrimento com sílica, as nanopartículas mantiveram sua uniformidade e morfologia original, indicando boa estabilidade estrutural durante as etapas de funcionalização. O aspecto das

nanopartículas obtidas é compatível com os resultados reportados por Conceição (2024), que utilizou metodologia semelhante de síntese solvotermica. Assim, confirma-se a reprodutibilidade do método e a eficiência das etapas aplicadas na manutenção das propriedades físico-morfológicas desejadas.

Figura 13: Imagens de MEV para as sínteses de a) ferrita de cobalto b) ferrita de cobalto recoberta com sílica, c) ferrita de níquel e d) ferrita de níquel recoberta com sílica pelo método solvotermico.

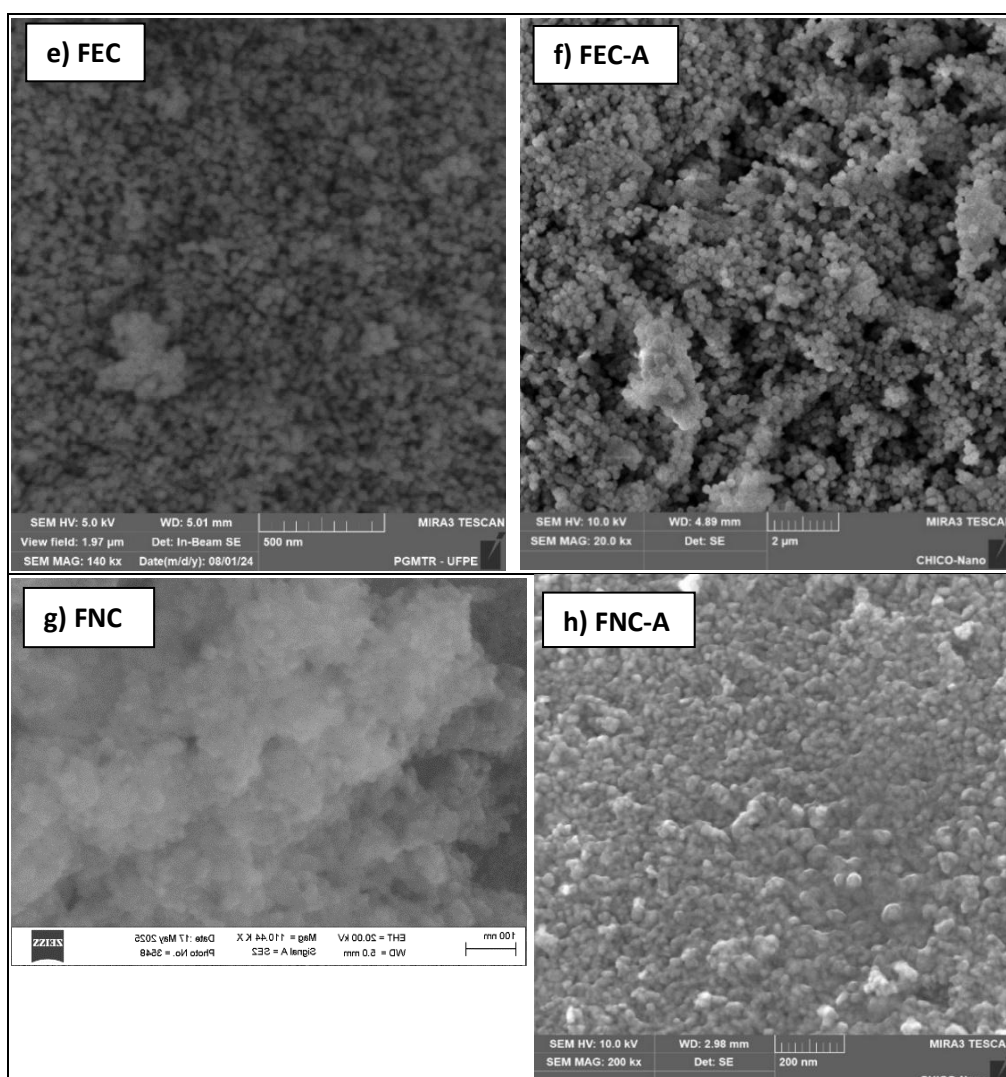


Fonte: Autor (2025)

Da mesma forma, as nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel, sintetizadas pelo método de co-precipitação descrito por Thakur *et al*, (2023), apresentaram morfologia esférica e distribuição relativamente uniforme, embora com dimensões menores e maior resposta magnética em comparação às nanopartículas obtidas por via solvotermica. Essas características, embora vantajosas para

aplicações em hipertermia, dificultaram parcialmente a visualização morfológica no microscópio eletrônico de varredura (MEV), devido à instabilidade provocada pela intensa interação magnética com o feixe eletrônico. No entanto, nas amostras recobertas com sílica, FEC-A (ferrita de cobalto recoberta), observou-se uma redução significativa do efeito de movimentação ("pulsção") durante a leitura, indicando que o recobrimento contribuiu para a atenuação da resposta magnética superficial. Esse mesmo comportamento foi verificado nas amostras de ferrita de níquel recobertas. Além da melhora na estabilidade durante a análise, a presença da sílica também favoreceu uma dispersão mais homogênea das nanopartículas, evidenciando sua eficácia na funcionalização e no preparo para futuras aplicações biomédicas.

Figura 14: Imagens de MEV para as sínteses de e) ferrita de cobalto f) ferrita de cobalto recoberta com sílica, g) ferrita de níquel e h) ferrita de níquel recoberta com sílica pelo método co-precipitação.



Fonte: Autor (2025)

A análise do tamanho médio das nanopartículas foi realizada com o auxílio do software ImageJ, utilizando as micrografias obtidas por MEV. Foram medidas diversas partículas individualizadas, para garantir uma média representativa em cada imagem. Os resultados indicaram tamanhos variados, sendo as amostras preparadas por síntese solvotérmica maiores que as que por co-precipitação, no quadro abaixo, seguem os valores médios das nanopartículas.

Quadro 2: Tamanho das nanopartículas de acordo com as imagens de MEV.

Amostra (sem sílica)	Tamanho (nm)	Amostra (com sílica)	Tamanho (nm)	Aumento (nm)	Aumento (%)
FES	226,04	FES-A	231,03	4,99	+2,21%
FNS	182,89	FNS-A	198,45	15,56	+8,51%
FEC	37,39	FEC-A	42,93	5,54	+14,83%
FNC	29,02	FNC-A	31,43	2,41	+8,30%

Fonte: Autor (2025)

O revestimento das nanopartículas com sílica resultou em um aumento médio no diâmetro das partículas de aproximadamente 7,65 nm, correspondente a uma elevação percentual média de 6,34% em relação ao tamanho original. Especificamente, observou-se que as amostras FES e FES-A apresentaram um acréscimo de 4,99 nm (+2,21%), enquanto as amostras FNS e FNS-A mostraram um incremento de 15,56 nm (+8,51%). Já as amostras FNC e FNC-A exibiram um aumento de 2,41 nm (+8,30%) e as amostra FEC e FEC-A mostraram um incremento de 5,54 nm (+14,83%). Esses resultados indicam que a deposição de sílica contribuiu para uma discreta elevação do tamanho médio das nanopartículas.

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

A Espectroscopia Raman apresenta os espectros Raman à temperatura ambiente das nanoestruturas de ferrita de espinélio. Como pode ser observado, todas as amostras revelaram bandas Raman nítidas e intensas, indicando sua alta cristalinidade. O espectro Raman das amostras FES e FES-A (figura 15) revelou duas

bandas, uma mais intensa que a outra em torno de **454 e 667 cm⁻¹** e quatro bandas menos intensas em torno de **207, 307, 570 e 615 cm⁻¹**. As bandas de maior energia em **454 e 667 cm⁻¹** correspondem aos modos fundamentais A_g , envolvendo alongamento simétrico do átomo de oxigênio em relação ao íon metálico em vazio tetraédrico, frequentemente observado em nanoestruturas de espinélio cristalino de CoFe_2O_4 , as bandas que apareceram em torno de **207, 307, 473 e 570 cm⁻¹** são devidas à flexão simétrica e antisimétrica do átomo de oxigênio na ligação M–O em vazios octaédricos, correspondendo aos modos $T_{2g}^{(1)}$, E_g , $T_{2g}^{(2)}$ e $T_{2g}^{(3)}$. A redistribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos em CoFe_2O_4 altera a simetria da estrutura cristalina de $Fd\bar{3}m$ para o grupo espacial e aumenta o número de modos vibracionais ativos no espectro Raman de 5 para 10. Essa pode ser a razão para o aparecimento de dois modos A_g no espectro Raman de nossos NPs de CoFe_2O_4 (Ortiz-Quiróñez *et al.*, 2018)

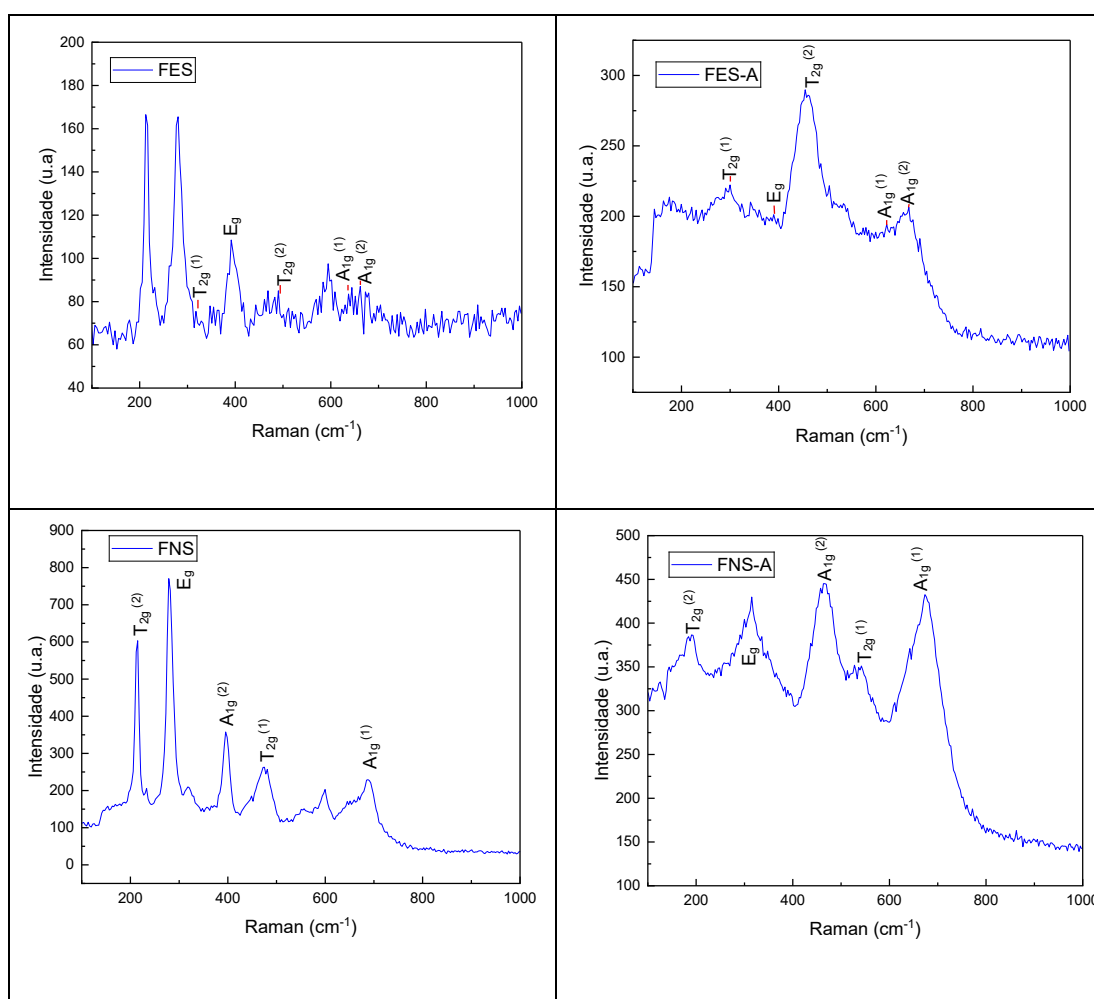
A análise espectroscópica por Raman no estudo de Gil *et al.*, (2020), revelou modos vibracionais característicos da estrutura espinélio inversa das ferritas, observados, na amostra (Fe_3O_4), quatro modos ativos principais: $T_{2g}(1)$, E_g , $T_{2g}(2)$ e A_{1g} , localizados aproximadamente em 306, 393, 495 e 669 cm^{-1} , respectivamente. De acordo com os autores, quando o íon cobalto (Co^{2+}) substituiu parte do íon ferroso (Fe^{2+}) na estrutura (ou seja, vira CoFe_2O_4 em vez de Fe_3O_4), isso causa algumas mudanças visíveis no espectro Raman. O modo A_{1g} (669 cm^{-1}) se dividiu em dois picos (*splitting*): $A_{1g}^{(1)}$ em torno de 672 cm^{-1} e $A_{1g}^{(2)}$ em torno de 624 cm^{-1} .

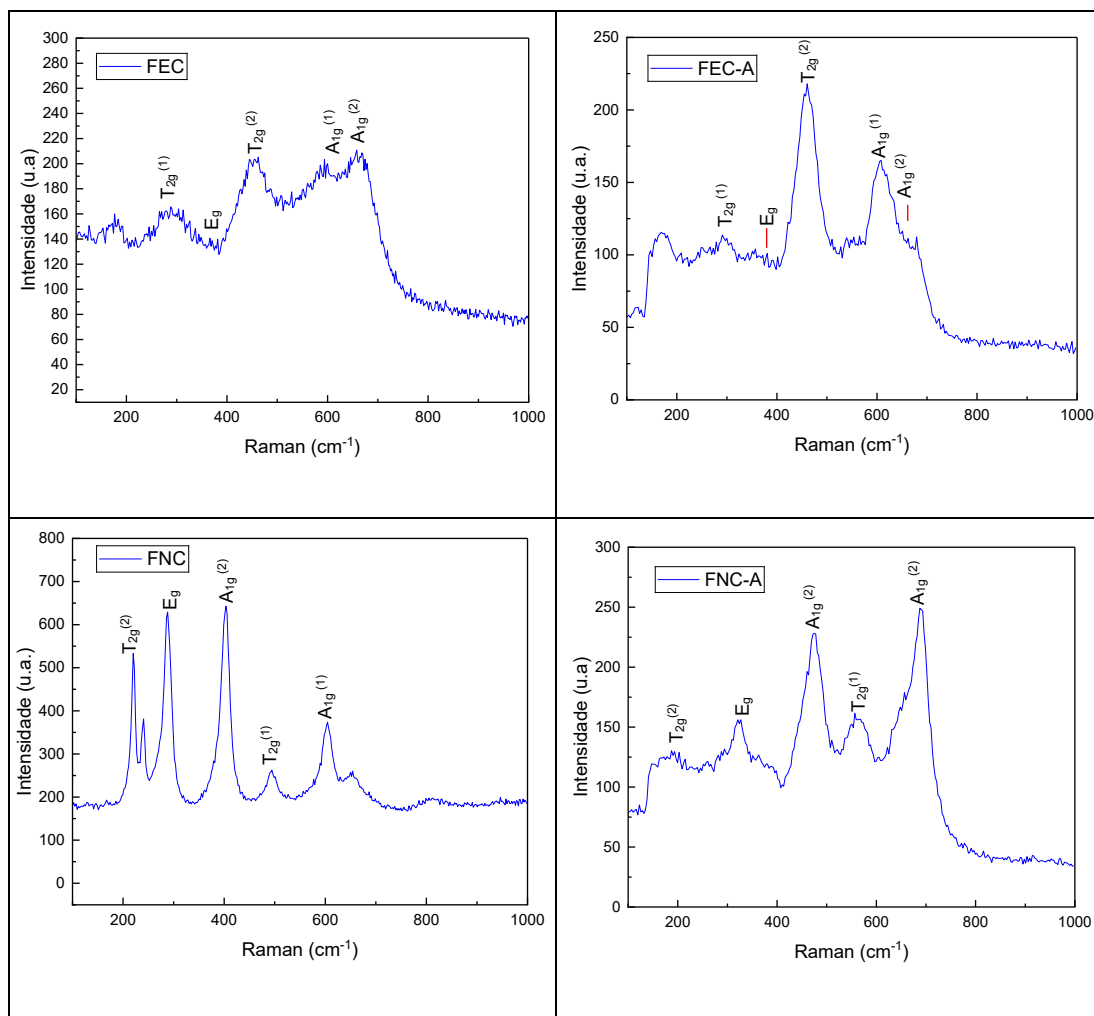
Nas amostras FES, FES-A, FEC e FEC-A, os modos $A_{1g}^{(1)}$ e $A_{1g}^{(2)}$ estão presentes, porém com uma inversão na intensidade relativa: $A_{1g}^{(2)}$ torna-se mais intenso que $A_{1g}^{(1)}$. Essa alteração sugere uma redistribuição catiônica nos sítios cristalográficos da estrutura espinélio, com migração de íons Fe^{3+} dos sítios tetraédricos (T) para os octaédricos (O), ocupados por Co^{2+} , promovendo mudanças na simetria local da rede. Os modos $A_{1g}^{(1)}$ e $A_{1g}^{(2)}$ são atribuídos às vibrações de alongamento das ligações Fe–O e Co–O, respectivamente, em sítios tetraédricos.

Por outro lado, o espectro Raman da amostra de NiFe_2O_4 revelou oito bandas de dispersão localizadas em torno de 211, 335, 450, 487, 567, 596, 659 e 703 cm^{-1} . A banda em 703 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do átomo de oxigênio em relação ao íon metálico no vazio tetraédrico da

rede espinélio NiFe_2O_4 . As bandas em 211, 335, 487 e 596 cm^{-1} são devidas à flexão simétrica e antisimétrica do átomo de oxigênio na ligação M–O em vazios octaédricos. Finalmente, as bandas apareceram em torno de 450, 567 e 659 cm^{-1} , pois os ombros das intensas bandas Raman 487 e 703 apareceram devido às diferenças na carga e nos raios iônicos dos íons Ni e Fe, produzindo ligações Ni(II)–O maiores em comparação com a ligação Fe(III)–O, e conseqüentemente, alterando a energia de suas vibrações de flexão e alongamento (Ortiz-Quiñonez *et al.*, 2018).

Figura 15: Espectros de Raman das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.



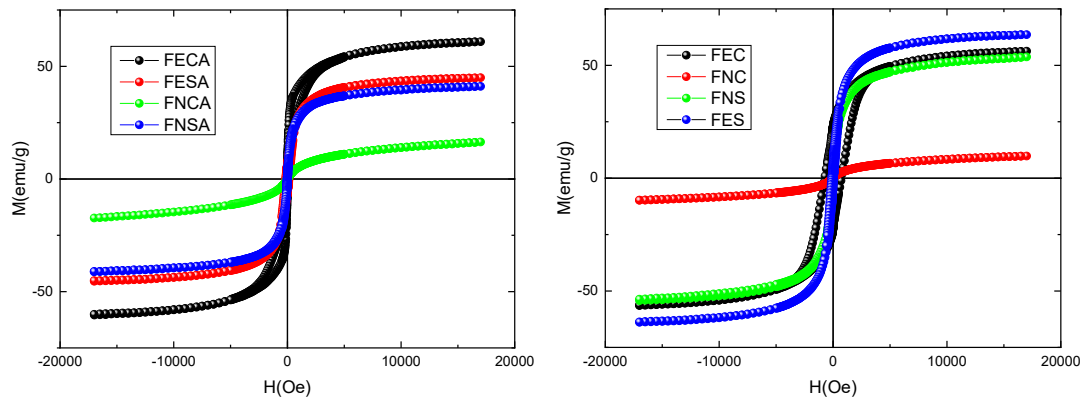


Fonte: Autor (2025)

5.5 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

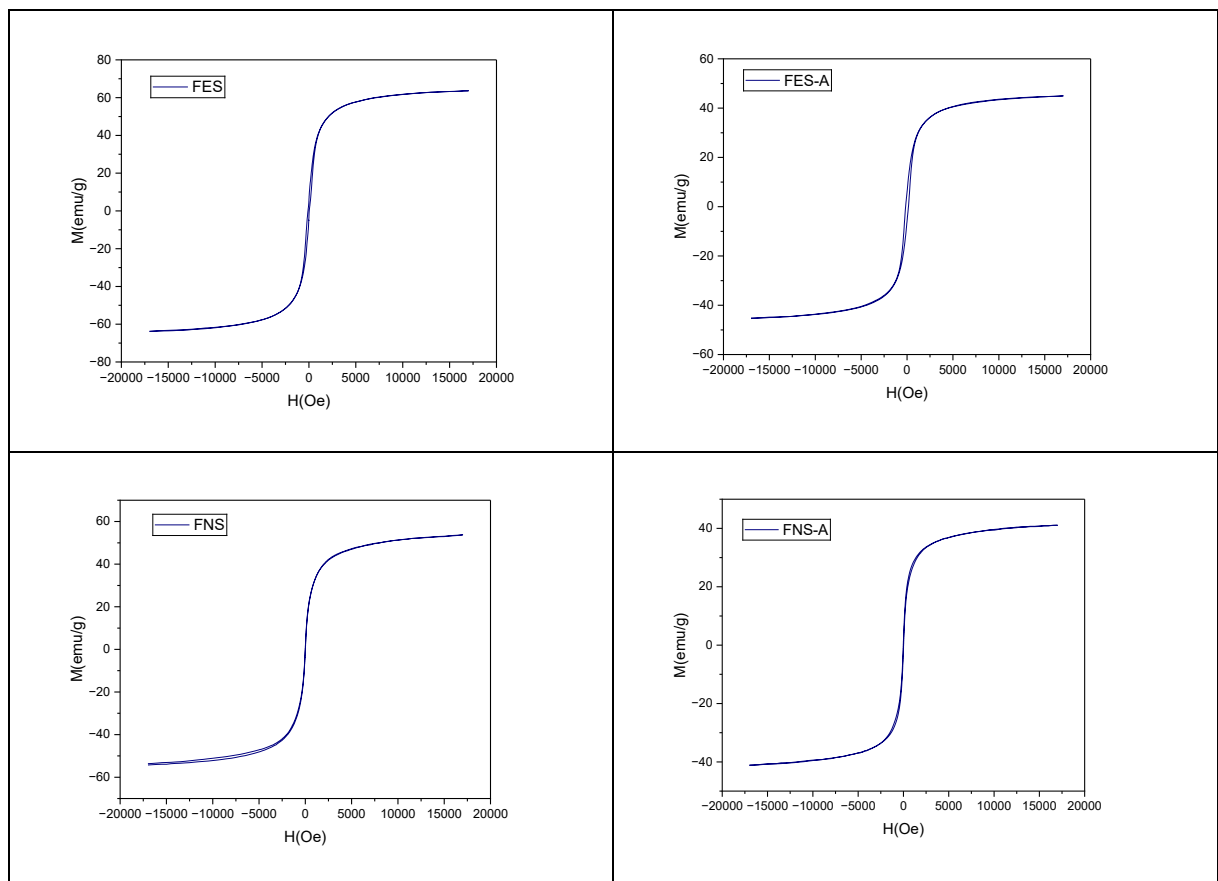
As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas de magnetização em função do campo magnético obtidas à temperatura ambiente. Observa-se que as nanopartículas exibem um ciclo de histerese magnética característico, evidenciando a presença de remanência e coerção, o que indica a coexistência de partículas com comportamento ferromagnético.

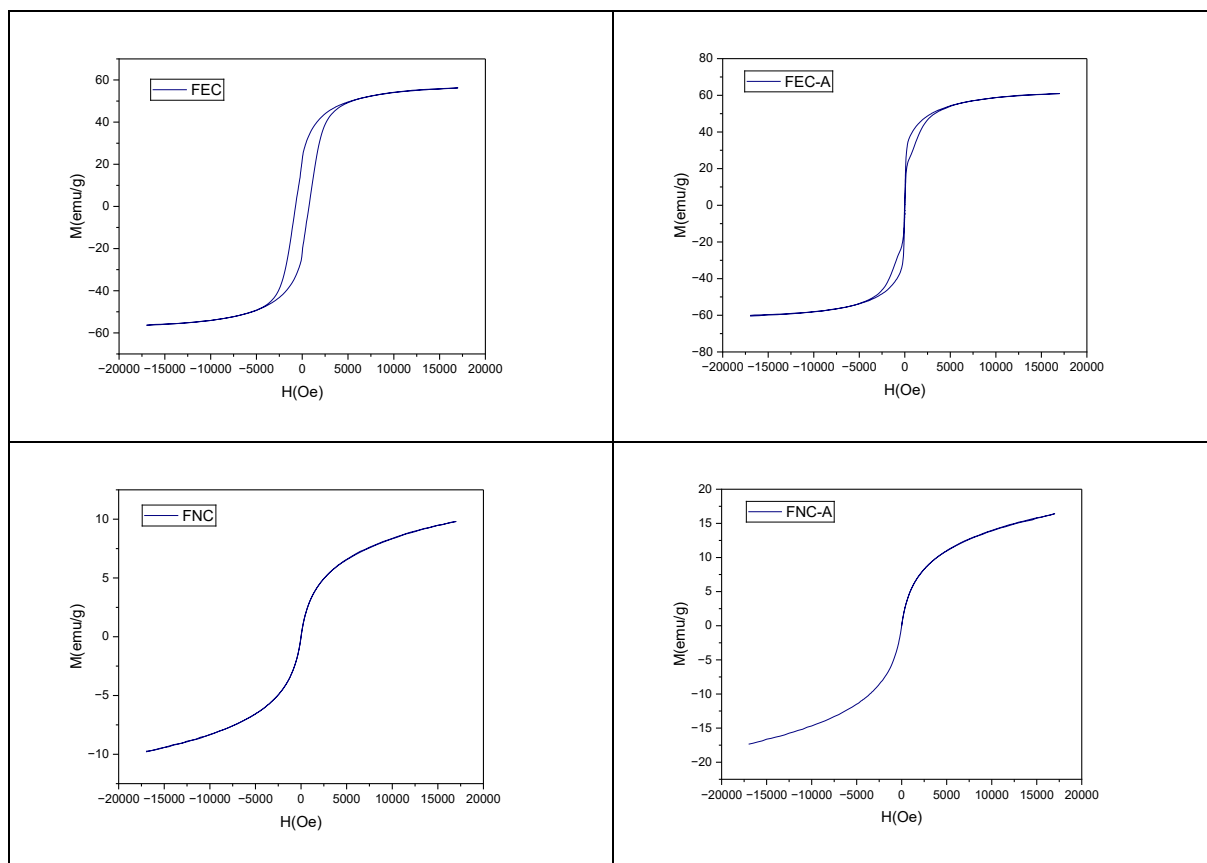
Figura 16: Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente das amostras.



Fonte: Autor (2025)

Figura 17: Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente das amostras de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.





Fonte: Autor (2025)

O VSM foi utilizado para revelar o comportamento M–H das nanopartículas de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 sintetizadas pelas rotas de síntese solvotermica e por co-precipitação. Sabe-se que as propriedades magnéticas são dependentes do tamanho e apresentam grandes variações na nanoescala. A magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e coercividade magnética (H_c) das amostras em temperatura ambiente se segue no quadro 4.

Quadro 4: Magnetização de saturação e remanescente das nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.

Código amostra	Magnetização de saturação (M_s)	H_c (kOe)	Magnetização remanescente (M_r)
FES	63,60 emu.g^{-1}	0,534	13,94 emu.g^{-1}
FES-A	44,97 emu.g^{-1}	0,751	13,47 emu.g^{-1}
FNS	53,73 emu.g^{-1}	0,769	9,72 emu.g^{-1}
FNS-A	41,09 emu.g^{-1}	0,436	15,18 emu.g^{-1}
FEC	56,26 emu.g^{-1}	17,78	25,27 emu.g^{-1}
FEC-A	60,93 emu.g^{-1}	0,601	31,19 emu.g^{-1}
FNC	9,80 emu.g^{-1}	0,633	2,36 emu.g^{-1}
FNC-A	16,41 emu.g^{-1}	0,651	3,01 emu.g^{-1}

Fonte: Autor (2025)

Com base nos dados apresentados, observa-se que todas as amostras exibem propriedades magnéticas relevantes à temperatura ambiente, com diferentes valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c). Um aumento nos valores de M_s é evidente em algumas amostras após o recobrimento com sílica, como no caso da FEC-A, que apresentou $60,93 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, superior à amostra FEC não recoberta ($56,26 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$). Esse aumento pode estar relacionado a uma reorganização superficial das partículas ou a um melhor acoplamento magnético entre elas após o recobrimento. De maneira geral, valores mais elevados de M_s observados nas amostras FES ($63,60 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) e FNS ($53,73 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$) podem ser atribuídos ao pequeno tamanho de cristalito, o que leva a uma maior razão superfície-volume, favorecendo o alinhamento dos momentos magnéticos.

Em relação ao campo coercivo (H_c), nota-se que a amostra FEC apresentou um valor extremamente elevado ($17,78 \text{ kOe}$), o que sugere a presença de uma estrutura com forte anisotropia magnética ou possíveis interações entre múltiplos domínios. Em contraste, a mesma amostra após o recobrimento (FEC-A) teve uma queda significativa no valor de H_c ($0,601 \text{ kOe}$), o que indica que a sílica atuou como barreira entre os grãos magnéticos, diminuindo as interações de troca e promovendo uma resposta mais estável e controlada. Situação semelhante é observada em FNC ($0,633 \text{ kOe}$) e FNC-A ($0,651 \text{ kOe}$), com leve aumento no H_c após o recobrimento. A literatura aponta que, em materiais nanocristalinos, a diminuição do tamanho das partículas abaixo de um valor crítico leva à formação de estruturas de domínio único, o que reduz o campo coercivo. Para nanopartículas de ferrita de cobalto, esse limite de tamanho é de aproximadamente 35 nm (Kumar, et al., 2008). Abaixo desse limiar, a magnetização torna-se suscetível à energia térmica, o que pode explicar a diminuição do H_c . Aplicando esse conceito às amostras analisadas, é possível que o tamanho de cristalito em algumas delas, especialmente aquelas com H_c reduzido, esteja abaixo desse valor crítico, favorecendo o comportamento superparamagnético ou de baixa coercividade.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas nanopartículas magnéticas de ferritas de cobalto e níquel, puras e recobertas com sílica, com o objetivo de correlacionar suas propriedades físico-químicas com os parâmetros de composição e síntese. A difração de raios X (DRX) confirmou a formação da estrutura espinélio com boa cristalinidade e ausência de fases secundárias relevantes. As análises espectroscópicas por FTIR e Raman evidenciaram a presença de grupos funcionais residuais oriundos dos precursores e identificaram modos vibracionais característicos das ferritas, com destaque para alterações nos modos A_{1g} e T_{2g} associadas à substituição iônica nos sítios metálicos da rede.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as nanopartículas apresentaram morfologia predominantemente esférica e tendência à aglomeração, atribuída à elevada energia superficial. O recobrimento com sílica contribuiu para reduzir significativamente essa aglomeração, promovendo melhor dispersão entre as partículas. Além disso, verificou-se um aumento médio de 7,65 nm no tamanho das nanopartículas recobertas, representando um crescimento percentual médio de 6,34%, quando comparadas às amostras não recobertas, com tamanhos variando entre 20 e 140 nm.

As análises magnéticas, realizadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM), demonstraram que o comportamento magnético das amostras está diretamente relacionado à composição química, estrutura cristalina e tamanho médio das partículas. Foram observadas variações expressivas nos parâmetros de magnetização de saturação (M_s), coercividade (H_c) e magnetização remanente (M_r). Amostras contendo íons Co^{2+} apresentaram maior coercividade, enquanto o recobrimento com sílica resultou em valores reduzidos de remanência e coerção, sugerindo uma diminuição das interações magnéticas Inter partículas.

De modo geral, os resultados evidenciam que a escolha da composição (Ni^{2+} ou Co^{2+}) e a aplicação de recobrimento com sílica são estratégias eficazes para modular as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das ferritas. Essa capacidade de controle sobre as características físico-químicas é de grande relevância para o desenvolvimento de nanomateriais magnéticos com desempenho ajustado para aplicações específicas, como sistemas de hipertermia magnética, liberação controlada de fármacos, sensores ou dispositivos magnéticos

miniaturizados. A abordagem multidisciplinar adotada foi essencial para a compreensão abrangente e aprofundada dos materiais estudados.

7 PESPECTIVAS

- **Aprofundar a análise estrutural**

Empregar técnicas complementares como TEM de alta resolução, XPS e espectroscopia Mössbauer para investigar a distribuição catiônica, interfaces e estados de valência.

- **Estudar o comportamento magnético em diferentes condições**

Realizar medições magnéticas em faixas de temperatura variadas para avaliar possíveis transições de fase, anisotropias magnéticas e estabilidade térmica.

- **Investigar o impacto de diferentes rotas de síntese:**

Comparar métodos como co-precipitação, sol-gel, mecanoquímica ou hidrólise térmica, visando otimizar o controle de tamanho, forma e cristalinidade.

- **Explorar modificações superficiais**

Funcionalizar as nanopartículas com ligantes orgânicos, polímeros ou agentes biocompatíveis, visando ampliar sua aplicabilidade em áreas biomédicas e ambientais.

- **Expandir as aplicações potenciais**

Avaliar o desempenho das nanopartículas em aplicações específicas, como: Hipertermia magnética, Liberação controlada de fármacos, Remediação ambiental, Dispositivos de armazenamento magnético ou sensores

- **Integrar simulações teóricas**

Utilizar métodos de modelagem computacional para prever propriedades magnéticas, eletrônicas e estruturais, contribuindo para a racionalização de novos materiais.

REFERÊNCIAS

- A Flores, G., O, B., S Martínez, V., L De La Cruz, M., & C Patiño, C. (2020). Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles by Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*, 5(1). <https://doi.org/10.35840/2631-5076/9247>
- Abari, R., Chen, T., Malik, O., Anderson, J., Croda, T. G., Nahavandi, S., Basu, S., Farshchi, S., Newman, M. S., Chatterjee, A., Hammerli, B. M., Reeve, W., Moore, K., Welch, S., & Audino, J. (n.d.). *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*.
- Abdelhakim, N. A., Hemeda, O. M., Shalaby, R. M., & Mostafa, M. (2024). The role of phase transformation (tetragonal – spinel) on the structural and mechanical properties of Ni doped CuFe_2O_4 . *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 130(10). <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07808-w>
- Aga-Tagieva, S. E., Omelyanchik, A. S., Salnikov, V. D., Magomedov, K. E., Rodionova, V. v., & Levada, E. v. (2023). Effect of Doping on the Magnetic and Sorption Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles. *Nanobiotechnology Reports*, 18(Suppl 1), S69–S75. <https://doi.org/10.1134/S2635167623600979>
- Ahmad, M. N., Khan, H., Islam, L., Alnasir, M. H., Nisar Ahmad, S., Qureshi, M. T., & Khan, M. Y. (2023). Investigating Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. *Journal of Materials and Physical Sciences*, 4(1), 32–45. <https://doi.org/10.52131/jmps.2023.0401.0034>
- Akbar, L., Ahmed, M., Haq, I. U., Nawaz, A., & Bhutta, M. S. (2024). Enhancing optical and resistive characteristics of MnFe_2O_4 spinel ferrite through Ni^{2+} doping: An advancement in structural refinement. *Solid State Communications*, 378. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115410>
- Al-Senani, G. M., Al-Fawzan, F. F., Almufarij, R. S., Abd-Elkader, O. H., & Deraz, N. M. (2022). Biosynthesis, Physicochemical and Magnetic Properties of Inverse Spinel Nickel Ferrite System. *Crystals*, 12(11). <https://doi.org/10.3390/cryst12111542>
- Alshatwi, M. S., Alburaih, H. A., Alghamdi, S. S., Alfadhil, D. A., Alshehri, J. A., & Aljamaan, F. A. (2021). Iron-doped Nickel Oxide Nanoparticles Synthesis and Analyzing Different Properties. *Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal*, 6(1). <https://doi.org/10.25046/aj0601161>
- Alzoubi, G. M., Masadeh, A. S., & Shatnawi, M. T. M. (2022). Investigation of the structural, morphological, and magnetic properties of small crystalline Co-Cu ferrite nanoparticles in the single-domain regime. *AIP Advances*, 12(6). <https://doi.org/10.1063/5.0087446>
- Anand, M. (2020). Hysteresis in a linear chain of magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 128(2). <https://doi.org/10.1063/5.0010217>
- A.E., Krolikov., D.I., Nemkova., C., B., Сайкова. (2022). Obtaining and studying the physicochemical properties of nickel ferrite nanofluids. doi: 10.47813/sfu.mnfrpm.2023.347-352

- Anila., B.B., Lahiri., Subin, P., John., M., Jacob, Mathew., John, Philip. (2022). Preparation, physicochemical characterization, and AC induction heating properties of colloidal aggregates of ferrimagnetic cobalt ferrite nanoparticles coated with a bio-compatible polymer. *Ceramics International*, 49(10):15183-15199. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.01.101
- Ansari, M. A., Govindasamy, R., Begum, M. Y., Ghazwani, M., Alqahtani, A., Alomary, M. N., Jamous, Y. F., Alyahya, S. A., Asiri, S., Khan, F. A., Almessiere, M. A., & Baykal, A. (2023). Bioinspired ferromagnetic CoFe₂O₄ nanoparticles: Potential pharmaceutical and medical applications. *Nanotechnology Reviews*, 12(1). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0575>
- Asafa, T. B., Adedokun, O., & Dele-Afolabi, T. T. (2021). *Characterization Techniques in Nanotechnology: The State of the Art* (pp. 21–73). https://doi.org/10.1007/978-981-33-4777-9_2
- Ati, A.A., Othaman, Z., Samavati, A.: Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *J. Molecul. Struct.* 1052, 177–182 (2013) 16.
- Bardapurkar, P. P., Dalvi, S. N., Joshi, V. D., Solanki, P. S., Rathod, V. R., Shah, N. A., & Barde, N. P. (2022). Effect of silica matrix on structural and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Results in Surfaces and Interfaces*, 8, 100081. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2022.100081>
- Blanco-Esqueda, I. G., Ortega-Zarzosa, G., Martínez, J. R., & Guerrero, A. L. (2015). Preparation and Characterization of Nickel Ferrite-SiO₂/Ag Core/Shell Nanocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/678739>
- Blundell, S. J. (2021). *Concepts in Magnetism* (pp. 39–62). https://doi.org/10.1007/978-3-030-64623-3_2
- Biasi, E., Ramos, C. A., Zysler, R. D., & Fiorani, D. (2006). Metropolis algorithm for simulating hysteresis in ferromagnetic nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 372(1–2), 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.082>
- Boekelheide, Z., Miller, J. T., Grüttner, C., & Dennis, C. L. (2019). The effects of intraparticle structure and interparticle interactions on the magnetic hysteresis loop of magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 126(4). <https://doi.org/10.1063/1.5094180>
- Cahaya, A. B. (2020). Paramagnetic and Diamagnetic Susceptibility of Infinite Quantum Well. *Al-Fiziya: Journal of Materials Science, Geophysics, Instrumentation and Theoretical Physics*, 3(2), 61–67. <https://doi.org/10.15408/fiziya.v3i2.18119>
- Chandekar, K. v., & Kant, K. M. (2016). *Investigations of cations distributions and morphology of cobalt ferrite magnetic nanoparticles*. 020612. <https://doi.org/10.1063/1.4946663>
- Chen, H., Liu, L., Zhou, X., Meng, Z., Wang, X., Duan, Z., Zhao, G., Yan, H., Qin, P., & Liu, Z. (2024). Emerging Antiferromagnets for Spintronics. *Advanced Materials*, 36(14). <https://doi.org/10.1002/adma.202310379>

Chen, H., Zhao, Q., Gao, L., Ran, J., & Hou, Y. (2019). Water-Plasma Assisted Synthesis of Oxygen-Enriched Ni-Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(4), 4247–4254. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05953>

Cheong, S.-W., & Huang, F.-T. (2022). *Trompe L'oeil Ferromagnetism: magnetic point group analysis*.

Cherpin, C., Lister, D., Dacquait, F., & Liu, L. (2021). Study of the solid-state synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and raman spectroscopy. *Materials*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/ma14102557>

Cihoric, N., Tsikkinis, A., van Rhoon, G., Crezee, H., Aebbersold, D. M., Bodis, S., Beck, M., Nadobny, J., Budach, V., Wust, P., & Ghadjar, P. (2015). Hyperthermia-related clinical trials on cancer treatment within the ClinicalTrials.gov registry. *International Journal of Hyperthermia*, 31(6), 609–614. <https://doi.org/10.3109/02656736.2015.1040471>

Conceição, D. C. de O., Neves, R. C. S., França, E. L. T., Rodrigues, A. R., Alves Junior, S., & Padrón-Hernández, E. (2024). Development of a new method for the preparation of mesoporous magnetic nanoparticles of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) with applied parameters for magnetic hyperthermia. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101073>

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Edinburgh: Person Education Limited, 2014.

Chandra, Shekhar, Joshi., R., C., Srivastava., Amit, Joshi. (2024). Structural, magnetic and dielectric properties of cerium-doped manganese – cobalt ferrite nanoparticles. Materials Science and Technology, doi: 10.1177/02670836241234197

Dao, Thi, Thuy, Nguyet., Nguyen, Phuc, Duong., Le, Thanh, Hung., Than, Duc, Hien., Takuya, Satoh., Takuya, Satoh. (2011). Crystallization and magnetic behavior of nanosized nickel ferrite prepared by citrate precursor method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(23):6621-6625. doi: 10.1016/J.JALLCOM.2011.03.112

Diodati, S., Nodari, L., Natile, M. M., Caneschi, A., de Julián Fernández, C., Hoffmann, C., Kaskel, S., Lieb, A., di Noto, V., Mascotto, S., Saini, R., & Gross, S. (2014). Coprecipitation of Oxalates: An Easy and Reproducible Wet-Chemistry Synthesis Route for Transition-Metal Ferrites. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(5), 875–887. <https://doi.org/10.1002/ejic.201301250>

Duong Hong Quyen, & Hoang Thi Kieu Nguyen. (2024). Effect of Reaction Temperature on the Characterizations of Cobalt Ferrite Nanoparticles. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, 11(3), 773–776. <https://doi.org/10.32628/ijrst2411349>

el khanchaoui, A., Sajieddine, M., Ounacer, M., Fnidiki, A., Richomme, F., Juraszek, J., Mansori, M., Dib, M., & Essoumhi, A. (2022). Structural, morphological, and magnetic studies of spinel ferrites derived from layered double hydroxides. *Applied*

Physics A: Materials Science and Processing, 128(5). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05547-4>

Elektronov, N. (2019). Dipole and poleless magnetic fields. *SCIREA Journal of Physics*. <https://doi.org/10.54647/physics140618>

Fiaz, S., Ahmed, M. N., Haq, I. ul, Shah, S. W. A., & Waseem, M. (2023). Green synthesis of cobalt ferrite and Mn doped cobalt ferrite nanoparticles: Anticancer, antidiabetic and antibacterial studies. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 80, 127292. <https://doi.org/10.1016/J.JTEMB.2023.127292>

Gatchakayala, N. B., & Dachuru, R. S. R. (2023). Synthesis of CoFe₂O₄ Nanomaterials via Sol–Gel Auto-Combustion Method using Different Chelating Agent, and Its Effects on Magnetic and Dielectric Properties. *Physica Status Solidi (b)*, 260(7), 2300010. <https://doi.org/10.1002/PSSB.202300010>

Gautam, S., Charak, R., Garg, S., Goyal, N., Chakraverty, S., Chae, K. H., & Kim, Y. (2024). Probing temperature-dependent magnetism in cobalt and zinc ferrites: A study through bulk and atomic-level magnetic measurements for spintronics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 593. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171867>

Gavilán, H., Avugadda, S. K., Fernández-Cabada, T., Soni, N., Cassani, M., Mai, B. T., Chantrell, R., & Pellegrino, T. (2021). Magnetic nanoparticles and clusters for magnetic hyperthermia: optimizing their heat performance and developing combinatorial therapies to tackle cancer. *Chemical Society Reviews*, 50(20), 11614–11667. <https://doi.org/10.1039/D1CS00427A>

Gerina, M., Sanna Angotzi, M., Mameli, V., Gajdošová, V., Rainer, D. N., Dopita, M., Steinke, N. J., Aurélio, D., Vejpravová, J., & Zákutná, D. (2023). Size dependence of the surface spin disorder and surface anisotropy constant in ferrite nanoparticles. *Nanoscale Advances*, 5(17). <https://doi.org/10.1039/d3na00266g>

Gomes, P., Costa, B., Carvalho, J. P. F., Soares, P. I. P., Vieira, T., Henriques, C., Valente, M. A., & Teixeira, S. S. (2023). Cobalt Ferrite Synthesized Using a Biogenic Sol–Gel Method for Biomedical Applications. *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 7737, 28(23), 7737. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28237737>

Grisolia, A., de Santo, M., Curcio, M., Cavallaro, P. A., Morelli, C., Leggio, A., & Pasqua, L. (2024). Engineered Mesoporous Silica-Based Nanoparticles: Characterization of Surface Properties. *Materials*, 17(13), 3352. <https://doi.org/10.3390/ma17133352>

Gupta, A., Anjali, & Sahni, M. (2023). Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.121>

Gurung, G., Elekhitar, M., Luo, Q. Q., Shao, D. F., & Tsymbal, E. Y. (2024). Nearly perfect spin polarization of noncollinear antiferromagnets. *Nature Communications*, 15(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-54526-1>

Gamze, Dik., Ahmet, Ulu., Burhan, Ates. (2023). Synthesis and Biomedical Applications of Polymer-Functionalized Magnetic Nanoparticles. Nanofabrication, doi: 10.37819/nanofab.8.329

- Hasan, S., & Azhdar, B. (2022). Synthesis of Nickel-Zinc Ferrite Nanoparticles by the Sol-Gel Auto-Combustion Method: Study of Crystal Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4603855>
- Istuti, Gupta., Sandeep, Sirohi., Kuldeep, Roy. (2022). Strategies for functionalization of magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, 72:2757-2767. doi: 10.1016/j.matpr.2022.10.065
- Islam, M. B., Pavel, M. R., Islam, M. R., & Haque, M. J. (2022). Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles Using Microemulsion Method: Structure, Morphology, and Magnetic Properties. *Journal of Engineering Science*, 13(1), 81–87. <https://doi.org/10.3329/jes.v13i1.60565>
- Jadhav, S. A., Raut, A. v., Khedkar, M. v., Somvanshi, S. B., & Jadhav, K. M. (2022). Photocatalytic Activity of Nickel Ferrite Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Auto Combustion Method. *Advanced Materials Research*, 1169, 123–127. <https://doi.org/10.4028/p-f695kb>
- Jan, S., Kasi, J. K., & Bilal, A. (2024). Green synthesis of metal oxide nanoparticles using plant extract, its structural and optical properties and application. *IOSR Journal of Applied Physics*, 16(6), 10–16. <https://doi.org/10.9790/4861-1606011016>
- Jiao, W., Dai, L., Yan, B., Lyu, Y., Fan, H., & Liu, X. (2024). Heating up the immune battle: Magnetic hyperthermia against cancer. *Fundamental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.08.006>
- Kareem, S. J., Al-Aaraji, M. N., & Hatem, A. (2023). Investigation of Microstructure and Physical Properties of Nickel Ferrites, Synthesized via Sol-Gel Method. In *Solid State Phenomena* (Vol. 341). <https://doi.org/10.4028/p-88v98w>
- Kashid, P., Mathad, S. N., Shedam, M. R., & Shedam, R. R. (2024). Low Temperature Chemical Synthesis and Investigation of Cadmium Substituted of Structural Properties of Cobalt Nano Ferrites. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 39, 37–47. <https://doi.org/10.4028/p-SV7exq>
- Khatua, J., Sana, B., Zorko, A., Gomilšek, M., Sethupathi, K., Rao, M. S. R., Baenitz, M., Schmidt, B., & Khuntia, P. (2023). Experimental signatures of quantum and topological states in frustrated magnetism. In *Physics Reports* (Vol. 1041, pp. 1–60). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2023.09.008>
- Kumar, V., Rana, A., Yadav, M. S., & Pant, R. P. (2008). Size-induced effect on nano-crystalline CoFe₂O₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(11), 1729–1734. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.01.021>
- Kumar, Y., Pandey, A. K., Singh, P., Singh, M. V., Raza, W., & Hasan, I. (2024). Utilization of CoFe₂O₄ nanoparticles to harness their electrochemical characteristics. <https://doi.org/10.1680/Jnaen.23.00110>. <https://doi.org/10.1680/JNAEN.23.00110>
- Kingsley, Poon., Gurvinder, Singh. (2024). Enhancing Crystallinity and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles via Thermal Oxidation. *ChemNanoMat*, doi: 10.1002/cnma.202400168

Kwiatkowski, A. L., Shvets, P. v., Timchenko, I. S., Kessel, D. E., Shipkova, E. D., Maslakov, K. I., Kuznetsov, I. A., Muravlev, D. A., Philippova, O. E., & Shibaev, A. v. (2024). Cobalt Ferrite Nanorods Synthesized with a Facile “Green” Method in a Magnetic Field. *Nanomaterials*, 14(6). <https://doi.org/10.3390/nano14060541>

Lee, H., Lee, W.-J., Park, Y.-K., Ki, S., Kim, B.-J., & Jung, S.-C. (2018). Liquid Phase Plasma Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles on Nitrogen-Doped Activated Carbon Resulting in Nanocomposite for Supercapacitor Applications. *Nanomaterials*, 8(4), 190. <https://doi.org/10.3390/nano8040190>

Lenox, P., Plummer, L. K., Paul, P., Hutchison, J. E., Jander, A., & Dhagat, P. (2018). High-Frequency and High-Field Hysteresis Loop Tracer for Magnetic Nanoparticle Characterization. *IEEE Magnetics Letters*, 9, 1–5. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2017.2768521>

Li, Y., & Chen, Z. (2023). Synthesis and Self-Assembly of Nickel-Substituted Ferrite Nanoparticles with Controlled Morphology and Chemical Composition. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(12), 6850–6858. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c01277>

Liao, W., Elkalla, E., Khizar, S., Dossary, A. A. A., Zine, N., Errachid, A., & Elaissari, A. (2024). Hybrid Silica-Coated Nanomaterials: Pioneering Breakthroughs in Biomedical Technology. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(12). <https://doi.org/10.1002/pat.6646>

Lisníková, S., Novák, P., & Kopp, J. (2024). Nickel–iron and zinc–iron bimetal oxalates: preparation, characterization and thermal decomposition to spinel ferrites. *Chemical Papers*, 78(1). <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03047-0>

Li, J., Lin, Y., Liu, X., Zhang, Q., Miao, H., Zhang, T., Wen, B.: The study of transition on NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by coprecipitation/calcination. *Phase Trans.* 84, 49–57 (2011)

Lufsyi, Mahmudin., Y., Ndora., M., S., Ullum. Physical and Optical Properties of Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles Based on Iron Sand. *Advances in physics research*, (2022).109-113. doi: 10.2991/978-94-6463-228-6_13

M. Venkata Narayana. (2022). Effect of Sm³⁺ doped Ni-Cd Nano ferrite synthesis and structural characterization by citrate-gel auto combustion method. *International Journal of Science and Research Archive*, 7(2), 326–331. <https://doi.org/10.30574/ijrsra.2022.7.2.0284>

Manohar, A., Vijayakanth, V., & Hong, R. (2020). Solvothermal reflux synthesis of NiFe₂O₄ nanocrystals dielectric and magnetic hyperthermia properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(1), 799–806. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02588-z>

Márquez, G., Pérez, E., & Sagredo, V. (2024). Structural and Magnetic Characterization of Ni-Co Mixed Ferrite Nanopowders Synthesized via Coprecipitation and Sol-Gel Methods. *Materials Research*, 27. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0347>

Meshcheryakova, A. A., Tomina, E. v., Titov, S. A., Tien, N. A., & Dmitrenkov, A. I. (2024). Synthesis of nanoscale nickel (II) ferrite and a study of its catalytic and sorption

activities towards methyl orange. *Condensed Matter and Interphases*, 26(3), 456–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12221>

Milutinović, A., Lazarević, Z., Šuljagić, M., & Andjelković, L. (2024). Synthesis-Dependent Structural and Magnetic Properties of Monodomain Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Metals*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/met14070833>

Mahdi, Sabzini., Ali, Moradi., Hamidreza, Sahrayi., Amin, Shamsabadipour., Saina, Namazifard., Saba, Hojjati., Ebrahim, Mostafavi. (2023). Functionalized magnetic nanoparticles for cancer therapy. 435-457. doi: 10.1016/b978-0-443-15518-5.00025-2

Muhammad, Naqeeb, Ahmad., H., Khan., Lubna, Islam., M., Hisham, Alnasir., Shahid, Nisar, Ahmad., Muhammad, Tauseef, Qureshi., Muhamamd, Yaqoob, Khan. (2023). Investigating Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. *Journal of Materials and Physical Sciences*, doi: 10.52131/jmps.2023.0401.0034

Nadeem, K., Zeb, F., Azeem Abid, M., Mumtaz, M., & Anis ur Rehman, M. (2014). Effect of amorphous silica matrix on structural, magnetic, and dielectric properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 400, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.004>

NAIK, M. M., Vinuth, M., Kumar, V. U., Hemakumar, K. H., Preethi, G., Kumar, M. P., & Nagaraju, G. (2021). *A Facile Green Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles using Tamarindus Indica Seeds for Magnetic and Photocatalytic Studies*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-568580/v1>

Nedelcu, S., & Watson, J. H. P. (2001). Magnetic dipole model of a permanent magnet based device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(17), 2622–2628. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/17/308>

Nicolae, C.-L., Pîrvulescu, D.-C., Antohi, A. M., Niculescu, A. G., Grumezescu, A. M., & Croitoru, G.-A. (2024). Silica nanoparticles in medicine: overcoming pathologies through advanced drug delivery, diagnostics, and therapeutic strategies. *Romanian Journal of Morphology and Embryology*, 65(2), 173–184. <https://doi.org/10.47162/RJME.65.2.03>

N., John, Jebarathinam. (2022). Fluid Hyperthermia and Ultrasonic Studies on Nickel Ferrite Magnetic Nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 35(6):1449-1457. doi: 10.14233/ajchem.2023.27577

Novotny, J., Komorovsky, S., & Marek, R. (2024). Paramagnetic Effects in NMR Spectroscopy of Transition-Metal Complexes: Principles and Chemical Concepts. *Accounts of Chemical Research*, 57(10), 1467–1477. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00786>

O'Grady, K., Fernandez, G. V., & Hirohata, A. (2023). Magnetic Domains. In *Particulate and Granular Magnetism* (pp. 15–41). Oxford University PressOxford. <https://doi.org/10.1093/oso/9780192873118.003.0002>

Okamoto, T., Yang, J. G., Kuroda, K., Ichino, R., & Okido, M. (2006). Preparation of Size and Aggregation Controlled Nickel Oxalate Dihydrate Particles from Nickel

Hydroxide. *Advanced Materials Research*, 15–17, 581–586. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.15-17.581>

Ounacer, M., el Boubekri, A., Rabi, B., Agouriane, E. H., Essoumhi, A., Costa, B. F. O., Dubiel, S. M., Fnidiki, A., Richomme, F., Juraszek, J., & Sajjeddine, M. (2022). Structural and magnetic studies of coprecipitated Me-spinel (Me = Co, Ni, Cu and Mg) ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(20), 16655–16668. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08562-6>

Oliveira, J., Gnoatto, J., & Aguirre, T. (2023). NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (NPSiO₂) UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE DISTÚRBIOS ASSOCIADOS AO SISTEMA NERVOSO CENTRAL (SNC). *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230015>

Poon, K., & Singh, G. (2024). Enhancing Crystallinity and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles via Thermal Oxidation. *ChemNanoMat*. <https://doi.org/10.1002/cnma.202400168>

Prabha, S., Durgalakshmi, D., Rajendran, S., & Lichtfouse, E. (2021). Plant-derived silica nanoparticles and composites for biosensors, bioimaging, drug delivery and supercapacitors: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), 1667–1691. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01123-5>

Prasetya, N. P., Setiyani, R. I., Utari, Kusumandari, K., Iriani, Y., Safani, J., Taufiq, A., Wibowo, N. A., Suharno, S., & Purnama, B. (2023). Cation trivalent tune of crystalline structure and magnetic properties in coprecipitated cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Research Express*, 10(3). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acc011>

Praveena, M. G., & Mohammed, E. M. (2021). Tailoring the structural, morphological, optical, cytotoxicity, and antibacterial properties of low temperature calcined nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 100(3), 496–505. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05660-5>

Pullar, R. C. (2023). *Applications of Magnetic Oxide Nanoparticles in Hyperthermia* (pp. 76–101). <https://doi.org/10.21741/9781644902332-3>

Qi, W., Zhang, H., Chen, L., Du, A., Zheng, D., Xiao, Y., Tian, D., Hu, F., Shen, B., Sun, J., & Zhao, W. (2024). Antiferromagnetic Spintronics in Magnetic Memory Devices. *IEEE Transactions on Materials for Electron Devices*, 1, 23–35. <https://doi.org/10.1109/TMAT.2024.3415591>

Rafienia, M., Bigham, A., & Hassanzadeh-Tabrizi, S. (2018). Solvothermal synthesis of magnetic spinel ferrites. *Journal of Medical Signals & Sensors*, 8(2), 108. https://doi.org/10.4103/jmss.jmss_49_17

Rajan, A., & Sahu, N. K. (2020). Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(11), 319. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05045-9>

Ranade, A., Lao, M., Timmer, R. H. M., Zoethout, E., van Eck, H. J. N., & Tsampas, M. N. (2023). Plasma-Driven Synthesis of Self-Supported Nickel-Iron Nanostructures for Water Electrolysis. *Advanced Materials Interfaces*, 10(34). <https://doi.org/10.1002/admi.202300486>

- Reddy, M. P., Shakoor, R. A., & Mohamed, A. M. A. (2017). Auto Combustion Synthesis, Microstructural and Magnetic Characteristics of Nickel Ferrite Nanoparticles. *Indian Journal of Science and Technology*, 10(13), 1–5. <https://doi.org/10.17485/ijst/2017/v10i13/88034>
- Reena, R. J., & Raj, N. A. N. (2024). Multifaceted Characterization and Therapeutic Evaluation of Co-precipitated Cobalt Ferrite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Cancer Therapy. *Journal of Medical Physics*, 49(4), 510–518. https://doi.org/10.4103/jmp.jmp_57_24
- Ruta, S., Chantrell, R., & Hovorka, O. (2014). *Unified model of hyperthermia via hysteresis heating in systems of interacting magnetic nanoparticles*.
- Ruta, S., Serantes, D., Hovorka, O., Gutierrez, L., & Chantrell, R. (2023). Magnetic hyperthermia. In *Magnetic Sensors and Actuators in Medicine* (pp. 185–226). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823294-1.00001-4>
- R, E, Nabila., Riski, Agung, Nata, Utama., W., Widiyastuti., Tantular, Nurtono., Heru, Setyawan. Preparation and Characterization of Nickel Ferrite ($\text{NiFe}_{2}\text{O}_{4}$) Nanoparticles by Surfactant-Free Electrochemical Method. *Nano hybrids and composites*, (2024).;44:1-8. doi: 10.4028/p-jew9ry
- R., Umashankararaja., Y., S., Vidya., H., C., Manjunatha., M., Priyanka., R., Munirathnam., K., M., Rajashekara., S., Manjunatha., E., Krishnakanth. (2024). Effect of Nickel Doping on Magnetic and Dielectric Properties of Orthorhombic Calcium Ferrite Nanoparticles. *Green Energy and Resources*, doi: 10.1016/j.gerr.2024.100059
- Sanchez-Lievanos, K. R., Stair, J. L., & Knowles, K. E. (2021). Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control. *Inorganic Chemistry*, 60(7), 4291–4305. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00040>
- Saremi, A., Mirkazemi, S. M., Sazvar, A., & Rezaie, H. (2024). Controlling magnetic and surface properties of cobalt ferrite nanoparticles: A comparison of co-precipitation and solvothermal synthesis methods. *Solid State Sciences*, 148, 107432. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2023.107432>
- Sedrati, C., Alleg, S., Boussafel, H., & Bendali Hacine, A. (2021). Structure and magnetic properties of nickel ferrites synthesized by a facile co-precipitation method: effect of the Fe/Ni ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(19). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06932-0>
- Sharma, M., Ahmed, A., Singh, A., Lalotra, N., Dubey, A., Arya, S., & Kamni. (2024). Combustion synthesis, structural and electrochemical studies on the dysprosium-doped cobalt ferrite nanoparticles to investigate its performance as a supercapacitor electrode. *Materials Chemistry and Physics*, 324, 129676. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129676>
- Shingte, S. R., Dongale, T. D., Manisseri, C., Sahoo, S. C., Pawar, S. J., Mujawar, S. H., Chougale, A. D., & Patil, P. B. (2025). Annealing-mediated tuning of sol-gel

synthesized CoFe_2O_4 nanoparticles for supercapacitor. *Nanomaterials and Energy*, 14(1), 15–23. <https://doi.org/10.1680/jnaen.24.00005>

Srinivasan, S. Y., Paknikar, K. M., Bodas, D., & Gajbhiye, V. (2018). Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. In *Nanomedicine* (Vol. 13, Issue 10, pp. 1221–1238). Future Medicine Ltd. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0379>

Sumithra Y Srinivasan. Kishore M Paknikar *et al.* Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. *Nanomedicine* 2018, 1221-1238.

Sun, Y., Deng, X., Zong, Y., Li, X., Zhang, J., Feng, J., Chi, X., Shi, Z., Zheng, X., & Peng, Y. (2021). Cation ratio and oxygen defects for engineering the magnetic transition of monodisperse nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles. *Science China Materials*, 64(8). <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1592-y>

Tonmoye, Sarkar, Shathi., Abdur, Rahman. (2024). Functionalized ferrites for therapeutics and environmental pollution management. doi: 10.5772/intechopen.1002336

Thakur, P., Thakur, P., Kishore, K., Singh, M., Sharma, S., Sharma, P., Sharma, P., & Lal, M. (2023). Structural, morphological, and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoferrites synthesized via Co-precipitation route. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.233>

Van, Manh, Tien., Tu, N., Pham., Van, Hoang, Ong., Nguyen, Le, Nhat, Trang., Ngo, Xuan, Dinh., Nguyen, Quang, Hoa., Duong, Anh, Tuan., Anh-Tuan, Le. (2023). Exploiting the effect of inversion degree, phase, and size in nickel ferrite nanoparticles: Implications for electrochemical behaviors and magnetic hyperthermia properties. *Sensors and Actuators A-physical*, 114511-114511. doi: 10.1016/j.sna.2023.114511

Vinh, J., Liu, X., Contreras, R., Barnes, J., Goforth, A., & Jiao, J. (2020). Scanning Electron Microscopy and Spectroscopy Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Facile Hydrothermal Synthesis Method. *Microscopy and Microanalysis*, 26(S2), 2806–2808. <https://doi.org/10.1017/S1431927620022850>

Wang, J., Ren, F., Yi, R., Yan, A., Qiu, G., Liu, X.: Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compounds* 479, 791–796 (2009) 15.

Wang, L., Li, J., Lu, M., Dong, H., Hua, J., Xu, S., & Li, H. (2015). Magnetic and Mössbauer Spectroscopy Studies of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanocomposites Synthesized by Sol-Gel Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(1), 191–196. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2837-0>

Whitaker, C., Jansons, A., Hutchison, J., Jander, A., & Dhagat, P. (2015). High-frequency hysteresis characterization of superparamagnetic particles. *2015 IEEE Magnetism Conference (INTERMAG)*, 1–1. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7157564>

Yadav, A. K., Tripathi, H., Bastia, A., Singh, P., Dubey, A. K., Anuraag, N. S., Prasad, N. K., & Rath, C. (2023). Synergistic effect of CoFe_2O_4 –85S nano bio-glass

composites for hyperthermia and controlled drug delivery. *Materialia*, 32. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101884>

Zaim, N., Zaim, A., & Kerouad, M. (2018). The hysteresis behavior of an amorphous core/shell magnetic nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter*, 549, 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.071>

Zhitomirsky, M. E., Shenoy, V. B., & Moessner, R. (2024). *Defect-induced spin textures in magnetic solids*. <http://arxiv.org/abs/2412.01662>