



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

ANDERSON GOMES VIEIRA

**NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO FOTOPOLIMERIZÁVEL PARA
NANOTEXTURIZAÇÃO ARTE-INSPIRADA EM IMPRESSÕES 3D:**
desenvolvimento da superfície "Beam Drop Inhotim" visando autodescontaminação viral

Recife

2025

ANDERSON GOMES VIEIRA

**NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO FOTOPOLIMERIZÁVEL PARA
NANOTEXTURIZAÇÃO ARTE-INSPIRADA EM IMPRESSÕES 3D:**
desenvolvimento da superfície "Beam Drop Inhotim" visando autodescontaminação viral

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, como requisito para obter o Título de Doutor em Ciência de Materiais, no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco.

Área de Concentração: Materiais Compósitos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão

Coorientador: Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Vieira, Anderson Gomes.

Nanocompósito magnético fotopolimerizável para nanotexturização arte-inspirada em impressões 3D: desenvolvimento da superfície "Beam Drop Inhotim" visando autodescontaminação viral / Anderson Gomes Vieira. - Recife, 2025.

157f.: il.

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

Orientação: Antonio Carlos Pavão.

Coorientação: Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira.

Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Nanoespículas; 2. Nanobastões magnéticos; 3. Nanocompósito imprimível; 4. Impressão 3D; 5. Superfície nanotexturizada; 6. Superfície Beam Drop Inhotim. I. Pavão, Dr. Antonio Carlos. II. Oliveira, Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ANDERSON GOMES VIEIRA

***NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO FOTOPOLIMERIZÁVEL PARA
NANOTEXTURIZAÇÃO ARTE-INSPIRADA EM IMPRESSÕES 3D:
desenvolvimento da superfície "Beam Drop Inhotim" visando
autodescontaminação viral***

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

Aprovado em: 03/07/2025

BANCA EXAMINADORA

Profº. Drº. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Drº. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Beate Saegesser Santos (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Drº. Walter Franklin Marques Correia (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Drº. Cristiano Costa Bastos (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico esta tese aos meus amados avôs maternos, José Vieira da Silva e Antonia Gomes da Silva, e paternos, Onildo Lopes Vieira e Izabel Amorim Vieira. Deixo registrado nesta obra essa singela homenagem, como um tributo ao legado de força e ternura que me transmitiram. Suas mãos calejadas pelos anos de trabalho duro e seus conselhos sinceros, sempre carregados do calor de vossos corações, foram faróis que guiaram meus passos ao longo de toda minha jornada acadêmica e pessoal. Faltam-me palavras para expressar quão profunda é minha gratidão e quão grande é o amor por vocês. Ofereço esta tese a vocês, pois ela reflete, em parte, os valores que me ensinaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por ter-me dado condições de chegar até esta etapa com saúde e por ter guiado meus passos durante essa longa jornada.

À minha família, em especial à minha esposa, Daniele Gomes Carvalho, e ao meu filho, Miguel Carvalho Vieira, por terem suportado a saudade todo o tempo que estive longe, dedicado à minha pesquisa (vocês são dádivas de Deus que me fazem viver a genuína felicidade). Agradeço também aos meus sogros, Daniel Carvalho de Souza e Eunice de Souza Gomes Carvalho, cujo suporte foi essencial para a minha dedicação aos estudos.

Aos meus pais, Deuseni Gomes da Silva Vieira e Venceslau Lourenço Vieira Neto, pela vida, pelos ensinamentos e por todo o sacrifício que fizeram para que eu pudesse crescer e estudar sem outras preocupações. Vocês ainda me deram meus sete irmãos: Antônio Jadson, Aylana Keith, Ana Kelly, Alesson Bruno, Antônio Alexandre, Jady e Andy, com quem aprendi a compartilhar o que tenho com as pessoas à minha volta.

Além da base familiar, agradeço também às pessoas das instituições que enriqueceram minha trajetória acadêmica. Aos meus orientadores, Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão e Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira, pelo tempo, ensinamentos e paciência (em vários momentos). À Prof.^a Dr.^a Janaína V. dos Anjos, pela ajuda em um momento crucial da pesquisa, pela amizade e atenção.

Aos colegas de departamento e laboratórios, em especial a LandFoton François Auzel e ao LASON da UFPE. Entre essas pessoas, destaco aqueles que estiveram comigo por mais tempo: Alisson, Áurea, Gerson, Ilária, Lays, Luana, Tamires e Vitor; muito obrigado pelas conversas, pelos momentos de descontração e pelo suporte nas atividades de laboratório.

Agradeço à Rede Interdisciplinar de Materiais Autodescontaminantes (RIMA) pelo projeto do qual esta tese faz parte, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PGMtr), ao Departamento de Química Fundamental (DQF) e ao Departamento de Física (DF), bem como aos demais técnicos e docentes da UFPE. À Universidade Federal do Norte do Tocantins (UFNT) e ao Departamento de Física e Tecnologias Interdisciplinares, do qual faço parte como professor desde 2015, por permitir meu afastamento remunerado para progressão dos estudos.

Por fim, agradeço à CAPES pelo fomento da bolsa que viabilizou boa parte dos custos necessários à realização desta pesquisa.

*"o rio Tocantins
passa
dentro de mim
as águas
o azul do céu
sem fim
passa dentro de mim
o verde do cerrado
na chuva
ficou
dentro de mim"*

Poema: Tocantinse.

(Rodrigues, 2024).

RESUMO

A síntese e aplicação de nanoestruturas magnéticas (NMs) sempre despertam interesse no campo de materiais devido ao seu vasto potencial em diversas aplicações, como agentes de contraste para diagnóstico e como carreadores de medicamentos. Além disso, há evidências na literatura de que as NMs possuem propriedades antimicrobianas, especialmente quando combinadas com outros materiais em diferentes funcionalizações. Essas estruturas são frequentemente integradas a polímeros ou outros materiais. Neste trabalho, desenvolveu-se um nanocompósito magnético fotopolimerizável, para impressão 3D de superfícies nanotexturizadas, caracterizadas pela presença de nanoespículas alinhadas quase verticalmente, com arranjo inspirado na disposição quase aleatória das vigas da obra de arte *Beam Drop Inhotim*, combinando propriedades magnéticas e antimicrobianas. Para isso, nanoespículas formadas por nanobastões magnéticos de óxido de ferro foram sintetizadas utilizando as rotas de refluxo e hidrotérmica. Esses nanobastões foram incorporados a uma resina fotopolimerizável comercial, originando um nanocompósito magnético imprimível. A impressão 3D por estereolitografia com máscara digital foi implementada, empregando um campo magnético em tempo real com ímã de neodímio em cada camada. As caracterizações das nanoestruturas e nanocompósitos foram conduzidas utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, magnetometria de amostra vibrante, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Tais técnicas evidenciam que os nanocompósitos mantêm as capacidades de impressão presentes na resina base, além de apresentarem propriedades magnéticas e uma superfície nanotexturizada única, especificamente no nanocompósito contendo nanobastões magnéticos (quando curado sob ação de campo magnético). Por fim, a nova nanotextura demonstra potencial para aplicações antivirais e antibacterianas, mediante ajustes na distribuição e comprimento dos nanobastões.

Palavras-chave: nanoespículas; nanobastões magnéticos; nanocompósito imprimível; impressão 3D; superfície nanotexturizada; superfícies *Beam Drop Inhotim*.

ABSTRACT

The synthesis and application of magnetic nanostructures (MNs) have consistently attracted interest in materials science due to their vast potential in various applications, such as contrast agents for diagnostics and drug delivery carriers. Furthermore, literature indicates that MNs exhibit antimicrobial properties, especially when combined with other materials via diverse functionalization strategies and are frequently integrated into polymers or other substrates. In this context, this work aims to develop a photopolymerizable magnetic nanocomposite, printable with the presence of nanospikes aligned almost vertically, with an arrangement inspired by the almost random arrangement of the beams in the artwork *Beam Drop Inhotim*, combining both magnetic and antimicrobial properties. To achieve this, magnetic iron oxide nanorods were synthesized using reflux and hydrothermal methods and subsequently incorporated into a commercial photopolymerizable resin, resulting in a printable magnetic nanocomposite. Digital mask stereolithography was then employed, with each layer cured under a real-time magnetic field generated by a neodymium magnet. The nanostructures and nanocomposites were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, vibrating sample magnetometry, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. These techniques demonstrate that the nanocomposites retain the printing capabilities of the base resin while also exhibiting magnetic properties and a unique nanotextured surface. This effect is particularly pronounced in the nanocomposite containing magnetic nanorods when cured under the influence of a magnetic field. Ultimately, the novel nanotexture shows promise for antiviral and antibacterial applications, with further optimization achievable by adjusting the distribution and length of the nanorods to enhance their antimicrobial efficacy.

Keywords: nanospikes; magnetic nanorods; printable nanocomposite; 3D printing; nanotextured surface; *Beam Drop Inhotim* surfaces.

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

<i>ADF</i>	<i>Angular Dark Field</i> (Campo Escuro Angular)
<i>AFM</i>	<i>Atomic Force Microscopy or Microscope</i> (Microscopia ou Microscópio de força atômica)
AHMPD	2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol ou TRIS
AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database
<i>BF</i>	<i>Bright Field</i> (Campo Claro)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada)
COD	Crystallography Open Database
COVID-19	<i>Coronavirus Disease 2019</i> (Doença causada pelo novo Coronavírus)
CTAB	Cetiltrimetilamônio brometo
CTATOS	<i>p</i> -toluenossulfonato de cetiltrimetilamônio
DNA	<i>Deoxyribonucleic acid</i> (Ácido desoxirribonucleico)
<i>DFM</i>	<i>Dynamic Force Microscope</i> (Microscópio de Força Dinâmica)
<i>EFH-1</i>	<i>Educational Ferrofluid N° 1</i> (Ferrofluido Educacional N° 1)
<i>EFM</i>	<i>Electrostatic Force Microscope</i> (Microscópio de Força Eletrostática.)
<i>FDM</i>	<i>Fused Deposition Modeling</i> (Modelagem por Fusão e Deposição)
<i>FEP</i>	<i>Fluorinated ethylene-propylene</i> (Etileno Propileno Fluorado)
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
H1N1	Vírus da gripe suína
ICP	<i>Distillates (petroleum), hydrotrated light or kerosene</i> (Hidrocarboneto alifático ou querosene)

ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (Tela de Cristal Líquido)
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
LFM	<i>Lateral Force Microscopy</i> (Microscopia de força lateral)
MA	Manufatura aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
MFM	<i>Magnetic Force Microscope</i> (Microscópio de Força Magnética)
MSLA	<i>Masked Stereolithography Apparatus</i> (Estereolitografia por projeção de máscara digital)
N ₂	Gás nitrogênio
NPFeO	Nanopartículas de magnetita
NPNi	Nanopartículas de níquel
NB1	Nanobastões de magnetita
NB2	Nanobastões de Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ /FeCO ₃
NC1	Nanocompósito com NPFeO
NC2	Nanocompósito com NPNi
NC3	Nanocompósito com SiNP1
NC4	Nanocompósito com SiNP2
NC5	Nanocompósito com NB1
NC6	Nanocompósito com NB2
O ₂	Gás oxigênio
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCM	<i>Phase Contrast Microscopy or Microscope</i> (Microscopia ou Microscópio de contraste de fase)
RGB	<i>Red, Green, Blue</i> (Vermelho, verde, azul)

RNA	Ribonucleic Acid (Ácido Ribonucleico)
rpm	Rotações por minuto
R _{ECO}	Resina ECO que é feita à base de plantas (óleo de soja)
RIMA	Rede interdisciplinar para desenvolvimento de materiais autodescontaminantes com estruturas hierárquicas ativo-passivas
SARS-CoV-2	<i>Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2</i> (Novo Coronavírus da síndrome respiratória aguda grave 2)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy or Microscope</i> (Microscopia ou Microscópio eletrônico de varredura)
SiNP1	Sílica estrelada com NPFeO
SiNP2	Sílica estrelada com NPNi
SLA	<i>Stereolithography</i> (Estereolitografia)
SPM	<i>Scanning Probe Microscope</i> (Microscópio de Varredura por sonda)
STL	<i>Standard Triangle Language</i> (Linguagem triangular padrão) ou também como arquivo de estereolitografia
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i> (Microscópio de varredura por tunelamento) (Microscópio de varredura por tunelamento)
TEOS	<i>Tetraethyl Orthosilicate</i> (Tetraetoxissilano)
tip	Palavra em inglês que significa ponta
UTTD	<i>Ultra-Turrax Tube Drive</i> (Dispositivo Ultra-Turrax Tube)
UV	Ultravioleta
VAT	Palavra em inglês que significa cuba ou recipiente onde fica a resina fotopolimerizável durante a impressão 3D
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> (Magnetometria de Amostra Vibrante)
μB	Magnetons de Bohr
χ ²	Qui-quadrado (parâmetro estatístico)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas em diferentes escalas de comprimento do Å ao m	30
Figura 2 – Representação gráfica da classificação de nanoestruturas de acordo com a dimensionalidade	31
Figura 3 – Exemplo de organização do íons de uma célula unitária cúbica de espinélio normal	33
Figura 4 – Representação da estrutura cristalina da magnetita. Sítios (a) tetraédrico e (b) octaédrico	33
Figura 5 – Representação de um núcleo-casca, com núcleo de Fe_3O_4 e casca com SiO_2	35
Figura 6 – Mecanismo das reações de hidrólise e condensação (a) ácida, (b) básica . .	36
Figura 7 – Esquema da obtenção de NPMs recobertas com sílica, com uso de CTATos ou CTAB	36
Figura 8 – Imagens de microscopia eletrônica de nanobastões com escalas de: (a) 1 μm , (b) 200 nm e (c) 100 nm	37
Figura 9 – Comportamento magnético de materiais: (A) paramagnético, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético	39
Figura 10 – Representação de uma parede de domínio	39
Figura 11 – Representação de curva de histerese para materiais magnéticos distintos . .	40
Figura 12 – Estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição . . .	41
Figura 13 – Representação da interação de supertroca	41
Figura 14 – Representação da (a) interação antiferromagnética e da (b) interação ferromagnética	42
Figura 15 – Curvas de histerese magnética de nanopartículas magnéticas com dois perfis diferentes (a) ferrimagnético e (b) superparamagnético	43
Figura 16 – (a) Os componentes e (b) a representação do funcionamento de uma impressora 3D por estereolitografia com máscara digital (MSLA)	47
Figura 17 – Fotopolímero líquido (à esquerda), polimerização induzida pela luz (círculo pequeno - monômero, círculo grande - oligômero, estrela - fotoiniciador) . .	48
Figura 18 – Representação da estrutura viral	49
Figura 19 – Esquema mostrando a ação das NPs nos vírus	50

Figura 20 – (a) Bactérias com diferentes formatos e (b) as partes específicas de uma bactéria	51
Figura 21 – Modificação da superfície por meio de nanotexturas que podem fornecer forças mecânicas para ruptura de capsídeos de vírus resultando no extravasamento de material genético, com vistas à inativação	52
Figura 22 – Implantes nanotexturizados bioativos e bactericidas. Representação esquemática de implantes dentários de titânio anodizado eletroquimicamente com nanotexturas personalizadas com bioatividade e eficácia antibacteriana superiores	53
Figura 23 – Fotos da obra de arte Beam Drop Inhotim planejada e assinada por Chris Burden (2008). (A) Vista isométrica durante a montagem da obra de arte e (B) Vista frontal da obra de arte concluída com pessoas próximas às vigas de aço	53
Figura 24 – Representação gráfica de quatro possíveis configurações de arranjo da organização de nanobastões (retângulos vermelhos) na superfície de um nanocompósito (base cinza). Essas configurações incluem: (a) perpendicular, (b) inclinada, (c) linhas de força e (d) arranjo proposto de SBDI (ou <i>Beam Drop</i>)	54
Figura 25 – Esquema do processo de preparação e impressão do nanocompósito	55
Figura 26 – Esquema do processo de preparação das amostras	56
Figura 27 – Fotos da extração das nanopartículas do ferrofluido: (A) álcool isopropílico e ferrofluido, (B) nanopartículas extraídas	57
Figura 28 – Representação da sequência de passos para a o recobrimento das nanopartículas com sílica	58
Figura 29 – Esquema da formação do recobrimento de SiO_2 em nanopartículas de Fe_3O_4 , com destaque para as moléculas dos surfactantes (oleato e CTAtos)	59
Figura 30 – Esquema da síntese do nanobastões via rota de refluxo	60
Figura 31 – Esquema ilustrando a síntese do nanobastões via rota de hidrotérmica	61
Figura 32 – Tentativa de incorporar as nanopartículas de níquel em resina ECO: (A) resina pura, (B) NPNi e (C) nanocompósito NC2 não homogeneizado	62
Figura 33 – Dispersão por banho de ultrassônica do nanocompósito NC1, composto de resina ECO com ferrofluido aplicado diretamente, antes (a) e depois da sonicação (c) em cuba ultrassônica (b)	63

Figura 34 – Resina ECO (a) e o Mini-Beadbeater (b) e resina ECO com a adição das nanopartículas magnéticas após processamento (c)	64
Figura 35 – Etapas de homogeneização utilizando a <i>probe</i> ultrassônica aplicada diretamente no nanocompósito NC1 (com 10 % de NPFeO. (A) resina pura, (B) NC1 não homogeneizado e (C) NC1 homogeneizado	64
Figura 36 – Amostras de NC2 à esquerda e de NC1 à direita, ambas depositadas e curadas sobre um substrato de mica com ação de campo magnético	66
Figura 37 – Impressora 3D de resina fotopolimerizáveis MSLA Photon S. (A) Vista frontal com tampa fechada e (B) partes internas da impressora	67
Figura 38 – Impressora 3D Sonic mini 4K (Phrozen), (A) sem e (B) com a tampa que funciona como filtro, destacando suas partes	68
Figura 39 – Impressora 3D MSLA Sonic mini 8K, (A) com e (B) sem a tampa que funciona como filtro. As partes estão destacadas com o número correspondente na legenda	68
Figura 40 – Partes: (a) plataforma e cuba originais de uma impressora Photon S, (b) miniplataforma e minicuba retangulares desenvolvidas	69
Figura 41 – Fotos com as partes: (a) plataforma e (b) cuba originais de uma impressora Photon S, (c) miniplataforma e (d) minicuba circulares desenvolvidas	69
Figura 42 – (A), (B) e (C) Imagens do arquivo STL do modelo cidade AmeraLabs. (D), (E) e (F) destacam os três testes relatados para análise da qualidade da impressão: Cruz, pilares e tabuleiro de xadrez	72
Figura 43 – Um diagrama dos componentes e modos de funcionamento de um AFM	73
Figura 44 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones entre dois átomos	74
Figura 45 – Microscópios: AFM de alta resolução, grandes áreas e STM (tunelamento), sobre mesa antivibração ativa (Table Stable)	74
Figura 46 – Fotos: (a) da parte inferior do microscópio AFM de alta resolução e (b) do padrão de calibração	75
Figura 47 – Imagens com as medidas (a) <i>LineView</i> e (b) <i>TopView</i> do padrão para conferência da calibração do AFM de alta resolução	76
Figura 48 – Desenho da sonda magnética de MFM com suas dimensões físicas: (A) vista superior, (B) vista lateral e (C) vista isométrica (com imagens de MEV da ponta)	77

Figura 49 – As imagens das medidas de (a) topografia e (b) contraste de fase da mesma área	78
Figura 50 – Diagrama simplificado dos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão	80
Figura 51 – Representação da interação de um feixe de elétrons com uma amostra . . .	81
Figura 52 – Esquema de uma estrutura atômica emitindo raios X devido à transição eletrônica com o feixe incidente de elétrons, a ejeção do elétron de camada interna, a transição eletrônica e por a emissão de fótons de raios X característica	82
Figura 53 – Esquema com as principais componentes de um STEM	84
Figura 54 – Termogravimetria: curvas TG e DTG do ácido húmico padrão (AHP). Razão 10 °C/min; fluxo de ar sintético = 100 mL/min; cadinho alumina (n=1) . .	87
Figura 55 – (a) Plot da função de Langevin em função de a Eq.(45). Já na (b) 5 diferentes curvas de Langevin de nanopartículas superparamagnéticas	89
Figura 56 – Diagrama resumido da operação de um instrumento de FT-IR	90
Figura 57 – Difratoograma obtido para as nanopartículas de magnetita (NPFeO)	93
Figura 58 – Difratoograma obtido com as nanopartículas de níquel (NPNi)	94
Figura 59 – Imagens de MEV das nanopartículas de magnetita (NPFeO)	95
Figura 60 – Imagens de MEV das nanopartículas de níquel (NPNi)	96
Figura 61 – Histogramas dos diâmetros das (a) NPFeO e das (b) NPNi	96
Figura 62 – Imagens de MET das nanopartículas NPFeO	97
Figura 63 – Imagens de MET das nanopartículas NPNi	97
Figura 64 – Laço de histerese feito com 25 mg das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), com a curva de Langevin (linha vermelha)	98
Figura 65 – Curva de histerese feita com 50 mg das nanopartículas de níquel, com a curva de Langevin (linha vermelha)	98
Figura 66 – Espectro de infravermelho sintetizado para as NPs de Fe_3O_4 e Ni	99
Figura 67 – Imagens de AFM das NPFeO em mica. (a) Vista superior e (b) superfície em 3D	101
Figura 68 – Imagens com AFM das NPNi em mica. (a) Vista superior e (b) superfície em 3D	101
Figura 69 – Curva termogravimétrica das nanopartículas NPFeO	102
Figura 70 – Difratoograma das nanoestruturas SiNP1 (<i>core@shell</i> : ou $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) . . .	103

Figura 71 – Imagens de SEM das SiNP1 com quatro horas do tempo de agitação com TEOS	104
Figura 72 – EDS das nanoestruturas de SiNP1 com AHMPD	104
Figura 73 – Imagens de SEM das nanoestruturas de SiNP2 (<i>core@shell</i> : Ni@SiO ₂) . . .	105
Figura 74 – Análise das nanoestruturas SiNP2 (Ni@SiO ₂)	105
Figura 75 – Imagens de MET das nanoestruturas SiNP1	106
Figura 76 – Imagens de MET das nanoestruturas SiNP2	106
Figura 77 – Laço de histerese feito com 50 mg das nanopartículas de magnetita recoberta com sílica (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂), com a curva de Langevin (pontilhado vermelho)	107
Figura 78 – Laço de histerese feito com 40 mg NPNi, com a curva de Langevin (pontilhado vermelho)	107
Figura 79 – Microscopia de força atômica das SiNP2 (Ni@SiO ₂)	108
Figura 80 – Espectros de FT-IR dos precursores e das nanopartículas revestidas: (a) SiNP1 e (b) SiNP2	109
Figura 81 – Curva termogravimétrica das nanopartículas revestidas (SiNP1)	110
Figura 82 – Imagens de STEM dos nanobastões de Fe ₃ O ₄ (NB1). As quatro estão em escalas diferentes (a) 1 μm, (b) 500 nm, (c) 200 nm e (d) 100 nm	111
Figura 83 – Distribuição dos (a) comprimentos e (b) diâmetros encontrados nas imagens de STEM nanobastões de magnetita sintetizadas	112
Figura 84 – Imagens de MET dos nanobastões mais finos sintetizados pela rota de refluxo	112
Figura 85 – Os espectros de infravermelho dos precursores utilizados na síntese dos nanobastões de magnetita, com o espectro dos nanobastões para fins de comparação. Todos os espectros estão com ajuste da linha de base	113
Figura 86 – Curvas de histerese de (A) nanobastões de Fe ₃ O ₄ com uma região destacada no centro da curva e (B) nanopartículas de Fe ₃ O ₄ em um regime superparamagnético com uma região destacada no centro. A linha da função Langevin traz o comportamento esperado para nanomaterial superparamagnético . .	114
Figura 87 – MFM dos nanobastões de magnetita em subtrato de mica, com imagens originais	115
Figura 88 – Imagens de MFM tratadas dos NB1 em subtrato de mica	115
Figura 89 – Curva termogravimétrica das nanopartículas revestidas com sílica	116

Figura 90 – (a) STL do disco padrão projetado com suas medidas e (b) 15 peças recém impressas do discos com nanocompósito, com 5 % de NPFeO	117
Figura 91 – (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça Ameralabs feita com a resina eco pura, enquanto (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade escolhidos	120
Figura 92 – (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com NC1 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade	121
Figura 93 – (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com o NC3 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade	121
Figura 94 – (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com o NC5 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade	122
Figura 95 – Imagens do efeito de campo na impressão (a) base da cidade Ameralabs e (b) bases de quatro discos, impressos com NC5	122
Figura 96 – Tela do <i>software</i> Easyscan, com os resultados do modo contraste de fase, sendo elas: (a) gráfico plano XZ, (b) imagem do plano XY com a variação do eixo Z indicado pela escala de cor e (c) Imagem do plano XY com a diferença de fase relacionada à escala de cor	124
Figura 97 – (a) Imagens da topografia NC2 do após os primeiros tratamentos (ZOutput) e (b) seu correspondente na medida de contraste de fase (LeverPhase) . .	124
Figura 98 – (a) Imagem medida com modo contraste de fase, após retirar o fundo âmbar mais claro e deixar apenas as NPNi. (b) foco nas medidas das nanoestruturas	125
Figura 99 – Imagens de MEV do NC1 impresso. (a) Corpo de prova e (b) microestruturas na superfície	126
Figura 100 – Imagem de MEV da superfície do (a) nanocompósito NBmRE-4 com as presença das nanopartículas e o (b) resultado de EDS feito nas nanopartículas	126
Figura 101 – Os espectros de infravermelho. (a) Resina ECO líquida e solidificada (por fotopolimerização). (b) Nanocompósito líquido e solidificado	127
Figura 102 – Gráficos de TG e DTG: (a) R_{ECO} pura e (b) NC1 com 10% de NPFeO. Razão 10 °C/min; fluxo de N_2 sintético = 50 mL/min	128
Figura 103 – Imagens de MEV da superfície do nanocompósito NC3 solidificado	129

Figura 104—Superfície do nanocompósito NC4 com várias SiNPs na superfície. AFM em: (a) imagem do plano XY e (b) visualização em 3D	130
Figura 105—(a) imagem do plano XY da superfície do NC4 obtida por AFM e (b) Gráfico com as medidas de diâmetro das nanoestruturas encontradas	130
Figura 106—Os espectros de infravermelho. (a) Resina ECO líquida e solidificada (por fotopolimerização). (b) Nanocompósito líquido e solidificado	131
Figura 107—Gráficos de TG e DTG de NC3 com 5% de SiNP1. Taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de N ₂ sintético = 50 mL/min	132
Figura 108—Espectros de infravermelho do nanocompósitos NC5	133
Figura 109—Gráficos de TG e DTG de NC5 com 5% de NB1. Taxa de aquecimento de 10 °C/min; fluxo de N ₂ sintético = 50 mL/min	134
Figura 110—Imagens de MFM da superfície do NC2: (A) topografia com vista superior, (B) imagem 3D, (C) imagem da vista superior com combinação dos dados das derivadas e (D) imagem 3D baseada nos dados da imagem C	134
Figura 111—(A) AFM do NC5 impresso contendo um nanobastão magnético isolado e (B) visualização em 3D com o bastão destacado emergindo da superfície	136
Figura 112—Imagens de MEV da superfície do nanocompósito NC5 solidificado. Pontas dos nanobastões (a e b) rentes e (c e d) rompendo a superfície	136
Figura 113—Nanocompósito NC5: "Superfície Beam Drop Inhotim (SBDI)". (a e b) As pontas dos nanobastões rompendo a superfície solidificada, (c) uma com vários nanobastões sobre a superfície e (d) a medida do diâmetro de um nanobastão presente na imagem (c)	137
Figura 114—Graphical abstract do artigo número 3	155

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação de Manufatura Aditiva segundo o forma da matéria-prima . .	45
Quadro 2 – Lista de nanoestruturas e resina, com acrônimos utilizados ao longo do texto e as origens	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades magnéticas da magnetita	43
Tabela 2 – Diâmetros e alturas dos corpos de prova de R_{ECO} e de nanocompósito (NC1)	118
Tabela 3 – Diâmetros medidos com um paquímetro, para os corpos de prova com a resina ECO e os três nanocompósitos: NC1 (com NPFeO), NC3 (com SiNP1) e NC5 (com NB1)	119
Tabela 4 – Medidas de altura dos corpos de prova impressos: R_{ECO} (resina eco), NC1 (com NPFeO), NC3 (com SiNP1) e NC5 (com NB1)	119
Tabela 5 – Valores de média ($\bar{x}$), variância (s^2) e desvio padrão (s) dos corpos de prova com minicuba	120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	CONTEXTO DA PESQUISA	25
1.2	JUSTIFICATIVA	26
1.3	SÍNTESE DO TRABALHO	27
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
3.1	NANOMATERIAIS	30
3.2	NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS	32
3.2.1	Nanopartículas magnéticas de óxido de Ferro	32
3.2.2	Nanopartículas recobertas	34
3.2.2.1	<i>Recobrimento com sílica para formar espículas</i>	35
3.2.3	Nanobastões magnéticos	37
3.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	38
3.3.1	Magnetismo em dimensão macroscópica	38
3.3.2	Magnetismo em nanopartículas	40
3.4	MANUFATURA ADITIVA	44
3.4.1	Impressoras 3D por estereolitografia por máscara digital (MSLA)	46
3.4.2	Resinas Fotopolimerizáveis	48
3.5	MICROORGANISMOS: VÍRUS E BACTÉRIAS	49
3.6	INSPIRAÇÃO PARA MONTAGEM DE UMA NANOTEXTURA	52
4	METODOLOGIA	55
4.1	OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	56
4.2	RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS COM SÍLICA	57
4.3	SÍNTESE DOS NANOBASTÕES DE MAGNETITA	59
4.3.1	Rota de síntese por refluxo	59
4.3.2	Rota de síntese por hidrotérmica	60
4.4	FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	61
4.4.1	Incorporação das nanoestruturas em resina fotopolimerizável	61

4.4.2	Processos de Homogeneização	62
4.4.2.1	<i>Banho de Ultrassom</i>	62
4.4.2.2	<i>Dispersão com Mini-Beadbeater</i>	63
4.4.2.3	<i>Sonda (Probe) para cavitação ultrassônica</i>	64
4.4.2.4	<i>Agitação mecânica com ultra-turrax</i>	65
4.4.3	Ensaio da gota de nanocompósito solidificada sob ação de campo magnético	65
4.5	PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D MSLA	66
4.5.1	Miniplataforma e minicuba para impressoras 3D	69
4.5.1.1	<i>Fontes de campo magnético</i>	70
4.5.2	Testes de imprimibilidade	71
4.6	CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NO ESTUDO	72
4.6.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	72
4.6.1.1	<i>AFM de alta resolução</i>	75
4.6.1.2	<i>Cantilever magnético para Microscopia de Força Magnética (MFM)</i>	76
4.6.1.3	<i>AFM em modo de contraste de fase</i>	77
4.6.2	Microscopia Eletrônica	79
4.6.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	79
4.6.2.2	<i>Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS ou EDX)</i>	81
4.6.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	82
4.6.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão com Varredura (ou STEM)</i>	83
4.6.3	Difração de raios X	84
4.6.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	86
4.6.5	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	87
4.6.6	Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	89
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1	CARACTERIZAÇÕES DAS NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS	92
5.1.1	Nanopartículas magnéticas NPFeO e NPNi	92
5.1.1.1	<i>Difração de Raios X (DRX) das NPFeO e NPNi</i>	92
5.1.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	94
5.1.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão de NPFeO e NPNi</i>	96
5.1.1.4	<i>Medidas de magnetização das NPFeO e NPNi</i>	97
5.1.1.5	<i>Infravermelho com transformada de Fourier de NPFeO e NPNi</i>	99

5.1.1.6	<i>Microscopia de força Atômica (AFM)</i>	100
5.1.1.7	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	102
5.1.2	Nanopartículas revestidas com sílica	102
5.1.2.1	<i>Difração de Raios X</i>	102
5.1.2.2	<i>MEV dos SiNP1 e SiNP2</i>	104
5.1.2.3	<i>MET dos SiNPs</i>	106
5.1.2.4	<i>Medidas de magnetização dos SiNP1 e SiNP2</i>	107
5.1.2.5	<i>AFM dos SiNP1 e SiNP2</i>	108
5.1.2.6	<i>Infravermelho das nanopartículas revestidas com sílica</i>	108
5.1.2.7	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	109
5.1.3	Nanobastões magnéticos	110
5.1.3.1	<i>STEM dos nanobastões</i>	110
5.1.3.2	<i>MET dos nanobastões</i>	112
5.1.3.3	<i>FT-IR dos nanobastões</i>	113
5.1.3.4	<i>VSM dos nanobastões</i>	114
5.1.3.5	<i>Microscopia de Força Magnética dos nanobastões</i>	115
5.1.3.6	<i>TGA dos nanobastões</i>	116
5.2	IMPRIMIBILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS	116
5.2.1	Teste de discos como corpos de prova	117
5.2.1.1	<i>Impressões com cuba e plataforma originais</i>	117
5.2.1.2	<i>Impressões com a minicuba e a miniplataforma circulares</i>	117
5.2.2	Teste de impressão com o modelo da cidade AmeraLabs	118
5.2.3	Efeito da presença do ímã na miniplataforma	121
5.3	CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS	123
5.3.1	Caracterizações do NC1 e NC2	123
5.3.1.1	<i>AFM com contraste de fase do NC2</i>	123
5.3.1.2	<i>MEV com EDS do NC1</i>	125
5.3.1.3	<i>FT-IR dos NC1 e NC2</i>	127
5.3.1.4	<i>Termogravimetria do NC1 e NC2</i>	127
5.3.2	Caracterizações do NC3 e NC4	129
5.3.2.1	<i>Microscopia Eletrônica do NC3 e NC4</i>	129
5.3.2.2	<i>AFM do NC3 e NC4</i>	130
5.3.2.3	<i>FT-IR dos NC3 e NC4</i>	131

5.3.2.4	<i>TGA e DTG dos NC3 e NC4</i>	131
5.3.3	Nanocompósito com nanobastões (NC5 e NC6)	132
5.3.3.1	<i>FT-IR dos NC5 e NC6</i>	132
5.3.3.2	<i>TGA dos NC5 e NC6</i>	133
5.3.3.3	<i>MFM do NC5 e NC6</i>	134
5.3.3.4	<i>MEV do NC5 e NC6</i>	136
6	CONCLUSÕES	139
7	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	142
	REFERÊNCIAS	143
	APÊNDICE A – ARTIGO Nº 1	153
	APÊNDICE B – ARTIGO Nº 2	154
	ANEXO A – DATA SHEET DO FERROFLUIDO EFH-1	156
	ANEXO B – DATA SHEET DAS NPNI	157

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO DA PESQUISA

A pesquisa científica tem sido direcionada para o desenvolvimento contínuo de novos materiais e tecnologias com o propósito de melhorar as condições de vida da sociedade. A confirmação pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em janeiro de 2020, da potencial emergência de saúde pública internacional devido a um novo coronavírus da síndrome respiratória aguda grave 2 (em inglês: *Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2* — SARS-CoV-2) identificado em Wuhan, China, marcou um momento crucial. Esse evento gerou um sentido de urgência e desafio para a comunidade científica global. No Brasil, a declaração de emergência em saúde pública nacional ocorreu pouco antes do reconhecimento da pandemia pela OMS, em fevereiro de 2020. Desde então, os casos e óbitos causados pela COVID-19 atingiram níveis alarmantes, superando os registros da pandemia de H1N1 em 2009 (Fiocruz, 2022).

Durante essa crise sanitária, cientistas de todo o mundo concentraram seus esforços na pesquisa de métodos diagnósticos, tratamentos e desenvolvimento de vacinas contra o SARS-CoV-2. No Brasil, pesquisadores têm contribuído significativamente com estudos relacionados à COVID-19. Exemplos dessas pesquisas incluem estudos sobre o uso da saliva como ferramenta diagnóstica, análises imunológicas em pacientes com COVID-19 grave, observações de trombose microvascular em casos graves da doença, e o desenvolvimento de genossensores para detecção do SARS-CoV-2 utilizando técnicas de análise de dados baseadas em visualização de informações e aprendizado de máquina (Lucas *et al.*, 2020; Muniz *et al.*, 2020; Santo; Miranda, 2020; Soares *et al.*, 2021).

Em abril de 2020, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), uma fundação vinculada ao Ministério da Educação (MEC), lançou o Programa Estratégico Emergencial de Prevenção e Combate a Surtos, Endemias, Epidemias e Pandemias por meio do Edital nº 09/2020. Em resposta a essa iniciativa, foi estabelecida na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) a Rede Interdisciplinar para Desenvolvimento de Materiais Autodescontaminantes com Estruturas Hierárquicas Ativo-Passivas, denominada Rede RIMA. Este projeto foi aprovado no mencionado edital (9/2020) e tem como foco principal o desenvolvimento de materiais capazes de autodescontaminação para enfrentar a pandemia da COVID-19 e outras situações de surtos e endemias (CAPES, 2020).

A Rede RIMA é composta por nove pesquisadores membros da UFPE, que atuam como

orientadores de 12 bolsistas de doutorado e supervisores de 18 pós-doutorandos. Esta rede é integrada por quatro programas de pós-graduação: Química, Ciência dos Materiais (onde esta tese é desenvolvida), Ciência da Computação e Ciências Biológicas.

A seguir, será apresentada a justificativa deste trabalho, seguida de uma breve abordagem das partes presentes no texto desenvolvido.

1.2 JUSTIFICATIVA

A busca por materiais autodescontaminantes capazes de combater a proliferação de agentes bacterianos, fúngicos e virais tem sido objeto de interesse em diversos projetos de pesquisa, especialmente aqueles que exploram o potencial das nanopartículas metálicas e óxidos metálicos. No entanto, é imprescindível considerar questões relacionadas à viabilidade dos processos de obtenção e moldagem, sobretudo no que diz respeito ao escalonamento da produção desses materiais, principalmente quando apresentados na forma de compósitos, nos quais as características desejáveis de suas partes componentes se combinam de maneira sinérgica.

Os materiais autodescontaminantes têm um papel crucial em diversas áreas, como em superfícies hospitalares, para evitar que essas superfícies atuem como fômites (objetos que possam atuar como transportadores de microrganismos causadores de doenças). No contexto hospitalar esses materiais podem reduzir significativamente as taxas de infecções hospitalares, que afetam cerca de 15 % dos pacientes internados (Neves *et al.*, 2021). Um exemplo notável é o uso de superfícies nanoestruturadas, como as superfícies com nanoespículas de silício, que demonstraram ser eficazes na inativação do vírus da parainfluenza humana (hPIV) ao perfurar e desativar o vírus, alcançando uma taxa de inativação de 96 % em seis horas (Mah *et al.*, 2023). Essa abordagem oferece uma nova estratégia para a desinfecção de superfícies em ambientes de alto risco, onde a contaminação viral é uma preocupação constante. No entanto, desafios como a estabilidade dessas superfícies em condições adversas e a viabilidade econômica ainda persistem, exigindo avanços contínuos na pesquisa para otimizar sua aplicação em larga escala.

Neste contexto, este estudo realizou a produção de novos nanocompósitos utilizando resinas fotopolimerizáveis como estratégia para a impressão 3D de peças escalonáveis contendo nanoestruturas magnéticas funcionalizadas, que apresentem propriedades antibacterianas ou antivirais, com o objetivo de proporcionar uma solução eficaz para a descontaminação de superfícies impressas. A composição proposta foi empregada em impressoras 3D MSLA, que utilizam estereolitografia com máscara digital (tela de cristal líquido - LCD). As peças im-

pressas resultantes contêm nanoestruturas com propriedades magnéticas capazes de promover processos de autodescontaminação (bacteriana, fúngica ou viral) em suas superfícies.

O desenvolvimento de um modelo de nanocompósito magnético imprimível, com propriedades antibacterianas, antifúngicas e antivirais, foi impulsionado pelo cenário pandêmico, que justifica a busca por novas estratégias envolvendo estruturas magnéticas para a produção de materiais com esses fins. Pesquisas recentes, como os artigos "*Reconfigurable ferromagnetic liquid droplets*" (Liu *et al.*, 2019) e "*3D-printing of novel magnetic composites based on magnetic nanoparticles and photopolymers*" (Löwa *et al.*, 2019), demonstram o uso de nanocompósitos magnéticos em atuadores controlados por campos magnéticos externos e para imagens por partículas magnéticas, um método de diagnóstico que permite visualizar a distribuição espacial das nanopartículas magnéticas.

1.3 SÍNTESE DO TRABALHO

Após esta breve introdução do tema e sua justificativa para a pesquisa nesta primeira Seção, a Seção 2 delimita os objetivos do trabalho, estabelecendo as atividades planejadas vinculadas a metas específicas, visando alcançar o objetivo geral proposto. A Seção 3 realiza uma revisão bibliográfica dos temas relevantes para o desenvolvimento do nanocompósito proposto. Na Seção 4, é detalhada a metodologia empregada no projeto, incluindo as técnicas de caracterização utilizadas durante a pesquisa. Já na Seção 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos em relação às metas estabelecidas para alcançar os objetivos propostos. Na sequência, a Seção 6 elenca as conclusões desse estudo e, por fim, na Seção 7 tem-se as perspectivas de trabalhos futuros que propõe a continuação de pesquisas relacionadas a esse tema.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um nanocompósito magnético imprimível em 3D com superfície nanotexturizada, caracterizada por nanoespículas com tendência de alinhamento quase vertical atraídas à superfície com ação de campo magnético, combinando assim propriedades magnéticas e antimicrobianas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conduzir testes de homogeneização entre as resinas comerciais e o ferrofluido (EFH-1), bem como com outras nanopartículas magnéticas (Ni);
- Realizar o revestimento das nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4 e Ni) encapsulando-as com sílica mesoporosa em formato estrelado (SiNP1 e SiNP2);
- Sintetizar nanobastões de magnetita (Fe_3O_4) para aplicação como nanoespículas das superfícies nanotexturizadas;
- Efetuar a calibração do nanocompósito utilizando os parâmetros de impressão das resinas ECO nas impressoras 3D;
- Projetar e fabricar os componentes propostos para redução do volume de resina utilizado nas impressões 3D, denominados conjuntos minimesa e minicuba, para aplicação de campo magnético sobre as primeiras camadas durante o processo de impressão 3D MSLA;
- Investigar a fase das nanopartículas de óxido de ferro retiradas do ferrofluido (NPFeO), de Níquel (NPNi) e das nanoestruturas *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ou SiNP1) com a técnica de difração de raios X (DRX) e refinamento de Rietveld no software FullProf;
- Verificar a presença de aglomerados de nanopartículas e nanobastões na superfície das peças impressas com os nanocompósitos, utilizando a técnica de contraste de fase do microscópio de força atômica ou microscopia força de magnética;

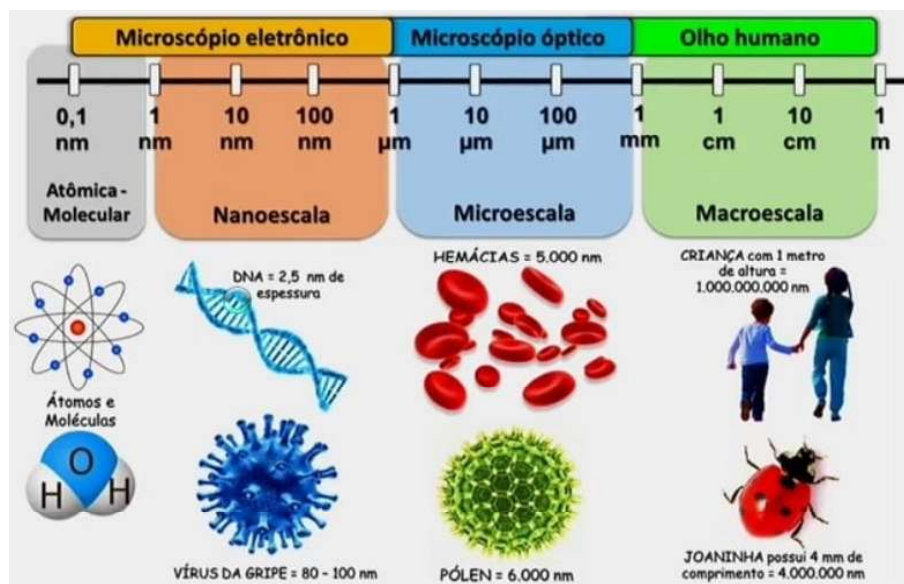
- Observar o perfil das nanotexturas na superfície das peças impressas com os nanocompósitos com microscopia eletrônica de varredura;
- Obter as curvas de histerese magnética das nanopartículas de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e os nanobastões de Fe_3O_4 para caracterizar suas propriedades magnéticas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOMATERIAIS

A nanotecnologia é um campo multidisciplinar que abarca ciência e tecnologia em uma escala nanométrica, onde medição, modelagem, manipulação e integração de materiais e componentes são realizadas nesta escala em que surgem novas propriedades, dando origem aos chamados nanomateriais. Nanomateriais são definidos como materiais que possuem pelo menos uma dimensão espacial, das três possíveis, na escala entre 1 nanômetro (nm, bilionésimo de metro) e 100 nm (Mansoori; Soelaiman, 2005; Drexler, 2013). A Figura 1 fornece uma comparação entre os tamanhos de diferentes elementos comuns, auxiliando na compreensão relativa das dimensões, tais como nos nanotubos de carbono. O progresso das técnicas de investigação, de caracterização e de manipulação tem possibilitado avanços significativos nos estudos que envolvem os nanomateriais (Roduner, 2006; Qian; Zhu; Jin, 2012).

Figura 1: Estruturas em diferentes escalas de comprimento do Å ao m



Fonte: Adaptada de Silva e Toma (2018).

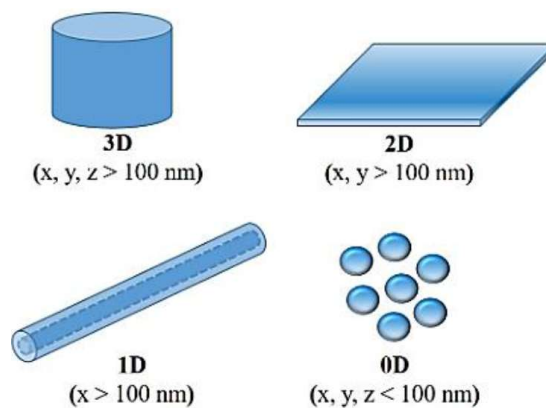
A classificação dos nanomateriais é realizada com base em diferentes critérios, incluindo sua origem, dimensionalidade e composição, como discutido por Louro, Borges e Silva (2013). Materiais nanoestruturados podem ser de origem natural, como os que ocorrem em seres vivos, minerais, ou mesmo produzidos e liberados durante eventos como emissões vulcânicas e incêndios florestais, ou de origem antropogênica, onde são sintetizados pelo homem para pro-

pósitos específicos, ou ainda de maneira não intencional, como subproduto de vários processos industriais, como refinação, soldagem e combustão automotiva, entre outros.

Quanto à dimensionalidade estrutural, conforme destacado por Gonçalves e Margarido (2012), os nanomateriais são classificados com base no número de dimensões não confinadas à escala nanométrica. Isso inclui nanopartículas e pontos quânticos (0-D), nanotubos, nanofilamentos e nanofibras (1-D), nanofilmes e nano-revestimentos (2-D), enquanto materiais tridimensionais maciços são referenciados como 3-D, não sendo considerados nanomateriais.

A Figura 2, conforme descrito por Neto, Carneiro e Fechine (2020), ilustra essas possíveis classes de nanomateriais. Um nanomaterial rotulado como 3D possui dimensões maiores que 100 nm em todas as direções, enquanto os rotulados como 2D têm dimensões maiores que 100 nm em duas direções, os 1D em apenas uma direção e os 0D apresentam dimensões menores que 100 nm em todas as direções.

Figura 2: Representação gráfica da classificação de nanoestruturas de acordo com a dimensionalidade



Fonte: Neto, Carneiro e Fechine (2020).

Embora os materiais em escalas micro e macroscópicas sejam amplamente empregados no dia a dia, seu potencial inovador é superado pelos nanomateriais. Estes últimos, devido às suas dimensões reduzidas, apresentam propriedades distintas, influenciadas não apenas pela composição, mas também pelo tamanho e pela forma. Essa transformação de propriedades decorre, em grande parte, da distribuição espacial dos átomos na superfície do material. Em partículas menores, a relação entre átomos na superfície e no volume é mais acentuada do que em estruturas maiores (Gonçalves; Margarido, 2012).

Apesar de frequentemente representadas como esferas na Figura 2, as nanopartículas (NPs) podem adotar diversas geometrias, como formas cúbicas ou poligonais, podendo ainda exibir estruturas amorfas, uni ou policristalinas (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022b).

Existem três grandes categorias que classificam as nanopartículas com base em sua composição química: nanopartículas orgânicas, inorgânicas e híbridas. O primeiro grupo é dominado por nanopartículas formadas por átomos de carbono, como fulerenos, grafenos e nanotubos de carbono, representando a nanotecnologia do Carbono. No grupo das nanopartículas inorgânicas, destacam-se os óxidos metálicos, como dióxido de titânio e óxido de ferro, além das nanopartículas de metais de transição, como ouro e prata (Hupffer; Lazzaretti, 2019).

As nanopartículas magnéticas também se enquadram nessa categoria e têm sido amplamente utilizadas em diversas áreas, incluindo biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise e biossensores (Camilo, 2006). Por fim, o grupo das nanopartículas híbridas é formado por materiais resultantes de reações entre compostos inorgânicos e orgânicos, visando conferir às nanopartículas propriedades que não seriam alcançadas quando elas se encontram isoladas (Pertton *et al.*, 2019; Iacoviță *et al.*, 2021).

3.2 NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS

As nanoestruturas magnéticas são materiais em escala nanométrica que apresentam propriedades magnéticas diferentes daquelas apresentadas em escala macroscópica, devido à sua reduzida dimensionalidade e à alta relação superfície-volume. Essas estruturas, que podem incluir nanopartículas puras, nanopartículas recobertas, nanobastões, nanofios, exibem comportamentos magnéticos únicos, como superparamagnetismo e anisotropia magnética, que são altamente dependentes de sua forma, tamanho e composição. Devido a essas características, as nanoestruturas são componentes em sensores magnéticos e dispositivos de armazenamento de dados de alta densidade (Guimarães, 2009).

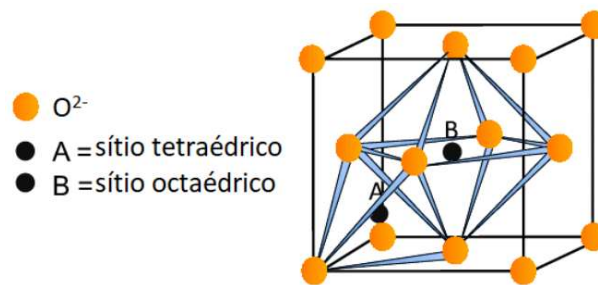
3.2.1 Nanopartículas magnéticas de óxido de Ferro

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são compostas por elementos que possuem propriedades magnéticas, em condições normais de temperatura e pressão, em forma macroscópica como Fe, Co, Ni e suas ligas. Estas são sólidas e, por apresentarem tamanho nanométrico (veja figura 3) dão origem a um comportamento magnético que pode ser ferromagnético, ferrimagnético ou superparamagnético (Urquijo *et al.*, 2009). Para entender tal comportamento, é preciso observar a estrutura cristalina que forma o óxido metálico em formato cúbico de espinélio, como aqueles descritos pela expressão química presente na equação 3.1:

$$\text{Fórmula Estrutural: } M_1^{2+}(M_2^{3+})O_4, \quad (3.1)$$

onde M_1^{2+} e M_2^{3+} representam um metal divalente e trivalente, respectivamente, tais como Co, Mn, Zn e Fe. A equação 3.1 descreve a estrutura cristalina denominada espinélio normal, sendo observada no mineral $MgAl_2O_4$ (Scherer; Neto, 2005; Urquijo *et al.*, 2009). Os metais divalentes M^{+2} ocupam o sítio tetraédrico (A) fazendo quatro ligações com o oxigênio, enquanto o M^{+3} ocupa o sítio octaédrico (B) fazendo seis ligações com oxigênio.

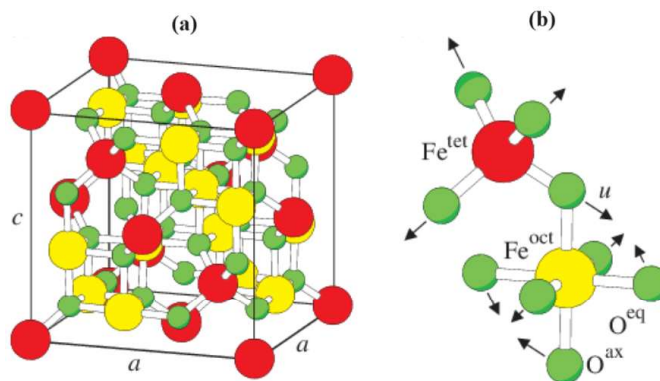
Figura 3: Exemplo de organização dos íons de uma célula unitária cúbica de espinélio normal



Fonte: Gonçalves (2020).

A magnetita é um óxido de ferro magnético, que apresenta uma estrutura cristalina cúbica, como mostrado na Figura 4, conhecida como espinélio inverso, o que explica a magnetização espontânea observada nesses materiais. Esta estrutura consiste em três íons de ferro e quatro íons de oxigênio (Kouli *et al.*, 2020).

Figura 4: Representação da estrutura cristalina da magnetita. Sítios (a) tetraédrico e (b) octaédrico



Fonte: Kouli *et al.* (2020).

Para a conservação da valência dos íons de oxigênio, a magnetita é composta por dois íons de Fe^{3+} , denominados férricos, e um íon de Fe^{2+} , conhecido como ferroso, para cada unidade

de sua fórmula química. Essa fórmula pode ser representada por Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os cátions ferrosos e férricos ocupam os espaços entre os íons de oxigênio, com metade dos íons Fe^{3+} ocupando em sítios tetraédricos (A), enquanto a outra metade ocupa os sítios octaédricos (B) juntamente com os íons Fe^{2+} (Ferreira; Rangel, 2009). Como mostra a equação 3.2:

$$\text{Fórmula Estrutural: } (\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4, \quad (3.2)$$

Uma forma de aplicação de nanopartículas magnéticas é como ferrofluido. Os ferrofluidos são fluidos magnéticos compostos por suspensões coloidais de nanopartículas dispersas em um líquido transportador. Essas partículas consistem em diversos tipos de ferritas cúbicas, com diâmetro na escala nanométrica. A magnetita, quando em formato de nanopartículas com diâmetro médio de 10 nm, é um dos 3 componentes do ferrofluido (Kole; Khandekar, 2021).

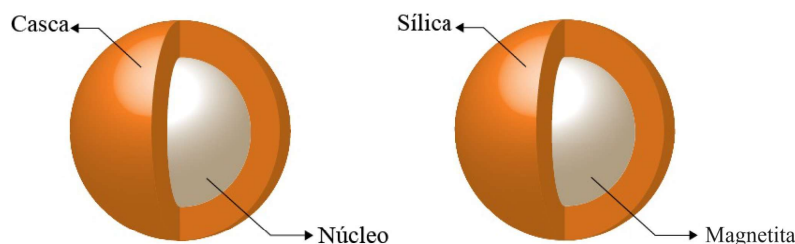
3.2.2 Nanopartículas recobertas

A preservação da composição e das características das nanopartículas magnéticas é fundamental para sua utilização em diversas aplicações. A falta de estabilidade pode acarretar problemas, como a agregação das nanopartículas em uma escala que inviabiliza seu emprego. Portanto, é essencial desenvolver métodos que aprimorem a estabilidade química dessas nanopartículas. Um exemplo é a introdução de agentes durante sua síntese, que formam uma camada protetora isolante, impedindo a difusão de O_2 até a superfície da partícula e evitando sua oxidação. Além disso, o revestimento pode ser utilizado para ajustar o tamanho das nanopartículas, modificar seu crescimento em facetas cristalinas específicas e reduzir a aglomeração por meio de repulsão eletrostática e/ou esterilidade (Plowman *et al.*, 2015; Orives, 2018).

Existem diferentes tipos de revestimentos aplicáveis à síntese de nanopartículas, tanto orgânicos, como surfactantes e polímeros, quanto inorgânicos, como óxidos, carbono, sílica, entre outros. A Figura 5 ilustra um exemplo de recobrimento de partículas de magnetita com sílica, em um formato de núcleo-casca (core-shell) (Silva, 2020).

A sílica apresenta uma vantagem em aplicações biológicas e químicas, uma vez que possui notável estabilidade química, é opticamente transparente, protege a nanopartícula contra o processo de oxidação, entre outras características que se tornam aspectos vantajosos de acordo com a funcionalidade de interesse (Orives, 2018).

Figura 5: Representação de um núcleo-casca, com núcleo de Fe_3O_4 e casca com SiO_2



Fonte: Adaptada de Silva (2020).

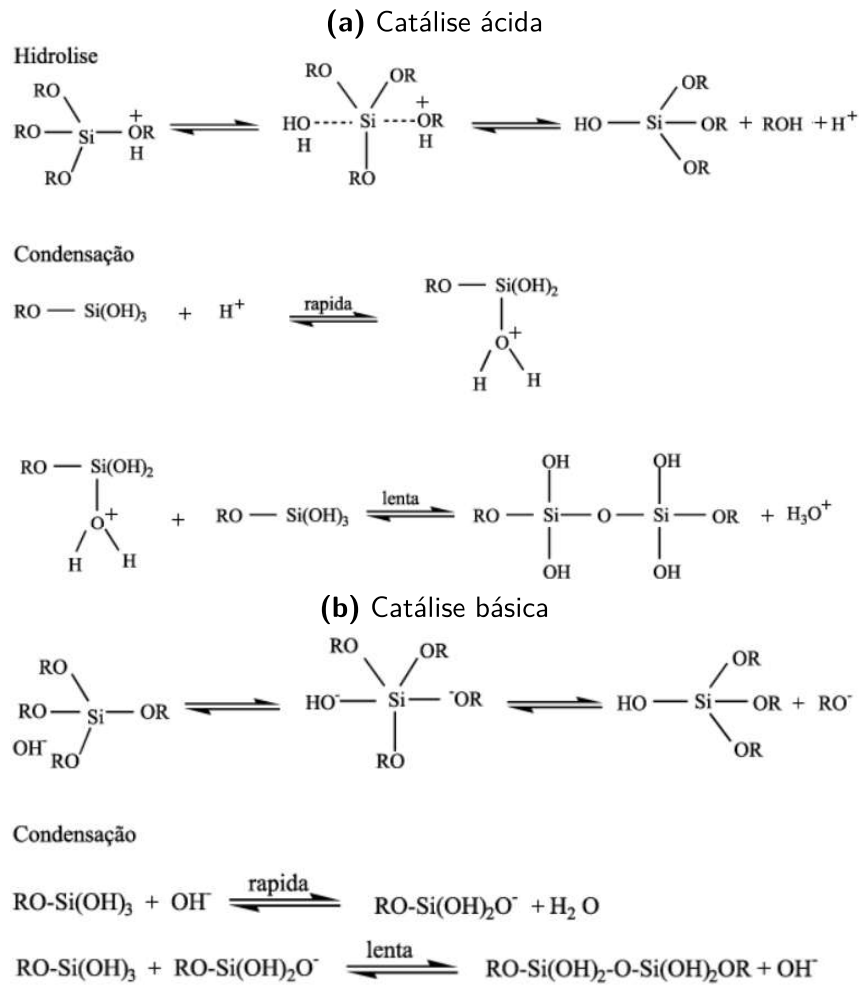
3.2.2.1 Recobrimento com sílica para formar espículas

As nanopartículas magnéticas podem ser recobertas com sílica por diferentes abordagens, como no processo de sol-gel com precursores alcóxidos descrito por Stöber e Fink (1968). O método de Stöber baseia-se em hidrólise e condensação do precursor, sendo que a reação ocorre com catálise básica ou ácida. Um exemplo de precursor é o Tetraetoxisilano (TEOS), para obtenção de sílica, que inicialmente é hidrolisado em grupos silanóis em solução aquosa por causa da catálise da amônia; como consequência, é produzido etanol.

O passo seguinte é a condensação que acontece entre dois silanóis, com isso liberando água, ou ainda a condensação pode ser entre o grupo silanol e o TEOS que produz etanol, formando uma ponte Si-O-Si (siloxano). Os siloxanos são as unidades básicas de um polímero inorgânico, tendo como elemento basilar um tetraedro formado por um Si e quatro O (SiO_4)⁴⁻. Uma rápida apresentação dessas reações químicas é vista na Figura 6.

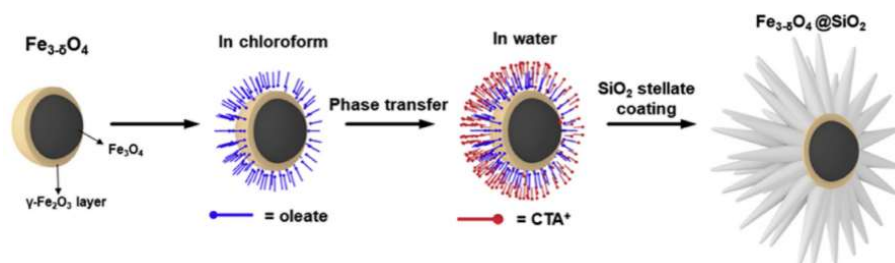
Uma alternativa empregada é o recobrimento de nanopartículas magnéticas mediado por surfactantes, com base no método Stöber. Essa abordagem foi detalhada em estudos conduzidos por Liu *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2013), nos quais foram utilizados os surfactantes cetiltrimetilamônio brometo (CTAB) e p-toluenossulfonato cetiltrimetilamônio (CTATOS), respectivamente. Essas substâncias atuam como estabilizadores para a transferência de fase das nanopartículas magnéticas, que são revestidas com ácido oleico (AO), devido ao acoplamento das cadeias alquil do ligante AO com as cadeias alquil do surfactante CTAB ou CTATOS por meio de interações de Van der Waals (Liu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013).

Quando as nanopartículas são recobertas usando o CTAB ou CTATOS, conforme demonstrado no estudo de Ye *et al.* (2012), a síntese da camada de SiO_2 não resulta em uma esfera maciça, como ilustrado na Figura 5. Em vez disso, a formação da casca de sílica permanece em formato esférico, porém a camada externa apresenta poros irregulares que podem servir

Figura 6: Mecanismo das reações de hidrólise e condensação (a) ácida, (b) básica

Fonte: Adaptada de Toma *et al.* (2016).

como pontas nanométricas, como observado na Figura 7.

Figura 7: Esquema da obtenção de NPMs recobertas com sílica, com uso de CTATos ou CTAB

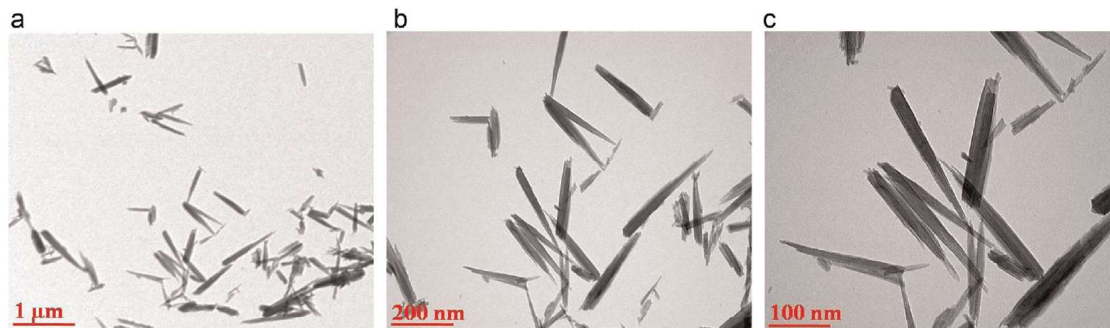
Fonte: Adaptada de Orives *et al.* (2020).

3.2.3 Nanobastões magnéticos

Os nanobastões magnéticos (NBs) são nanomateriais que possuem propriedades magnéticas únicas devido à sua alta razão de aspecto e à natureza dos materiais magnéticos. Um conjunto de nanobastões é apresentado na Figura 8 (Salamon *et al.*, 2015).

Esses nanomateriais têm atraído grande interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia devido ao seu potencial em aplicações que vão desde a biomedicina até a eletrônica. Por exemplo, os sensores de nanobastões de magnetita (Fe_3O_4), compostos por metais de valência Fe(II) e Fe(III), têm recebido considerável interesse devido às suas propriedades únicas, como alta área de superfície específica, disponibilidade, possibilidade de manipulação estrutural, propriedades magnéticas e biocompatibilidade, entre outras (Comba *et al.*, 2012), que podem progressivamente melhorar a sensibilidade e seletividade em relação à detecção de dopamina sem alterar a bioatividade das biomoléculas.

Figura 8: Imagens de microscopia eletrônica de nanobastões com escalas de: (a) 1 μm , (b) 200 nm e (c) 100 nm



Fonte: Salamon *et al.* (2015).

Os NBs exibem uma combinação de propriedades físicas e químicas que os tornam extremamente versáteis. As anisotropias magnetocristalina e de forma são determinantes na modulação de suas propriedades magnéticas, como a coercividade e a remanência. Essas propriedades são dependentes do material constitutivo dos nanobastões, que pode incluir óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), cobalto (Co), níquel (Ni) e suas ligas.

A elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos nanobastões resulta em anisotropia de forma, como o resultado a dimensão maior será uma direção de fácil magnetização. Já a magnetização de saturação dos NBs depende do material base e das condições de síntese. Os nanobastões de Fe_3O_4 , por exemplo, apresentam uma magnetização de saturação

relativamente alta, tornando-os úteis para aplicações que requerem forte resposta magnética.

A síntese de nanobastões magnéticos pode ser realizada por diversos métodos, cada um com suas vantagens e desvantagens. Entre os métodos mais citados na literatura estão as sínteses por: refluxo, hidrotermal, solvotermal, coprecipitação e eletrodeposição (Lian *et al.*, 2004; Ahn *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2012; Attallah; Girgis; Abdel-Mottaleb, 2016).

Os NBs possuem uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades, podendo destacar em: Biomedicina (como método de terapias contra o câncer por hipertermia magnética, como agentes de contraste em imagens por ressonância magnética e em sistemas de entrega de fármacos), segurança (sensores magnéticos), eletrônica (indutores e sensores magnéticos) e informática (armazenamento de dados). A contínua investigação desses nanomateriais depende de avanços nos métodos de síntese e na compreensão de possíveis aplicações (Pirota *et al.*, 2004; Salamon *et al.*, 2015; Attallah; Girgis; Abdel-Mottaleb, 2016).

3.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

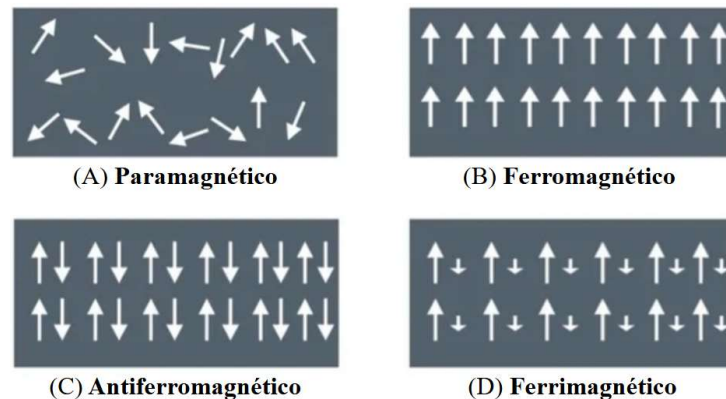
O comportamento magnético dos materiais é caracterizado pelo movimento dos elétrons e pela presença de spins, que são propriedades fundamentais dos constituintes atômicos. O momento magnético de sólidos é resultado da estrutura eletrônica desses materiais. O momento angular orbital descreve o movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo, enquanto o momento de spin refere-se ao momento intrínseco magnético do elétron. O spin pode ter duas orientações possíveis: spin up ($\uparrow$) e spin down ($\downarrow$) (Notaroš, 2011).

3.3.1 Magnetismo em dimensão macroscópica

Os materiais podem ser classificados de acordo com sua resposta à aplicação de um campo magnético externo, dividindo-se em materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (Ferreira; Rangel *et al.*, 2009). A Figura 9 esquematiza quatro tipos de comportamento dos materiais magnéticos: (A) paramagnético, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético, representando os momentos magnéticos por meio de setas. Já o diamagnetismo não está representado, pois sem a presença de campo, ele não possui uma organização magnética (Notaroš, 2011).

Os materiais ferromagnéticos, quando submetidos a um campo magnético externo, os dipolos magnéticos tendem a se alinhar na mesma direção do campo aplicado, resultando em

Figura 9: Comportamento magnético de materiais: (A) paramagnético, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético

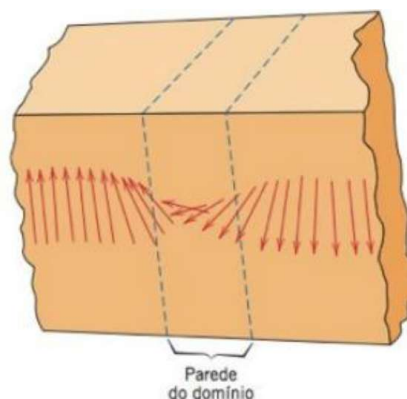


Fonte: Adaptada de Notaroš (2011).

valores positivos significativos de suscetibilidade magnética. Outro aspecto relevante desses materiais é a presença de domínios magnéticos, que são pequenas regiões com orientação magnética bem definida, mas o conjunto de domínios magnéticos possui uma distribuição aleatória quando comparados entre si.

Existem materiais que possuem apenas um domínio magnético (monodomínios) e outros que possuem vários domínios (multidomínios), sendo as regiões entre os domínios denominadas paredes de domínio. A Figura 10 ilustra um formato de uma parede de domínio entre dois domínios magnéticos distintos (um norte e outro sul) (Ferreira; Rangel, 2009).

Figura 10: Representação de uma parede de domínio



Fonte: Callister e Rethiwish (2012).

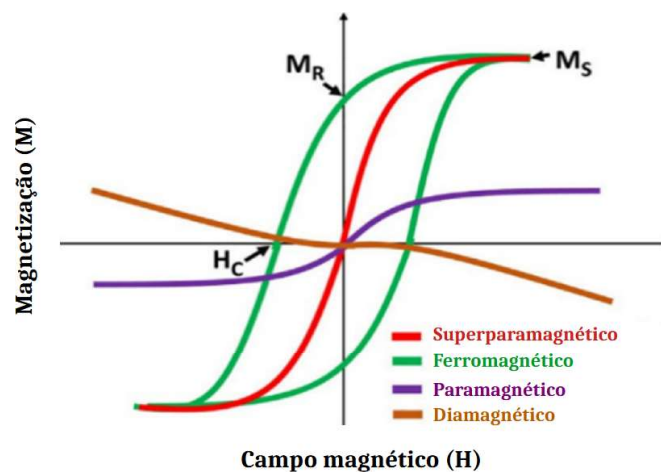
Nos materiais macroscópicos com múltiplos domínios, inicialmente, os momentos magnéticos desses domínios estão orientados aleatoriamente. À medida que um campo magnético externo é aplicado, um número crescente de domínios começa a se alinhar na direção do campo, em comparação com os que permanecem desalinhados. Esse processo continua à me-

dida que a intensidade do campo aumenta, até que a amostra se torne um único domínio, alinhado completamente com o campo aplicado, alcançando a magnetização de saturação (M_S) (Callister; Rethiwish, 2012).

Quando o campo magnético externo é reduzido, a magnetização também diminui. O material exibe histerese quando a curva de desmagnetização não segue a curva de magnetização inicial. Ao diminuir o campo desde o valor de magnetização de saturação, identifica-se a magnetização remanescente (M_R) para um campo externo nulo. Ao aplicar o campo no sentido oposto, a magnetização reduz-se a zero, o que é conhecido como campo coercitivo (H_C), representando o campo necessário para anular a magnetização. Variando novamente a intensidade do campo até atingir a região de saturação, a curva é obtida ao repetir o ciclo no sentido inverso, denominado ciclo de histerese (Wee *et al.*, 2022).

As propriedades magnéticas dos materiais são caracterizadas por meio da curva de histerese, como caracterizadas na Figura 11.

Figura 11: Representação de curva de histerese para materiais magnéticos distintos



Fonte: Adaptada de Wee *et al.* (2022).

3.3.2 Magnetismo em nanopartículas

Os materiais nanomagnéticos exibem propriedades magnéticas específicas para sua escala, como superparamagnetismo, em comparação com materiais magnéticos em escala macroscópica. Isto ocorre, pois o tamanho favorece a formação de apenas um domínio magnético, uma vez que a energia necessária para formar paredes de domínio torna-se maior do que a redução da energia magnetostática. A M_S é alcançada com campos de menor intensidade do que em

materiais análogos em escala macroscópica (Ferreira; Rangel, 2009; Coey *et al.*, 2009).

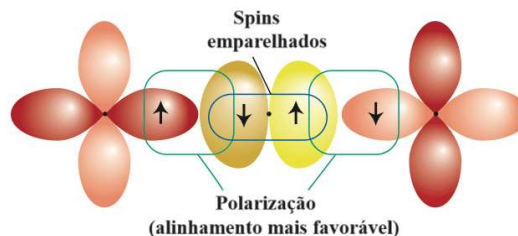
O entendimento das propriedades magnéticas de um material é influenciado pelas interações entre os orbitais eletrônicos e pela geometria adotada nas ligações, sendo essas influenciadas pela estrutura cristalina formada, uma vez que existem interações entre os spins eletrônicos dos cátions. No caso das magnetitas, essas interações são conhecidas como interações de supertroca. A estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição é ilustrada na Figura 12, enquanto a Figura 13 apresenta um modelo da interação de supertroca, na qual os elétrons de dois cátions interagem por meio de ligações covalentes com os elétrons do ânion intermediário (O'Handley, 2000; Shackelford, 2008).

Figura 12: Estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição

N°Atômico	Elemento	Estrutura eletrônica do orbital 3d	Momento (m_B)
21	Sc		1
22	Ti		2
23	V		3
24	Cr		5
25	Mn		5
26	Fe		4
27	Co		3
28	Ni		2
29	Cu		0

Fonte: O'Handley (2000).

Figura 13: Representação da interação de supertroca

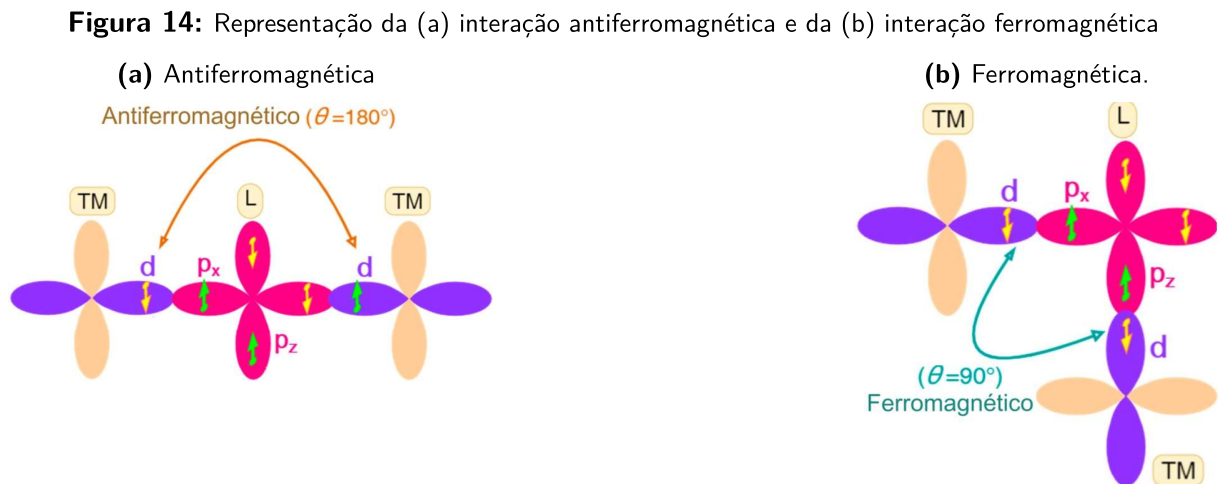


Fonte: Adaptada de Notaros (2011).

As interações de supertroca dependem de diversos fatores, incluindo o grau de ocupação dos orbitais d e os ângulos de ligação entre esses orbitais, conforme mostrado nas Figuras 13 e

14. Devido a esses fatores, a interação pode ser do tipo antiferromagnética ou ferromagnética.

No caso da interação antiferromagnética, os spins dos orbitais d envolvidos estão alinhados antiparalelamente, enquanto na interação ferromagnética, os spins estão alinhados paralelamente. Ambos os tipos de interação são ilustrados na Figura 14.



Fonte: Adaptada de Notaroš (2011).

Na estrutura dos óxidos de ferro, os átomos de ferro organizam seus momentos magnéticos de forma a formar sub-retículos com orientações magnéticas diferentes, a depender de sua organização estrutural de espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio inverso. No caso do espinélio invertido, o arranjo estrutural faz com que o sub-retículo $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ se alinhe antiparalelamente ao sub-retículo $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$. Como ambos os sub-retículos são idênticos e seus momentos magnéticos se cancelam mutuamente, o momento magnético resultante é atribuído apenas ao sub-retículo $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$, que possui um valor de aproximadamente 4 magnetons de Böhr (μB) por fórmula unitária (Deon, 2019).

A magnetização resultante é a diferença entre as magnetizações das duas sub-redes. Materiais que demonstram esse comportamento são denominados ferrimagnéticos. Assim como nos materiais ferromagnéticos, os efeitos ferrimagnéticos desaparecem em temperaturas acima de uma temperatura crítica (Notaroš, 2011).

Embora a magnetita em forma macro e microscópica exiba um caráter ferrimagnético, quando nanométrica (abaixo de 40 nm) ela manifesta o comportamento superparamagnético (Scherer; Neto, 2005; Urquijo *et al.*, 2009). A Tabela 1 destaca informações pertinentes sobre as propriedades magnéticas e cristalinas da magnetita.

O superparamagnetismo refere-se à influência das flutuações térmicas sobre o momento

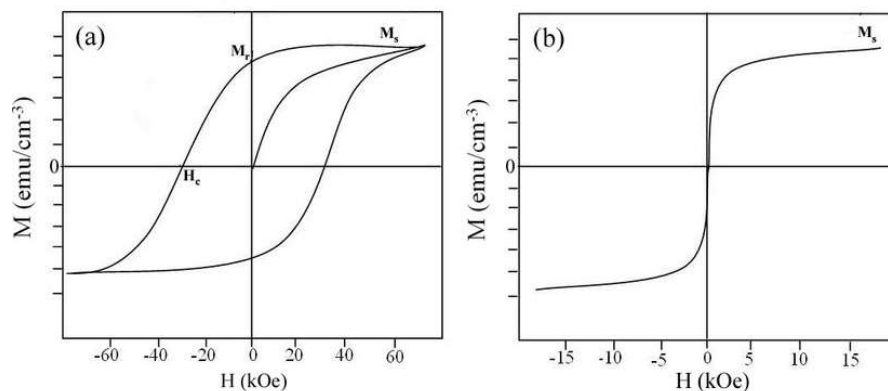
Tabela 1: Propriedades magnéticas da magnetita

Propriedades magnéticas	Valores (unidades)
1 – Parâmetro de rede (a)	8,3930 – 8,3963 Å
2 – Magnetização de saturação (M_S)	92 emu/g
3 – Constantes de anisotropia magnetocristalina (K_1 e K_2)	$K_1 = -1,35 \cdot 10^5$ erg/cm ³ $K_2 = -0,44 \cdot 10^5$ erg/cm ³
4 – Temperatura de Curie (T_C)	847 K

Fonte: Adaptada de Ferreira e Rangel (2009).

magnético de nanopartículas com monodomínios, as quais possuem um diâmetro menor que o chamado diâmetro crítico (D_C). Uma característica distintiva dos materiais superparamagnéticos é a ausência de coercividade na curva de histerese, como ilustrado na Figura 15, uma vez que a desmagnetização não ocorre devido ao campo magnético, mas sim devido à temperatura (Ferreira; Rangel, 2009).

Figura 15: Curvas de histerese magnética de nanopartículas magnéticas com dois perfis diferentes (a) ferrimagnético e (b) superparamagnético



Fonte: Chokprasombat (2011).

Deste modo, quando há a inversão do campo magnético, a magnetização da partícula também se inverte, pois a barreira de energia a ser superada está na mesma ordem de grandeza da energia térmica. Além disso, os materiais superparamagnéticos possuem sua susceptibilidade magnética entre a dos materiais ferromagnéticos e paramagnéticos, e fatores anisotrópicos podem afetar o seu comportamento (Ferreira; Rangel, 2009).

As nanopartículas magnéticas com tamanho D_C consistem em um único domínio de magnetização, possuindo um momento magnético total μ_{mag} dado pela equação 3.3:

$$\mu_{mag} = M_S \cdot V_p, \quad (3.3)$$

onde M_S é a magnetização de saturação, que pode ser diferente do valor em massa, e V_p é o volume do núcleo da partícula (Guimarães, 2009).

Devido a uma anisotropia magnética efetiva K , os momentos magnéticos possuem orientações preferenciais, chamadas de eixos fáceis, que representam mínimos locais de energia. Por ativação térmica ou por interação com um campo magnético externo, o momento magnético pode superar a barreira de energia $E_A = KV_p$ e alterar sua orientação dentro da partícula (Guimarães, 2009). O tempo correspondente é o tempo de relaxação de Néel, pela Eq. 3.4:

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV_p}{k_B T}\right), \quad (3.4)$$

onde k_B é a const. de Boltzmann, T é a temperatura e τ_N é um valor entre 10^{-9} e 10^{-11} s.

As NPMs apresentam arranjos de spin que podem ser de domínio único, estado de vórtice ou multidomínio, com seu comportamento magnético dependendo da configuração dos spins. A teoria de Stoner-Wohlfarth descreve as propriedades magnéticas de partículas magnéticas elipsoidais, incluindo as condições para a reversão homogênea de sua magnetização sob um campo magnético aplicado. Os diâmetros críticos para essas configurações podem ser derivados de forma aproximada. Nanopartículas na faixa menor de diâmetros não se comportam como ímãs estáveis, exibindo o fenômeno de superparamagnetismo (Guimarães, 2009).

3.4 MANUFATURA ADITIVA

As Tecnologias de Manufatura Aditiva (MA) são métodos de impressão tridimensional que operam mediante a deposição progressiva de material, geralmente por camadas sucessivas (*Layer-by-Layer* ou LbL). Inicialmente concebidas para prototipagem rápida, essas tecnologias evoluíram para a produção eficiente de produtos finais personalizados, destacando-se na Indústria 4.0.

Os procedimentos de MA são categorizados com base no tipo de material utilizado na produção das peças, na fonte de energia empregada para a transformação do material, ou ainda na metodologia de construção do perfil de cada camada. Considerando a classificação conforme o material utilizado, podemos identificar tecnologias fundamentadas em polímeros líquidos (resinas), material fundido (filamentos), pó (partículas discretas) ou sólidos laminados (Cunico, 2013). Quanto à classificação da MA de acordo com a forma ou estado inicial da matéria-prima, Angonese (2021) traz o esquema mostrado na Tabela 1.

Quadro 1: Classificação de Manufatura Aditiva segundo o forma da matéria-prima

Tipo de material	Técnica de impressão
Líquido	Estereolitografia
	Impressão por jato de tinta
	Prototipagem por congelamento rápido
	Modelagem multi-jato
Pó	Sinterização seletiva a laser
	Sinterização direta de metais por laser
	Fusão por feixe de elétrons
	Modelagem por laser de engenharia
Pasta	Modelação por extrusão de plástico
	Fabricação de extrusão por congelamento
Sólido	Robocasting
	Manufatura de objeto de lâminas

Fonte: Angonese (2021).

Um dos métodos convencionais de impressão 3D envolve a extrusão de material, onde um polímero na forma de filamento (FDM) é aquecido e extrudado por um bocal para depositar camadas sobrepostas em uma plataforma, resultando na fabricação do produto desejado (Huang *et al.*, 2020).

As tecnologias fundamentadas em polímeros líquidos compartilham a característica comum do emprego de materiais fotopolimerizáveis, predominantemente acrilatos e epóxis. Entre as técnicas mais reconhecidas nesta categoria destacam-se a fotopolimerização por impressão a jato de tinta (IJP), a estereolitografia (SLA) e estereolitografia por projeção de máscara digital (MSLA ou LCD-MSLA) (Cunico *et al.*, 2013).

A estereolitografia (SLA), desenvolvida por Charles W. Hull em 1984 e posteriormente comercializada em 1988, é uma das técnicas mais proeminentes de manufatura aditiva. Ela se baseia na polimerização de uma resina fotossensível por meio de uma fonte de radiação ultravioleta, permitindo a criação de objetos 3D complexos. No processo de SLA, um laser de varredura é utilizado para solidificar a resina camada por camada, ponto a ponto, conforme o feixe do laser é focalizado e movido no plano da impressão (Loiola *et al.*, 2018; Angonese, 2021). A técnica MSLA será destacada na próxima subseção, pois esta foi empregada na pesquisa.

3.4.1 Impressoras 3D por estereolitografia por máscara digital (MSLA)

Conforme apresentado por Prinz *et al.* (1997), a técnica de estereolitografia por máscara digital de projeção (MSLA) foi desenvolvida em paralelo à tecnologia SLA, contudo, a sua comercialização ocorreu posteriormente (1988 para a SLA e 1991 para a MSLA).

No funcionamento, a MSLA se destaca das demais técnicas (SLA e FDM) em relação à sua velocidade, uma vez que a camada é gerada em um único passo por uma tela de cristal líquido (LCD), que atua como máscara digital. Por esse motivo, muitas vezes é denominada LCD-MSLA. A máscara digital filtra a radiação de LEDs para a polimerização na região definida pelo fatiamento de um arquivo que descreve a superfície da peça a ser impressa.

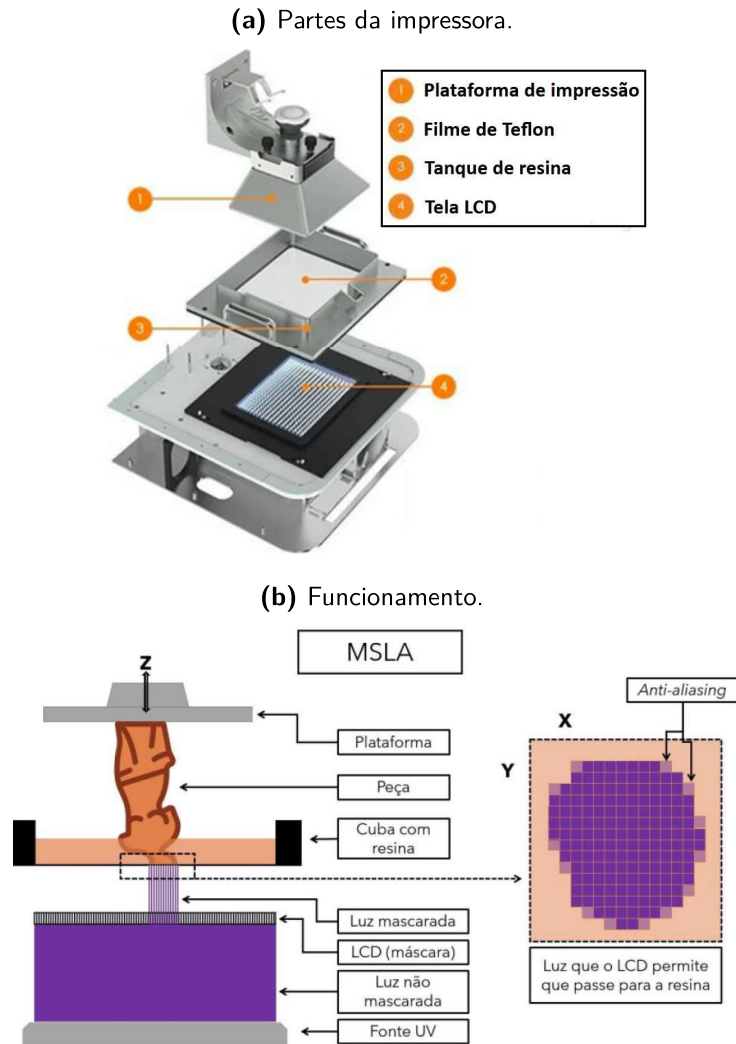
Esta superfície, na forma de uma malha de triângulos, compõe um arquivo *Surface Tessellation Language* (STL) da peça, e quando fatiado, permite a impressão simultânea de toda a camada a ser superposta pela seguinte, o que reduz o tempo de impressão de uma peça quando comparada às outras tecnologias (Gibson; Rosen; Stucker, 2010).

O processo de impressão em uma impressora MSLA é camada por camada (LbL), onde a radiação produzida por LEDs passa através da máscara digital gerada pela tela de LCD sobre um recipiente (tanque de resina) contendo resina fotopolimerizável, com a altura da primeira camada limitada pela distância da plataforma de impressão em relação ao filme de teflon transparente (FEP), que constitui o fundo do tanque de resina posicionado sobre a tela de LCD. A máscara digital permite apenas a emissão de radiação eletromagnética, em pontos pré-programados, e, por consequência, a polimerização ocorre no formato da camada projetada de uma só vez (Prinz *et al.*, 1997; Wang, 2005).

Após a formação de uma camada, a plataforma é elevada na direção vertical a um passo micrométrico que define a resolução da peça no eixo z, por uma medida constante equivalente à altura de uma camada (10 μm , no estado da arte). O processo de cura pode ser repetido várias vezes até que o modelo 3D esteja concluído. A altura de uma camada pode variar nominalmente de 10 a 200 μm , sendo tipicamente de 50 μm . A Figura 16 apresenta as partes elementares - (1) plataforma, (2) FEP, (3) VAT e (4) tela de LCD - que compõem uma impressora MSLA e o funcionamento da mesma (Fig. 16b) (Phrozen, 2021; Navarrete-Segado *et al.*, 2022).

Algumas vantagens da técnica MSLA incluem seu baixo custo em comparação com outras tecnologias e sua boa resolução. A velocidade de impressão de uma impressora MSLA padrão varia de 20 mm/h a 80 mm/h, dependendo se a impressora utiliza tela LCD RGB ou mono-

Figura 16: (a) Os componentes e (b) a representação do funcionamento de uma impressora 3D por estereolitografia com máscara digital (MSLA)



Fonte: Adaptada de Navarrete-Segado *et al.* (2022).

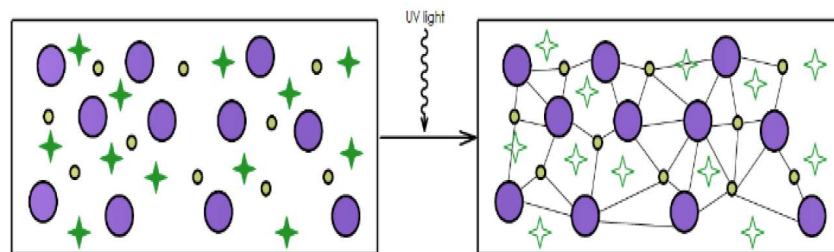
cromática. O LCD monocromático reduz a atenuação da fonte de radiação, aumentando a velocidade de impressão para mais de 80 mm/h e estendendo o tempo de vida útil das telas para mais de 2 mil horas de uso.

Há uma variedade considerável de fotopolímeros disponíveis para impressoras estereolitográficas, incluindo materiais rígidos, flexíveis, opacos e transparentes. Comparada a outros processos de manufatura aditiva, a MSLA oferece boa precisão e acurácia. Resinas fotocuráveis devem ter uma transparência óptica mínima, para o comprimento de onda dos LEDs de fotopolimerização (tipicamente 405 nm) para permitir a cura na espessura da camada utilizada e garantir a adequada adesão entre as camadas (Argôlo *et al.*, 2019).

3.4.2 Resinas Fotopolimerizáveis

Pagac *et al.* (2021) descreve o processo de fotopolimerização, no qual um fotopolímero, que é uma resina curável à luz, é armazenado em uma cuba e tratado com luz visível (em geral violeta) ou ultravioleta (UV). Ou seja, a exposição desse material à luz desencadeia a reação de polimerização, que então forma cadeias de polímeros ou bainha de ligação cruzada, resultando em uma resina sólida. Um exemplo desse processo é ilustrado na Figura 17, onde três elementos da composição do fotopolímero são monômeros, oligômeros e fotoiniciadores.

Figura 17: Fotopolímero líquido (à esquerda), polimerização induzida pela luz (círculo pequeno - monômero, círculo grande - oligômero, estrela - fotoiniciador)



Fonte: Pagac *et al.* (2021).

O processo de polimerização em resinas fotopolimerizáveis é desencadeado pela exposição à luz de cura, durante a qual os fotoiniciadores liberam espécies reativas, como radicais livres ou cátions. Essas espécies atuam como catalisadores para formar cadeias entre monômeros e oligômeros, constituindo a célula unitária da polimerização. A reação químico-térmica resultante na formação da cadeia é irreversível, tornando os protótipos imutáveis para a forma sólida subsequente (Pagac *et al.*, 2021; Penz, 2021).

Os acrilatos, frequentemente, passam por polimerização por radical livre, caracterizando-se por monômeros de alta taxa de polimerização e fabricação relativamente simples. No entanto, esses monômeros são suscetíveis à inibição por oxigênio, apresentam altas taxas de contração volumétrica e têm pouco controle sobre a distribuição do peso molecular do polímero final. Por outro lado, os monômeros de reação catiônica, como os epóxis, possuem vantagens praticamente opostas aos radicais livres, sendo insensíveis à inibição por oxigênio, exibindo boa resposta mecânica e térmica, além de baixa contração volumétrica. No entanto, os epóxis também mostram uma velocidade de reação lenta das espécies ativas, e sua capacidade de fabricação por manufatura aditiva é inferior à dos acrilatos (Penz, 2021).

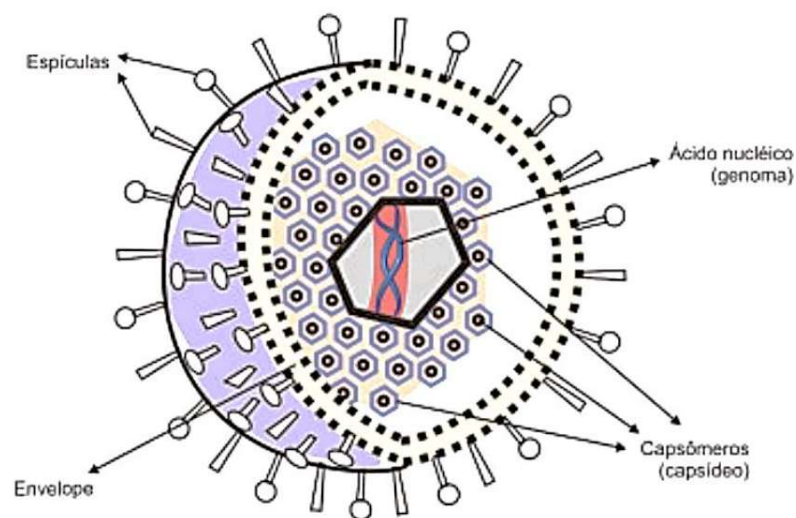
Uma resina fotopolimerizável, ou ativada por luz, é composta por um polímero com alta reatividade que se liga transversalmente quando exposto à luz. As propriedades do material, como flexibilidade, rugosidade superficial e adesão celular, são determinadas pelos oligômeros funcionalizados presentes na composição fotocurável (Guerra *et al.*, 2019).

Na impressão 3D, as resinas podem ser baseadas tanto em acrilatos quanto em epóxis, e também podem conter outros agentes com funções diversas, como agentes opacificantes. Estes últimos têm como objetivo evitar a propagação da luz para partes indesejadas da peça, contribuindo para melhorar a qualidade das impressões (Penz *et al.*, 2022).

3.5 MICRORGANISMOS: VÍRUS E BACTÉRIAS

Os vírus, foco do presente trabalho, são seres acelulares compostos tipicamente por um núcleo que abriga o genoma, composto de ácido nucleico de RNA ou DNA, envolto por uma capa proteica chamada capsídeo, formando juntos o nucleocapsídeo. Alguns vírus também possuem um envelope lipídico, derivado da membrana da célula hospedeira, que contém proteínas virais. A estrutura convencional dos vírus é ilustrada na Figura 18 (Golan; *et al.*, 2009).

Figura 18: Representação da estrutura viral



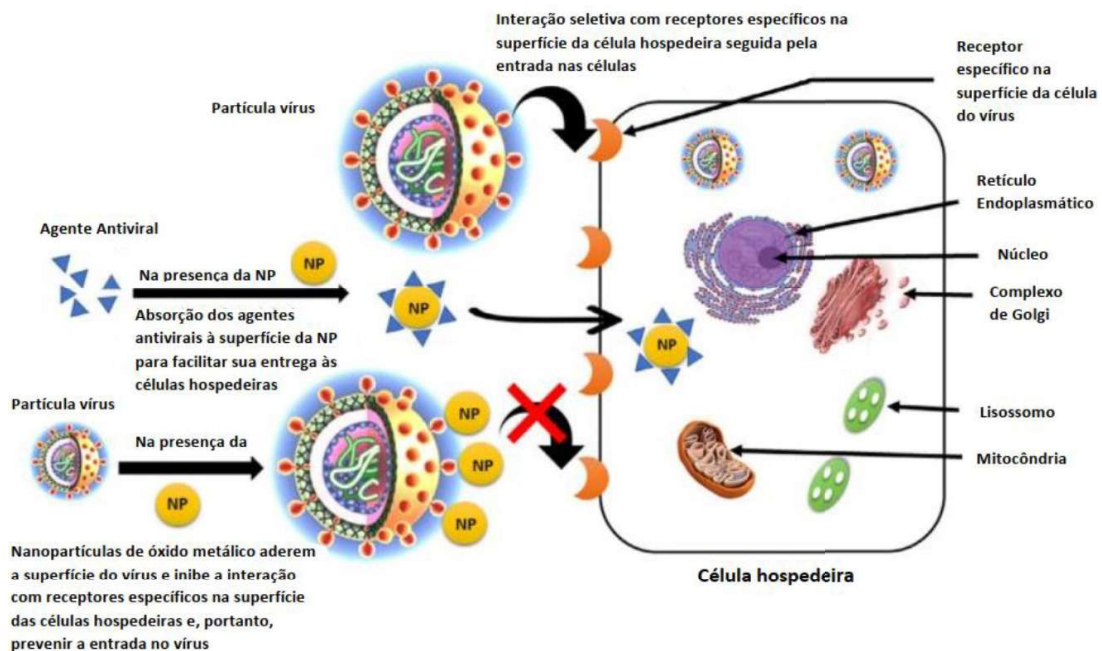
Fonte: Molinaro *et al.* (2009).

A classificação dos vírus segue uma taxonomia específica, podendo ser categorizados de acordo com o tipo de ácido nucleico, estrutura do capsídeo, presença ou ausência de envelope, tamanho e sensibilidade a substâncias químicas. Quanto à estrutura do capsídeo, são identificadas simetrias icosaédrica, helicoidal e complexa (Molinaro *et al.*, 2009).

Estudos têm demonstrado que a nanotecnologia desempenha um papel crucial na inibição de diversos vírus, por meio da atuação de diferentes nanomateriais como nanopartículas metálicas, de óxidos metálicos, nanoestruturas de carbono e nanopartículas de sílica. Essa ação antiviral resulta em danos às membranas protetoras dos vírus, geralmente causados pela geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), interações eletrostáticas ou genotoxicidade.

As nanopartículas de óxidos metálicos também atuam como agentes antivirais ao se ligarem à superfície do vírus, interferindo nas interações entre os sítios de ligação na superfície externa do vírus e receptores específicos na superfície da célula hospedeira, o que inibe a entrada do vírus na célula. Esse processo é ilustrado na Figura 19 (Chaudhary *et al.*, 2021).

Figura 19: Esquema mostrando a ação das NPs nos vírus



Fonte: Abo-zeid e Williams (2020).

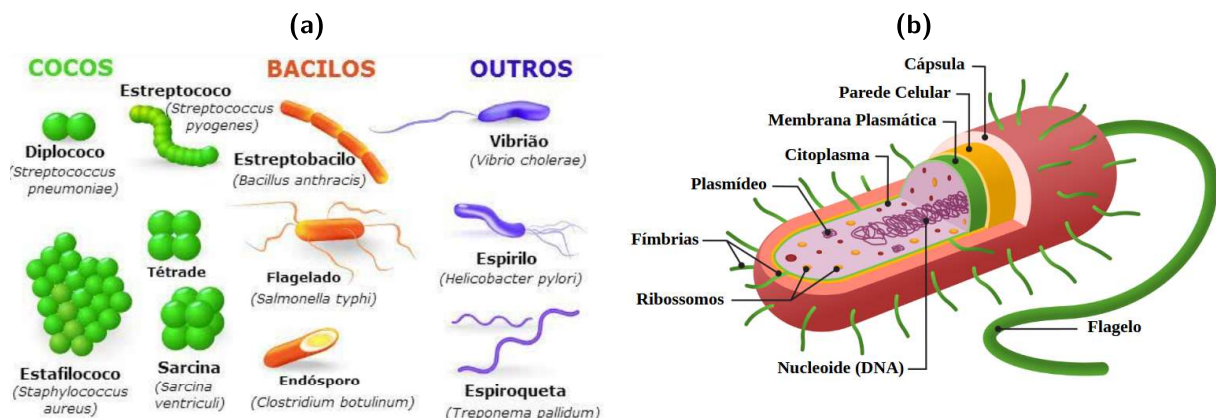
Entre as potenciais aplicações de nanopartículas à base de óxidos metálicos, destaca-se o uso da magnetita (Fe_3O_4), que tem se mostrado eficaz como agente antiviral em diversas superfícies, incluindo tecidos (Abo-Zeid; Williams *et al.*, 2020).

Pesquisas indicam que a magnetita estabelece uma interação eficiente com o vírus SARS-CoV-2, o agente causador da COVID-19, ao formar um complexo estável com o domínio de ligação do receptor da proteína spike do vírus (S1-RBD). Essas interações são suscetíveis a causar alterações conformacionais em proteínas estruturais virais, resultando na subsequente inativação do vírus (Abo-Zeid; Williams *et al.*, 2020).

Apesar dos mecanismos completamente diferentes diante de bactérias, nanopartículas como os óxidos metálicos possuem atuação eficaz como agente antibacteriano, incluindo o combate a superbactérias, também podendo ser amplamente usadas como agente terapêutico. Como o estudo de Marques *et al.* (2024), que utilizou NPs de óxidos metálicos para inativar bactérias, sendo uma via por liberação de íons ou por contato direto com as NPs ou ainda por interação eletrostática.

A figura 20 mostra alguns tipos de bactérias em 20a) e em 20b) está uma *Escherichia coli* (*E. coli*) com suas partes listadas. Algumas espécies apresentam paredes celulares compostas de peptidoglicano, uma característica distintiva que permite classificá-las em Gram-positivas ou Gram-negativas. Além disso, as bactérias podem ser autossuficientes, obtendo energia e nutrientes de fontes externas, contribuindo para processos essenciais, como a digestão em humanos (Black; Black, 2021).

Figura 20: (a) Bactérias com diferentes formatos e (b) as partes específicas de uma bactéria



Fonte: Adaptado de Teixeira (2020) e Black e Black (2021).

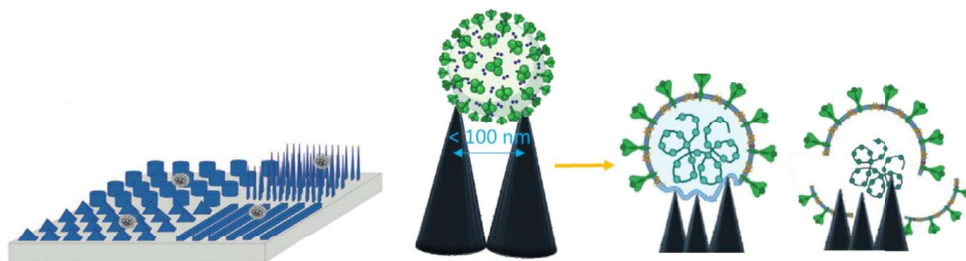
Ao contrário dos vírus, em que o material genético é protegido pelo capsídeo proteico, bactérias possuem parede celular e são muito maiores, tipicamente de 1000 nm a 2000 nm para a *E. coli*, enquanto que os vírus variam entre 5 nm a 150 nm, tipicamente em torno de 100 nm para o SARS-CoV-2. No combate às bactérias, faz-se necessário inibir a formação de colônias, e as estratégias de combate são bem diferentes às utilizadas no combate aos vírus, foco do presente trabalho, muito menores e com estrutura totalmente diferente.

3.6 INSPIRAÇÃO PARA MONTAGEM DE UMA NANOTEXTURA

Nanotexturas são estruturas padronizadas com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, sendo aplicadas a superfícies para modificar suas propriedades de interação com o meio, físicas, químicas ou biológicas. Essas nanoestruturas são projetadas para conferir características específicas, como no caso da hidrofobicidade (repelência à água) ou ainda na melhoria na refletividade óptica (Rahman *et al.*, 2015; Sim; Wong, 2021). Mouritz *et al.* (2021) e Chopra *et al.* (2024) citam modelos comumente empregados de superfícies nanotexturizadas e suas possíveis aplicações.

A proposta inicial do presente projeto foi criar uma superfície com nanoespículas com comprimento de 1,5 até 3,0 vezes o diâmetro médio de um vírus de 100 nm, além disso, a espessura das espículas precisava ser menor que 50 nm, sobre superfície feita de polímero proveniente de uma resina fotopolimerizável comercial, usada em impressões 3D do tipo MSLA. Para efetuar tais nanoespículas, pensou-se em duas opções: o próprio nanocompósito criar essas espículas com aplicação direta de campo magnético, ou como alternativa, usar nanopartículas magnéticas recobertas com sílica mesoporosa em formato estrelado (sendo as espículas formadas de SiO_2). Essa alteração de propriedades de uma superfície com uso de nanoestruturas é conhecida como nanotexturização, como mostrado na Figura 21 como base da proposta, e Figura 22 como exemplos genéricos de nanotexturização visando ação bactericida em implantes dentários.

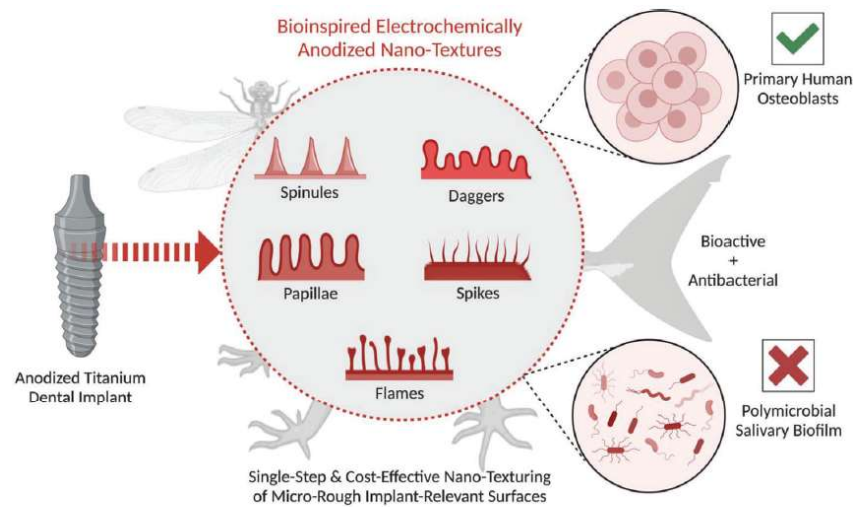
Figura 21: Modificação da superfície por meio de nanotexturas que podem fornecer forças mecânicas para ruptura de capsídeos de vírus resultando no extravasamento de material genético, com vistas à inativação



Fonte: Mouritz *et al.* (2021).

Durante a pesquisa, uma nova alternativa foi elaborada: o uso de nanobastões de magnetita para fazer o papel das nanoespículas. A inspiração do design surgiu com a observação da obra de arte *Beam Drop Inhotim* de Chris Burden (1946–2015). Chris Burden é um renomado artista americano conhecido por suas performances pioneiras, esculturas e instalações, que

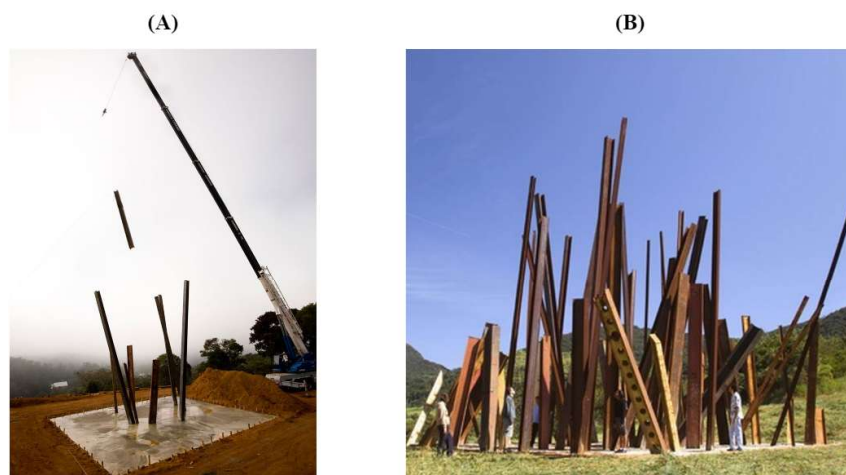
Figura 22: Implantes nanotexturizados bioativos e bactericidas. Representação esquemática de implantes dentários de titânio anodizado eletroquimicamente com nanotexturas personalizadas com bioatividade e eficácia antibacteriana superiores



Fonte: Chopra *et al.* (2024).

concebeu e construiu a obra em 2008. A escultura faz parte do acervo do instituto Inhotim na cidade de Brumadinho-MG, Brasil (Pelaes; Masini, 2020). A figura 23 apresenta duas imagens da obra Beam Drop Inhotim: a primeira 23(A) captura o dia de sua montagem, enquanto a segunda 23(B) retrata seu estado atual.

Figura 23: Fotos da obra de arte Beam Drop Inhotim planejada e assinada por Chris Burden (2008). (A) Vista isométrica durante a montagem da obra de arte e (B) Vista frontal da obra de arte concluída com pessoas próximas às vigas de aço



Fonte: Pelaes e Massini (2020).

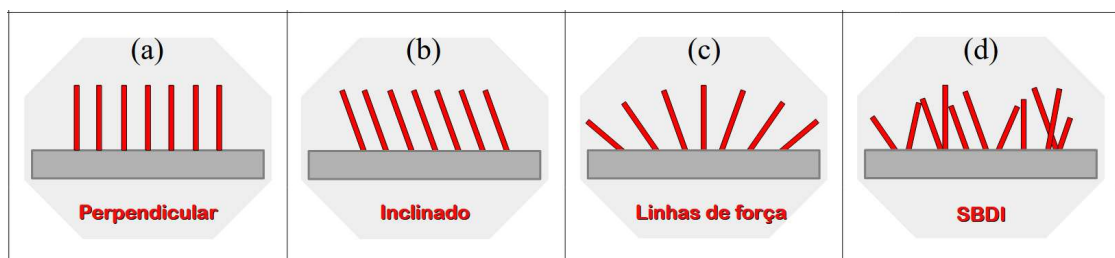
O artista, em colaboração com uma equipe de contratados, utilizou uma grua para elevar e soltar 71 vigas de aço envelhecidas de uma altura de 45 metros em um poço de cimento recém-derramado situado no topo de uma colina. Esse processo resultou em um arranjo intenci-

onalmente quase caótico das vigas, exibindo uma tendência ao alinhamento vertical. As vigas, embutidas no cimento em diversas posições e ângulos, criam uma composição visualmente impactante e provocadora (Pelaes; Masini, 2020).

No presente projeto, este arranjo inspirou uma distribuição com esta tendência, utilizando-se aqui nanobastões magnéticos fazendo o papel das vigas, enquanto a base polimérica do nanocompósito faz o papel do cimento, resultando numa textura funcional arte-inspirada. Em razão disto, em artigo científico publicado no âmbito da tese (Apêndice A) foi proposto nomear o perfil da nanotextura produzida de "Superfícies Beam Drop Inhotim (SBDI ou *BDIS* - *Beam Drop Inhotim Surfaces*)".

A proposta de arranjo BDIS é inovadora, pois integra a aplicação de um campo magnético durante a impressão 3D e a montagem de um modelo de superfície nanostruturada em um padrão parcialmente vertical. Em oposição às demais nanotexturas, quando comparados os tratamentos de superfície com plasma ou laser usados em outros estudos (Mouritz *et al.*, 2021; Chopra *et al.*, 2024). Por fim, a Figura 24 mostra o arranjo BDIS em comparação com outros possíveis arranjos de nanotexturas.

Figura 24: Representação gráfica de quatro possíveis configurações de arranjo da organização de nanobastões (retângulos vermelhos) na superfície de um nanocompósito (base cinza). Essas configurações incluem: (a) perpendicular, (b) inclinada, (c) linhas de força e (d) arranjo proposto de SBDI (ou *Beam Drop*)

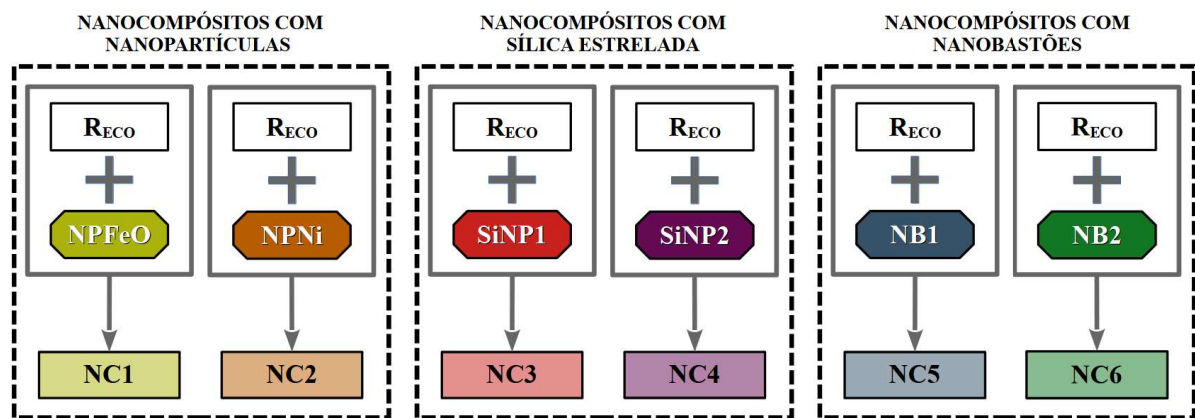


Fonte: o autor (2025).

4 METODOLOGIA

Para facilitar a compreensão das metodologias adotadas no trabalho, a Figura 25 traz inicialmente um esquema dos processos utilizados que resultaram na preparação de três modelos de nanocompósitos, divididos cada um em duas versões, com nanoestruturas e resinas listadas no Quadro 2. As nomenclaturas adotadas e apresentadas no quadro serão utilizadas ao longo de todo o texto.

Figura 25: Esquema do processo de preparação e impressão do nanocompósito



Fonte: o autor (2025).

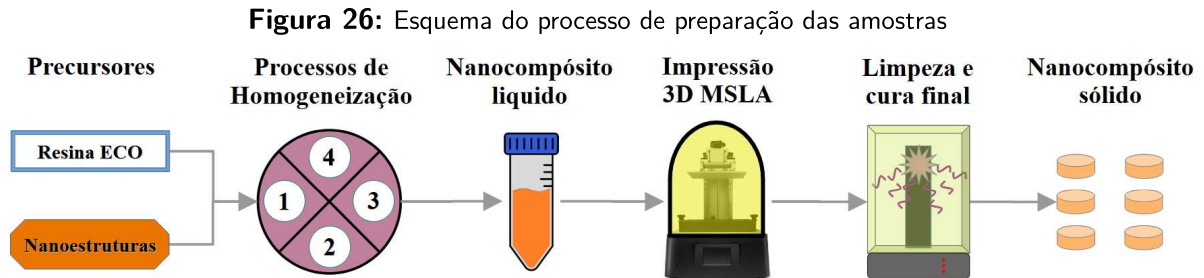
Quadro 2: Lista de nanoestruturas e resina, com acrônimos utilizados ao longo do texto e as origens

Nomenclatura	Descrição completa	Origem
NPFEO	Nanopartículas de magnetita	Ferrofluido EFH-1 Magmatec
NPNi	Nanopartículas de Níquel	Aquisição Alfa-aesar
SiNP1	Sílica estrelada com NPFEO	Síntese (hidrólise TEOS)
SiNP2	Sílica estrelada com NPNi	Síntese (hidrólise TEOS)
NB1	Nanobastões de magnetita	Síntese (Refluxo)
NB2	Nanobastões de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeCO}_3$	Síntese (Hidrotermal)
R_{ECO}	Resina ECO (cor: branca)	Aquisição Anycubic

Fonte: o autor (2025).

O processo de preparação do nanocompósito seguiu as etapas de adição e homogeneização do nanomaterial na resina fotopolimerizável (R_{ECO}) e, seguida do processo de homogeneização. Com isso, o nanocompósito magnético e fotopolimerizável está pronto em estado líquido. O nanocompósito pode ser então armazenado (protegido da luz) ou seguir para o processo de impressão, que é finalizado com a limpeza das peças impressas com álcool isopropílico e a cura

final com radiação UV, completando a solidificação do nanocompósito. Todo esse conjunto de ações está ilustrado na figura 26.



Fonte: o autor (2025).

Algumas nanoestruturas magnéticas (NMs) utilizadas neste estudo foram adquiridas comercialmente ou modificadas a partir de produtos comerciais, e outras foram sintetizadas no laboratório.

No primeiro grupo são as nanopartículas de magnetita (NPFeO) extraídas de ferrofluido (EFH-1) ou compradas já como nanopartículas puras como no caso das de níquel (NPNi). O ferrofluido foi adquirido da empresa Magmatec, a qual comercializa os fluidos magnéticos produzidos pela Ferrotec. Os dados técnicos referentes ao EFH-1 estão disponíveis no ANEXO A. As nanopartículas de níquel foram obtidas da empresa Alfa Aesar e os detalhes adicionais sobre elas estão contidos no ANEXO B.

Já as nanopartículas de sílica mesoporosa estrelada (SiNP1 e SiNP2) e os nanobastões foram produzidos no laboratório LandFoton F. Auzel (DQF/UFPE), onde a tese foi desenvolvida, seguindo os procedimentos descritos nas próximas subseções. Alguns dos precursores utilizados foram adquiridos para o projeto, enquanto que outros, já faziam parte da lista de reagentes no LandFonton.

A seguir serão detalhados os métodos para obtenção e síntese dos nanomateriais (NPFeO, SiNPs e NBs), bem como os quatro processos de homogeneização utilizados, a técnica de impressão 3D MSLA com as adaptações para aplicação de campo magnético *in loco* e as caracterizações às quais os nanocompósitos foram submetidos.

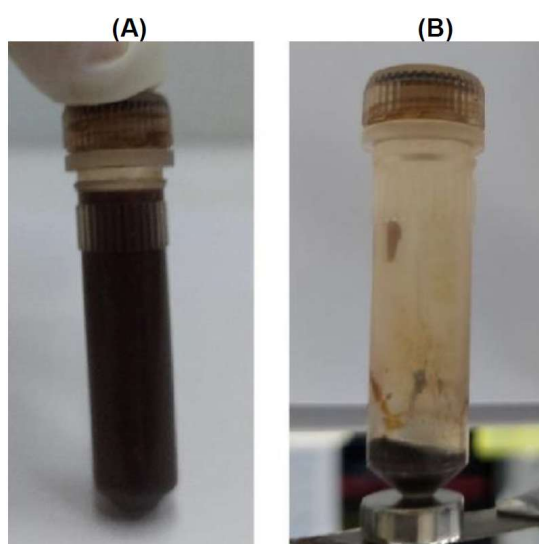
4.1 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Para utilizar as nanopartículas de magnetita obtidas a partir do ferrofluido, é necessário realizar um processo de diluição do líquido carreador (ICP), à base de hidrocarbonetos. Nesta

abordagem, o ferrofluido EFH-1 é submetido inicialmente a um processo de diluição com álcool isopropílico na proporção de 8 mL para cada 1 mL de EFH-1 (conforme ilustrado na Figura 27). Após a diluição, as partículas são colocadas em estufa a 60 °C por 2 h para secagem.

A Figura 27 demonstra o processo de diluição do ICP, ou óleo do ferrofluido. Na etapa (a), observa-se o início da extração das nanopartículas do ferrofluido pela adição de álcool isopropílico ao ferrofluido. Na etapa (b), as nanopartículas extraídas são visualizadas no fundo do recipiente, sendo a proporção de nanopartículas relativamente pequena em comparação com a quantidade de fluido removido.

Figura 27: Fotos da extração das nanopartículas do ferrofluido: (A) álcool isopropílico e ferrofluido, (B) nanopartículas extraídas



Fonte: o autor (2025).

Por outro lado, as nanopartículas de níquel, neste estudo, são empregadas em sua forma original de fabricação, não requerendo tratamentos adicionais de pré-aplicação.

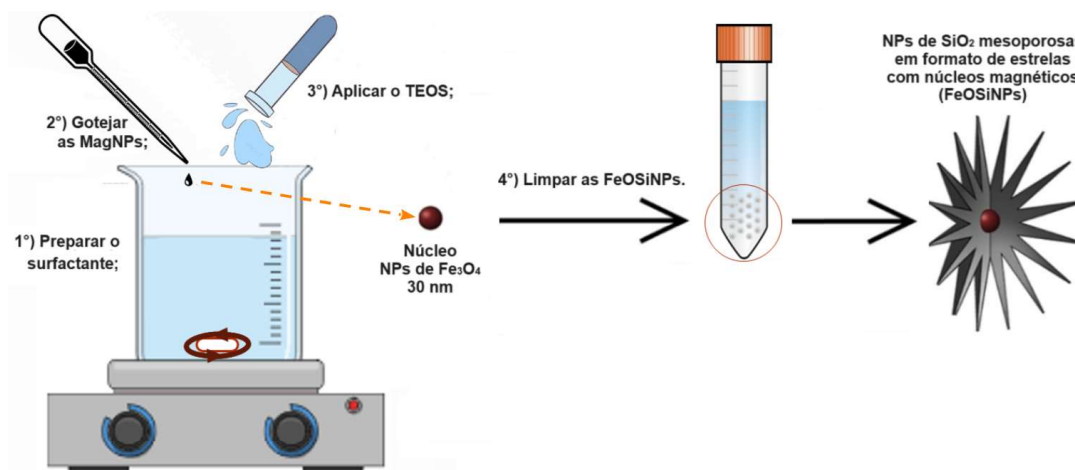
4.2 RECOBRIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS COM SÍLICA

O processo de revestimento das nanopartículas magnéticas foi dividido em três partes distintas, cada uma com componentes e parâmetros específicos, conforme descrito a seguir. A Figura 28 apresenta essas partes do processo de revestimento com sílica.

Na primeira parte, realizou-se a preparação da solução do surfactante p-toluenossulfonato de cetiltrimetilamônio (CTATOS), onde 500 mg de CTATOS foram dissolvidos em um Erlenmeyer contendo 100 mL de água destilada, seguido pela adição de mais 50 mL de água

destilada. Essa solução foi agitada por 60 minutos em uma placa aquecedora ajustada a 80 °C. Posteriormente, adicionou-se 50 mg de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (AHMPD) à solução e agitou-se por mais 15 minutos.

Figura 28: Representação da sequência de passos para a o recobrimento das nanopartículas com sílica



Fonte: o autor (2025).

Na segunda parte, dispersou-se 20 mg das nanopartículas magnéticas em 10 mL de clorofórmio e gotejou-se essa solução dentro da solução da primeira etapa durante 60 minutos, mantendo a temperatura da placa a 65 °C. Após a adição, a agitação foi mantida por mais 30 minutos para permitir a completa evaporação do clorofórmio.

A terceira parte, ou adição do tetraetoxissilano (TEOS), começou com a inclusão de 4 mL de TEOS à solução, mantendo a temperatura da placa a 65 °C e agitando por 20 minutos. Em seguida, a temperatura da placa foi elevada para 80 °C e a solução foi agitada por mais 120 minutos. Após a conclusão das etapas, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e dividida em 2 tubos Falcon.

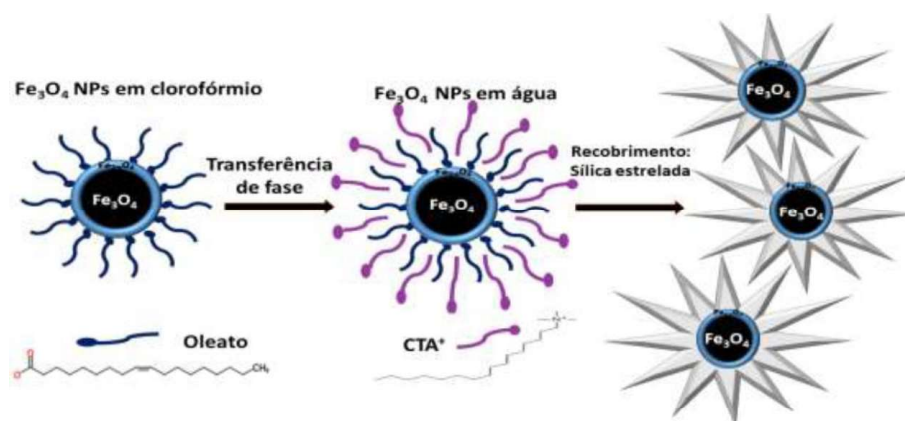
Posteriormente, alíquotas da solução foram separadas de acordo com a necessidade de caracterização ou para serem submetidas a uma nova etapa. Geralmente, essas alíquotas consistiam em porções de 2 mL, contidas em tubos eppendorf, e foram centrifugadas por 10 minutos para separar o líquido do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (SiNP1). Em seguida, realizou-se um procedimento de lavagem por três vezes, alternando entre etanol e água destilada, e a cada troca de líquido, o conteúdo foi centrifugado por mais 10 minutos para separar do precipitado.

Por último, realizou-se um procedimento de limpeza adicional, extraiu-se o surfactante dos poros da casca de sílica adicionando o sólido de oito alíquotas em 50 mL de etanol contendo

100 mg de NH_4Cl . A mistura foi agitada por 60 minutos a 60°C e, ao final do tempo, o material foi centrifugado e o sobrenadante descartado.

Todos esses procedimentos visam obter nanopartículas recobertas de forma monodispersa com uma casca de sílica. A Figura 29 ilustra a formação das nanoestruturas núcleo-casca de nanopartículas magnéticas com cobertura de sílica mesoporosa estrelada (NMs@ SiO_2 ou SiNPs). Após os procedimentos aplicados às nanopartículas, elas podem ser adicionadas às resinas fotopolimerizável e homogeneizadas para posterior impressão.

Figura 29: Esquema da formação do recobrimento de SiO_2 em nanopartículas de Fe_3O_4 , com destaque para as moléculas dos surfactantes (oleato e CTAs)



Fonte: Orives (2018).

4.3 SÍNTESE DOS NANOBASTÕES DE MAGNETITA

Os reagentes químicos utilizados foram Cloreto de Ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), adquiridos da fornecedora Dinâmica, enquanto o álcool etílico foi obtido com a empresa Sigma–Aldrich. Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho foram de grau reagente analítico.

Os nanobastões magnéticos utilizados neste estudo foram sintetizados via rotas hidrotermal e de refluxo, já descritas por Lian *et al.* (2004) e por Attallah, Girgis e Abdel-Mottaleb (2016).

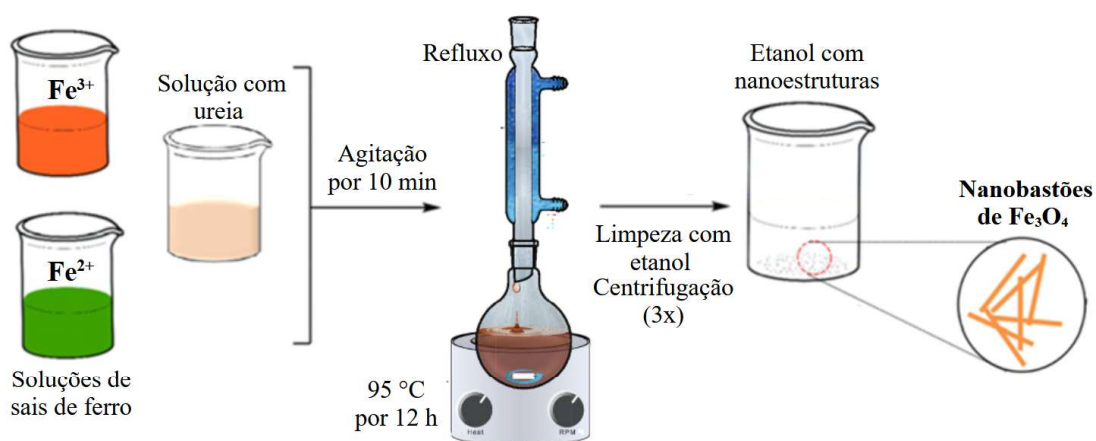
4.3.1 Rota de síntese por refluxo

Para sintetizar os nanobastões de magnetita com tamanho, forma, estrutura cristalina e propriedades magnéticas controladas, utiliza-se um procedimento modificado em relação às

referências (Lian *et al.*, 2004; Attallah; Girgis; Abdel-Mottaleb, 2016). Para sintetizar nanobastões de Fe_3O_4 , homogêneos em tamanho, é indispensável se manter uma razão molar de $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ de 0,5 através do seguinte procedimento: 0,6756 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,3426 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,240 g de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ foram todos dissolvidos em 15 mL de água purificada e desoxigenada com agitação magnética constante por 10 min. Em seguida, os reagentes foram transferidos a um balão com condensador de refluxo, que foi mantido a aproximadamente 95 °C por 12 horas, e resfriado até a temperatura ambiente.

Após 12 horas, o precipitado foi isolado com uso de um campo magnético de ímã (NdFeB) durante o tempo de 30 min, o que indica o ferrimagnetismo do óxido de ferro (Fe_3O_4), enquanto o sobrenadante foi descartado. Para completar a limpeza do conjunto de nanobastões obtidos, 10 mL de álcool etílico foi adicionado no tubo Falcon (15 mL) com o precipitado, após a adição o tubo foi agitado por 5 min em um agitador tipo vórtice. Com os NBs dispersos pelo álcool o tubo foi levado para a centrifugação (a 4000 rpm por 15 min), e já com o precipitado concentrado no fundo do tubo o etanol foi descartado. O procedimento foi repetido por 3 vezes e, em seguida, a amostra foi seca em vácuo à temperatura ambiente por 3 h. A Figura 30 resume todo o processo dessa síntese via refluxo.

Figura 30: Esquema da síntese do nanobastões via rota de refluxo



Fonte: o autor (2025).

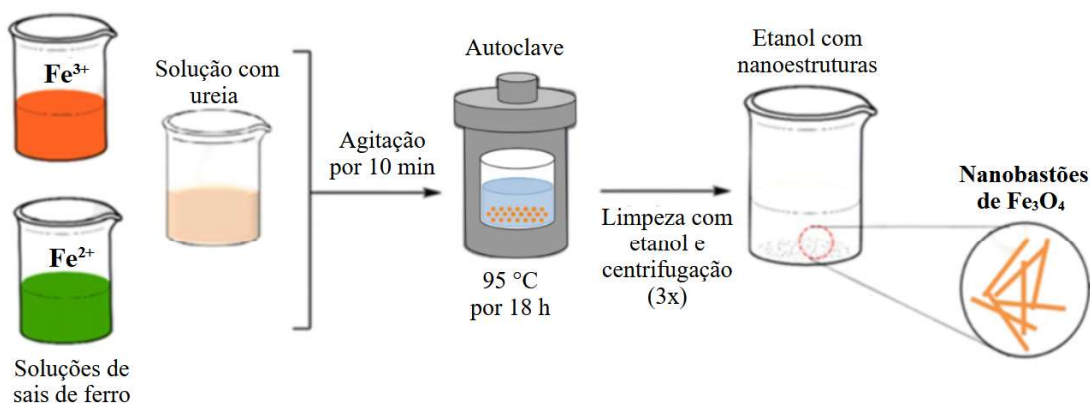
4.3.2 Rota de síntese por hidrotérmica

Uma segunda estratégia para se obter os nanobastões magnéticos de Fe_3O_4 foi adotada com os mesmos reagentes utilizados para preparar a magnetita por refluxo, e o ambiente

da reação foi alterado para condição hidrotérmica: todos os reagentes foram colocados em um copo de teflon de 25 mL de volume, depois dissolvidos em 15 mL de água purificada e desoxigenada com agitação magnética constante por 10 minutos e, em seguida, a solução foi levada a uma autoclave de aço inoxidável mantida em uma estufa a 95 °C por 18 h.

Após este período, a autoclave foi elevada à temperatura ambiente por 2 h, e o conteúdo do copo de teflon foi acondicionado em dois tubos Falcon de 15 mL. Na sequência foram centrifugados a 4000 rpm por 15 min, e os precipitados foram lavados com 10 mL de etanol com auxílio de agitador vórtice (2 min), e recentrifugados nas mesmas condições. Este precipitado foi lavado por 3 vezes, e o material foi seco em vácuo à temperatura ambiente por 3 h. Dessa forma, os nanobastões foram obtidos na forma de pó (cor preta). A Figura 31 resume o processo desta síntese hidrotérmica.

Figura 31: Esquema ilustrando a síntese do nanobastões via rota de hidrotérmica



Fonte: o autor (2025).

4.4 FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Para preparação dos nanocompósitos, uma resina fotopolimerizável de cor branca, à base de óleo de soja, foi adquirida junto à empresa Anycubic (resina ECO White - R_{ECO}).

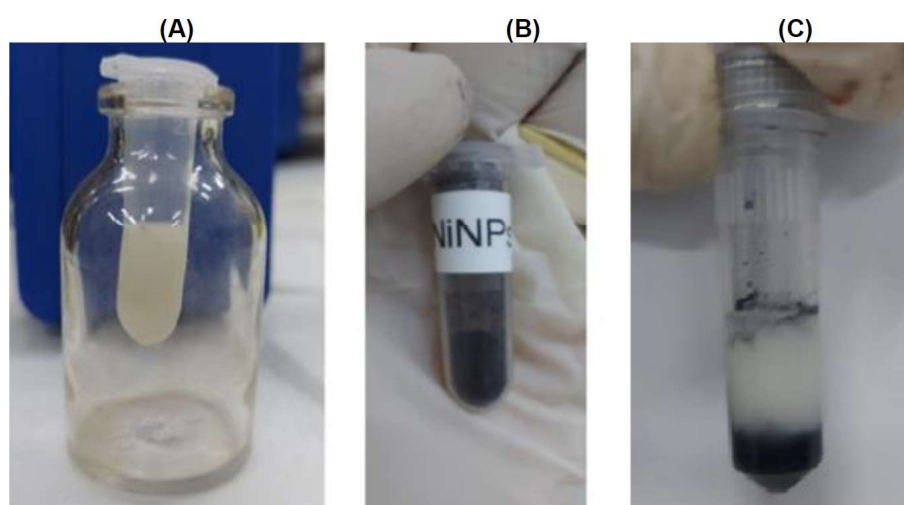
4.4.1 Incorporação das nanoestruturas em resina fotopolimerizável

As nanoestruturas (NPFeO, NPNi, SiNP1, SiNP2, NB1 e NB2) foram diretamente incorporadas à R_{ECO} , sem a necessidade de qualquer processo intermediário. Por exemplo, para nanocompósitos com 1 % de nanopartículas da massa total em resina fotopolimerizável,

utilizou-se uma combinação de 20 mL (cerca de 21,78 g) e 0,220 g de NPNi.

A Figura 32 apresenta o aspecto inicial do composto recém-formado, revelando duas fases distintas. A Fig. 32(A) mostra a resina pura de cor esbranquiçada. Na segunda imagem (32(B)), as NPNi de cor preta são observadas em um tubo tipo Eppendorf. Já em 32(C), as partes foram combinadas, onde as duas fases estão claramente separadas: as nanopartículas de níquel em coloração preta e a resina em coloração branca.

Figura 32: Tentativa de incorporar as nanopartículas de níquel em resina ECO: (A) resina pura, (B) NPNi e (C) nanocompósito NC2 não homogeneizado



Fonte: o autor (2025).

Durante o processo, se observou nenhuma reação atípica entre a resina e as nanopartículas, havendo uma separação instantânea de aglomerados de nanopartículas no fundo e a resina branca (com cor levemente alterada) na parte superior.

Os mesmos passos supracitados foram seguidos para as demais nanoestruturas (NPFeO, SiNP1, SiNP2, NB1 e NB2), observando-se um comportamento similar ao mostrado na figura, com mudança apenas na coloração quando feito com os SiNP1, devido a sua cor alaranjada.

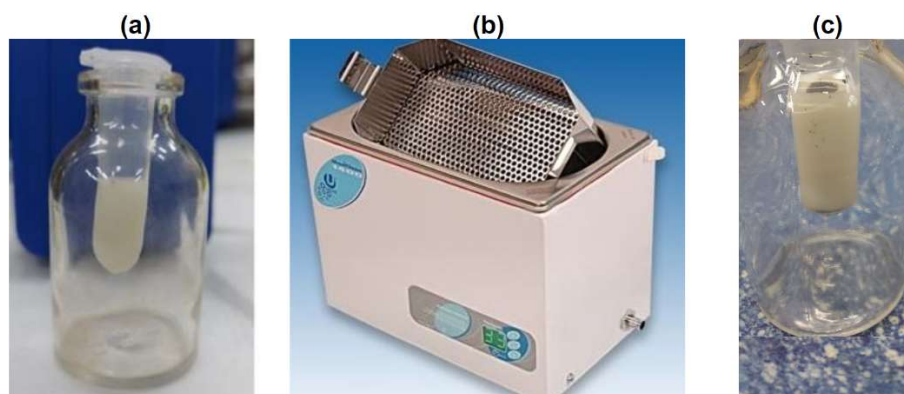
4.4.2 Processos de Homogeneização

4.4.2.1 Banho de Ultrassom

Com o objetivo de homogeneizar o nanocompósito formado por resina fotopolimerizável e nanoestruturas magnéticas, o composto foi inicialmente submetido à sonicação por um período de 20 minutos. A Figura 33 ilustra a primeira etapa de homogeneização aplicada aos

nanocompósitos, exibindo a condição antes (a) e depois (c) da sonicação. O equipamento utilizado (b) foi uma cuba ultrassônica modelo EN 631, da empresa Unique, com potência de 180 watts e frequência de 40 kHz.

Figura 33: Dispersão por banho de ultrassônica do nanocompósito NC1, composto de resina ECO com ferrofluido aplicado diretamente, antes (a) e depois da sonicação (c) em cuba ultrassônica (b)



Fonte: o autor (2025).

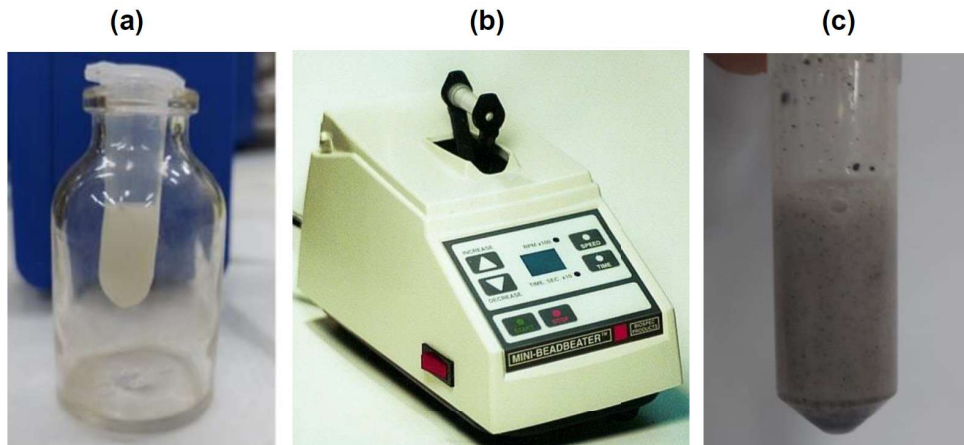
4.4.2.2 Dispersão com Mini-Beadbeater

O método de homogeneização utilizando um mini-Beadbeater foi empregado como segunda tentativa, utilizando um equipamento utilizado para rompimento de células ou tecidos por meio de agitação vigorosa. A amostra foi colocada dentro de um frasco selado de 2 mL para microcentrífuga, que foi agitado na parte superior do aparelho (veja a Figura 34 para a localização do frasco). Esta agitação vigorosa também pode auxiliar na homogeneização do nanocompósito.

Para essa aplicação, foi utilizado o equipamento Mini-BeadbeaterTM da marca Biospec Products, com as seguintes configurações: 2500 oscilações por minuto e duração das oscilações de 2 minutos. Além dessas condições, foi possível ajustar as oscilações por minuto para 4200, 4600 e 4800, e o intervalo de tempo das oscilações de 10 a 300 segundos.

A Figura 34 mostra o equipamento utilizado na homogeneização e resultado de sua aplicação nos nanocompósitos 34(b), a resina ECO pura 34(a) e a resina ECO com a adição das nanopartículas magnéticas após o processamento 34(c). A cor da resina mudou de branca para cinza, indicando a dispersão das nanopartículas no fluido (também são visíveis alguns aglomerados de NPFeO).

Figura 34: Resina ECO (a) e o Mini-Beadbeater (b) e resina ECO com a adição das nanopartículas magnéticas após processamento (c)

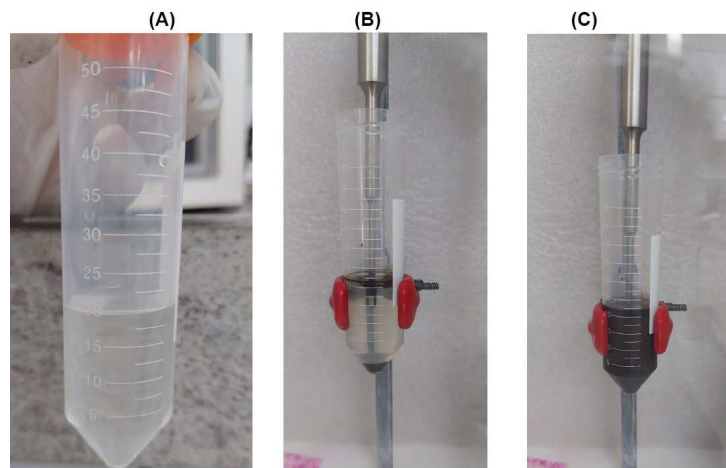


Fonte: o autor (2025).

4.4.2.3 Sonda (Probe) para cavitação ultrassônica

O terceiro método de homogeneização utilizado envolveu o uso de um processador ultrassônico com uma sonda oscilante aplicada diretamente no líquido (Sonicador Sonics Vibra-Cell® VCX 130 W e 40 kHz). Para isso, foram colocados 22 g (ou 20 mL) de resina flexível translúcida com 0,22 mg de nanopartículas em um tubo Falcon de 50 mL, veja a Figura 35.

Figura 35: Etapas de homogeneização utilizando a *probe* ultrassônica aplicada diretamente no nanocompósito NC1 (com 10 % de NPFeO). (A) resina pura, (B) NC1 não homogeneizado e (C) NC1 homogeneizado



Fonte: o autor (2025).

Em seguida, a sonda do processador foi posicionada no fluido e ajustada para 80 % da potência (104 W) durante 1 minuto. A sonda imersa amplifica as vibrações, gerando pressões frequentes sobre o líquido, o que resulta na formação de bolhas microscópicas que se expandem com a pressão negativa. Esse processo de cavitação, que é a liberação de energia durante as implosões das bolhas, gera ondas de choque que agem como forças de cisalhamento na ponta da sonda.

O resultado prático desse processo pode ser observado na Figura 35(c), enquanto que a resina pura é apresentada na Figura 35(a) e na 35(b) a mesma resina é mostrada com a adição das nanoestruturas antes da aplicação da vibração. Na imagem 35(c) o compósito está totalmente escuro e marrom, em contraste com a transparência observada anteriormente.

4.4.2.4 *Agitação mecânica com ultra-turrax*

O quarto método de homogeneização foi realizado usando o dispositivo Ultra-Turrax® Tube Drive (UTTD) produzido pela IKA (IKA, 2021). Esse dispositivo permite o controle de três parâmetros: volume do tubo (2 a 15 ml ou 15 a 50 ml), tempo de processamento (no modo 1 de 1 a 29 min e no modo 2 de 1 a 59 s) e velocidade angular (de 0 a 4000 rpm e 0 a 6000 rpm, nos modos 1 e 2, respectivamente).

O dispositivo tem três funções: homogeneizar, dispersar e moer, dependendo da configuração. Um exemplo de homogeneização usado foi a colocação de 4,75 g de R_{ECO} e 0,25 g de nanobastões de magnetita (NC1 com 5 % de NB1) no tubo, que faz parte do conjunto ultra-turrax. O nanocompósito foi submetido a 4000 rpm por 10 minutos.

Os métodos apresentados nos itens 4.4.2.3 e 4.4.2.4 obtiveram os melhores resultados de homogeneidade em inspeção visual e microscópica, por isso foram os mais adotados.

4.4.3 **Ensaio da gota de nanocompósito solidificada sob ação de campo magnético**

Após a homogeneização do nanocompósito, uma forma rápida de testar a solidificação do nanocompósito é feita com o ensaio de cura de gotas. Neste ensaio, gotas de 20 μ L foram depositadas sobre folhas de mica para microscopia de força atômica e depois expostas a uma fonte de luz (405 nm de uma caneta laser) por 1 a 2 min. Assim, uma gota sólida do nanocompósito está pronta para inspeção visual e outros testes.

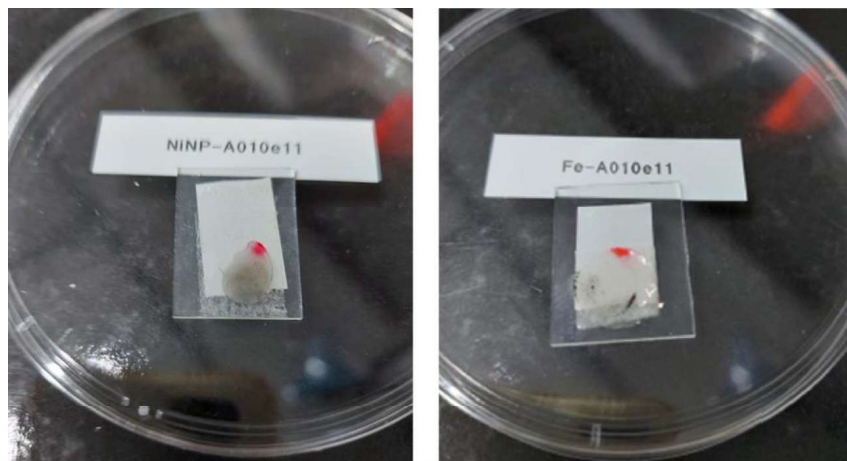
Durante o processo de cura, um ímã de neodímio foi posicionado sob cada folha de mica

para atrair as nanopartículas em direção à superfície plana da mica pelo seu campo magnético. Após a solidificação, as nanopartículas ficaram fixadas na parte plana do compósito.

Os sólidos recém-estabilizados foram removidos das folhas de mica com o auxílio de um estilete e girados em 180° para expor as superfícies planas do nanocompósito para posterior caracterização por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM).

As superfícies dos nanocompósitos foram submetidas à caracterização pelo AFM, utilizando o modo de funcionamento de contraste de fase. As amostras destinadas às medições no AFM estão ilustradas na figura 36, sendo a primeira referente ao NC2 e a segunda ao NC1.

Figura 36: Amostras de NC2 à esquerda e de NC1 à direita, ambas depositadas e curadas sobre um substrato de mica com ação de campo magnético



Fonte: o autor (2025).

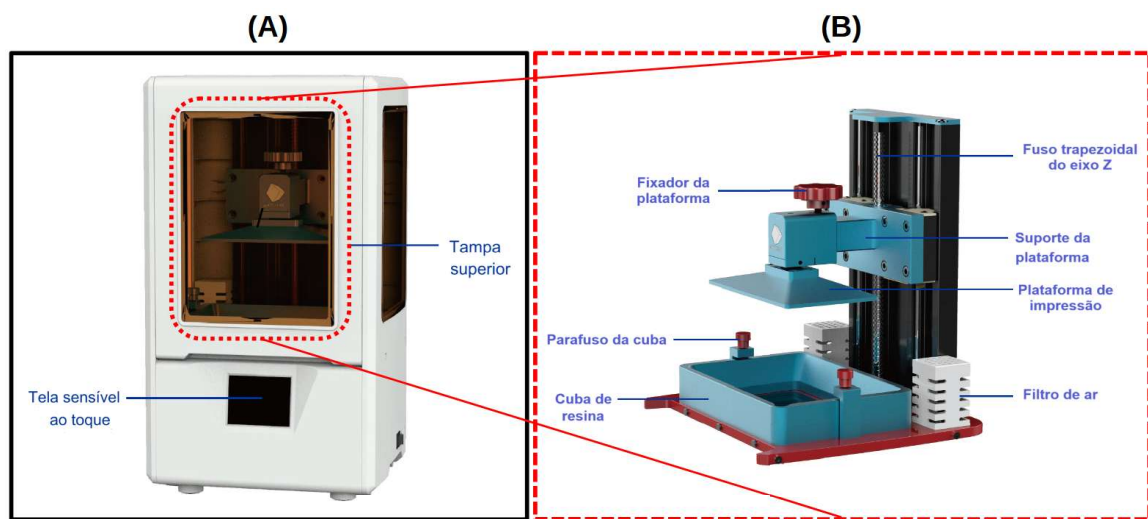
4.5 PROCESSO DE IMPRESSÃO 3D MSLA

Os recursos essenciais para a execução do processo de impressão 3D incluem impressoras 3D de estereolitografia por máscara de digital de projeção (MSLA), disponíveis em cinco modelos diferentes no Laboratório de Nanodispositivos Fotônicos e Bioinspirados François Auzel (LandFoton F. Auzel). Três modelos são apresentados nas Figuras 37, 38 e 39 (com telas LCD de tecnologia 2K, 4K e 8K, respectivamente).

A impressora 3D Photon S fabricada pela Anycubic é uma das impressoras utilizadas neste projeto, é mostrada na Figura 37, que também utiliza resina fotopolimerizável para ser impressa por tecnologia de estereolitografia por máscara digital de projeção (MSLA) para a fabricação de objetos com alta precisão. Equipada com uma tela LCD de resolução 2K (2560x1440 pixels)

e uma fonte de radiação de 405 nm, a Photon S permite a polimerização seletiva da resina em camadas finas ($\approx 50 \mu\text{m}$), e mesmo sendo a de menor resolução dentre as disponíveis no laboratório, já resulta em detalhes menores e superfícies mais suaves quando comparada com as impressões por filamento (FDM). Com um software de fatiamento *Anycubic Photon Workshop*, a Photon S é adequada para aplicações em prototipagem rápida e produção de peças detalhadas em diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento (Anycubic, 2018).

Figura 37: Impressora 3D de resina fotopolimerizáveis MSLA Photon S. (A) Vista frontal com tampa fechada e (B) partes internas da impressora

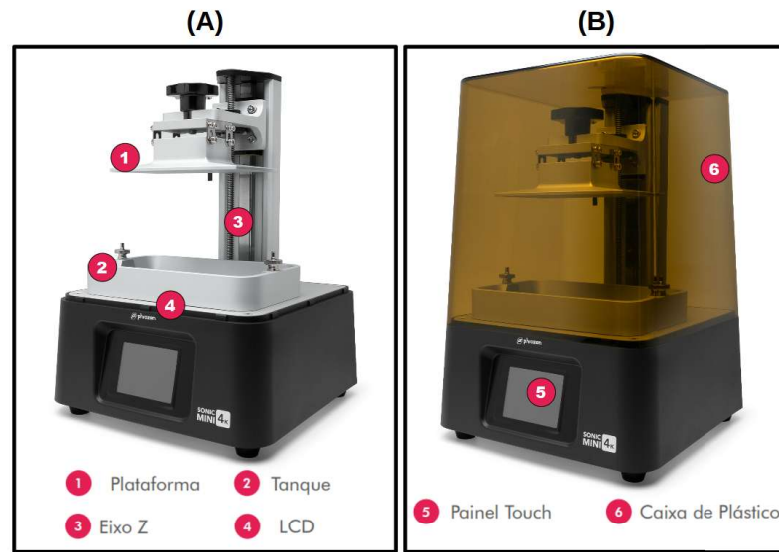


Fonte: Adaptada de Anycubic (2018).

A segunda impressora adotada no projeto, é equipada com uma tela LCD de tecnologia 4K (3840x2160 pixels): o modelo Sonic Mini 4K, produzido pela empresa Phrozen, conforme representado na Figura 38. A resolução da tela da Mini 4K é de $35 \mu\text{m}$ nos eixos X e Y, enquanto a Photon S apresenta uma resolução de $51 \mu\text{m}$. A impressora é compatível com diversos softwares de fatiamento, como o *Chitubox*, o que facilita a preparação e execução de projetos de impressão dos arquivos em STL (Phrozen, 2020).

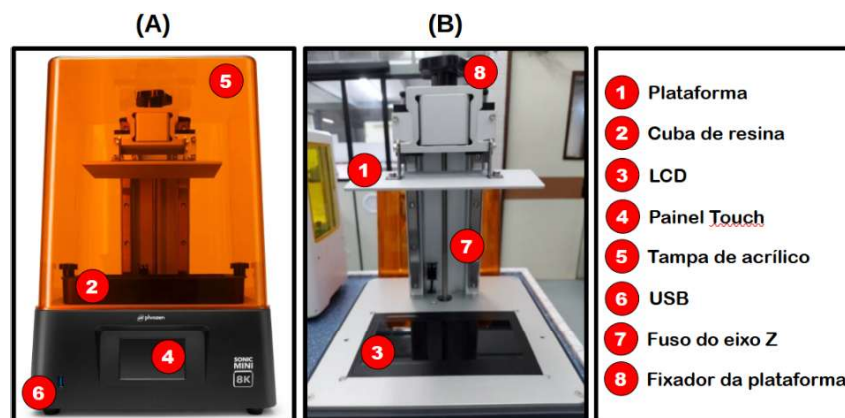
A terceira impressora utilizada é a Sonic Mini 8K, também fabricada pela Phrozen e equipada com uma tela de 8K (7680x4320 pixels), como mostrado na Figura 39. Esta impressora alcança uma resolução de $22 \mu\text{m}$ nos eixos X e Y, enquanto no eixo Z a resolução é de $10 \mu\text{m}$. Já a velocidade de impressão é de 80 mm/h. Essa impressora apresenta um módulo LED de projeção linear, o que torna os feixes mais paralelos do que na mini 4K ou photon S (405 nm). Na Mini 8K foi utilizado para fatiamento o Chitubox, o mesmo utilizado na mini 4K.

Figura 38: Impressora 3D Sonic mini 4K (Phrozen), (A) sem e (B) com a tampa que funciona como filtro, destacando suas partes



Fonte: Adaptada de Phrozen (2020).

Figura 39: Impressora 3D MSLA Sonic mini 8K, (A) com e (B) sem a tampa que funciona como filtro. As partes estão destacadas com o número correspondente na legenda



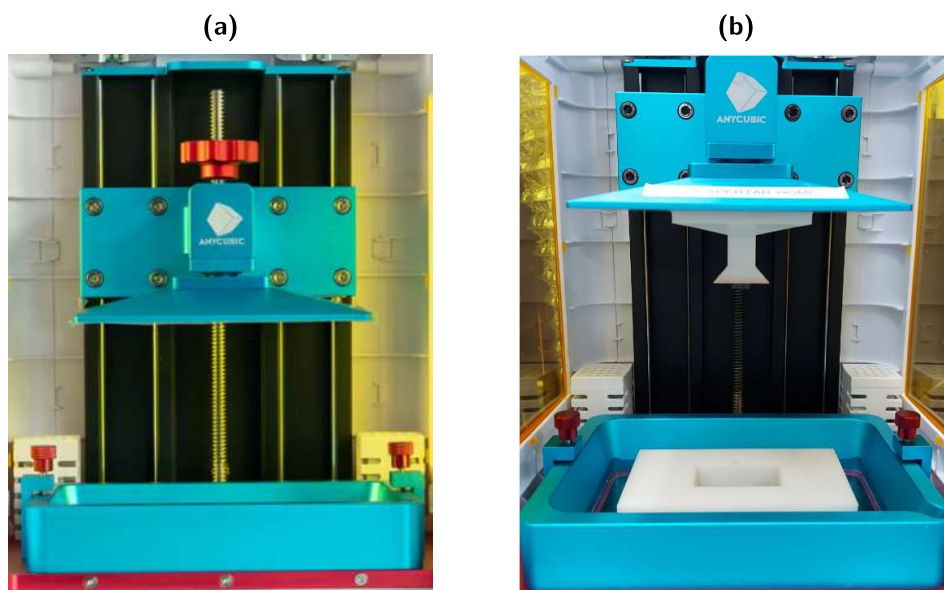
Fonte: Adaptada de Phrozen (2021).

Para o processo de pós-impressão, foram empregadas máquinas de lavagem e cura de peças impressas, *Wash and Cure* (Anycubic). Na função de lavagem pós a impressão, as peças são colocadas no cesto de lavagem com álcool isopropílico (ou água, se a resina for *water washable*). O dispositivo possui uma hélice que agita o álcool, removendo qualquer resíduo de resina não curada das peças. Na função de cura, após a lavagem, a *Wash and cure* finaliza as peças irradiando UV ($\lambda_{UV} = 360 \text{ nm}$) e luz ($\lambda_{luz} = 405 \text{ nm}$) com 40 W de potência total. Essa cura completa a polimerização da resina, melhorando a resistência mecânica e a estabilidade dimensional das peças nesta etapa pós-impressão (Anycubic, 2019).

4.5.1 Miniplataforma e minicuba para impressoras 3D

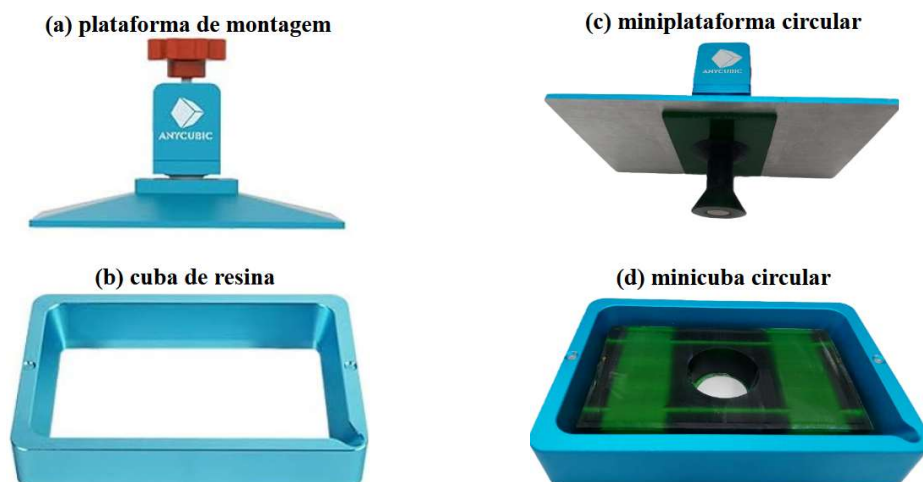
Novos componentes para impressoras 3D foram projetados e produzidos no nosso laboratório, nomeados de miniplataforma e minicuba, para realizar testes de impressões com pequenas quantidades de volume de resina e poucas miligramas de nanopartículas (magnéticas ou outras). As Figuras 40 e 41 mostram as minicubas e miniplataformas desenvolvidas.

Figura 40: Partes: (a) plataforma e cuba originais de uma impressora Photon S, (b) miniplataforma e minicuba retangulares desenvolvidas



Fonte: o autor (2025).

Figura 41: Fotos com as partes: (a) plataforma e (b) cuba originais de uma impressora Photon S, (c) miniplataforma e (d) minicuba circulares desenvolvidas



Fonte: o autor (2025).

A implementação das duas novas partes reduziu o volume mínimo para impressão com resina de 50 mL para 2 mL, com isso também reduzindo a necessidade de preparação de volumes desnecessários para os testes de impressão para o desenvolvimento de novos nanocompósitos elaborados, poupando recursos e tempo.

Os primeiros modelos seguiram o mesmo formato retangular da plataforma de montagem (ou impressão) e da cuba de resina originais. Outras variantes desses novos componentes foram implementadas, como as novas minicubas e miniplataformas circulares (inclusive com ímãs incorporados à miniplataforma) que reduzem a turbulência da resina durante a movimentação da plataforma.

4.5.1.1 Fontes de campo magnético

As principais fontes de campo magnético incluem ímãs permanentes, eletroímãs, solenoides e bobinas de Helmholtz. Os ímãs permanentes são materiais que produzem um campo magnético contínuo sem a necessidade de uma fonte externa de energia. Eles são feitos de materiais ferromagnéticos (ou ferrimagnéticos, como as ferritas), o que inclui objetos feitos de ferro, cobalto, níquel e ligas metálicas que contenham um ou mais deles. Além destes, esses metais de transição, quando combinados com terras raras, podem gerar superímãs, como no caso do neodímio-ferro-boro (NdFeB) e do samário-cobalto (SmCo). Superímãs são amplamente utilizados em motores, geradores, alto-falantes e sensores devido à sua capacidade de produzir campo magnético e mantê-lo constante, nos levando à escolha do uso de ímãs de NdFeB para aplicar campo magnético durante as impressões.

Os ímãs de NdFeB utilizados possuem as dimensões de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, eles produzem um campo magnético igual a 378 mT na proximidade de sua superfície (valor nominal do fabricante). Normalmente, o ímã é aplicado junto com uma placa circular de ferro carbono de 25 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura. Na caracterização realizada no Laboratório de Calorimetria, Transportes e Magnetometria do Departamento de Física da UFPE, o valor medido do campo magnético gerado foi de 188 mT, sendo o Gaussímetro do modelo 7030 da empresa F. W. Bell com capacidade de aferir de 300 mG (30 μ T) até 30 kG (3 T), tendo uma sonda axial de efeito Hall.

Testes de impressão com os modelos STL demonstraram que a presença das duas novas peças não alterou as propriedades de impressão. Inclusive uma miniplataforma circular com um ímã de neodímio-ferro-boro embutido nela, para aplicação de campo magnético diretamente

na camada a ser impressa, não comprometeu as impressões de peças; mais detalhes serão apresentados nos resultados de testes de imprimibilidade (Seção 5).

4.5.2 Testes de imprimibilidade

Os testes de impressão são feitos com modelos STL projetados para avaliar diversos aspectos da impressão 3D, como resolução de detalhes, precisão dimensional, adesão, etc. O modelo possui estruturas complexas, como textos e relevos minúsculos, que testam a precisão da impressora. As dimensões do modelo permitem verificar se as peças impressas correspondem às medidas esperadas, com partes mais altas e delicadas, como por exemplo a torre que avalia a capacidade da resina em manter as estruturas durante a impressão.

Neste trabalho, os modelos STL que foram utilizados são o disco padrão (corpo de prova para testes) e a cidade de Ameralabs, modelo utilizado para calibração de resinas comerciais. Tais modelos foram usados com os nanocompósitos para verificar se a presença das nanoestruturas alterou as características da resina, a resolução e outras propriedades da imprimibilidade de objetos por impressão 3D MSLA.

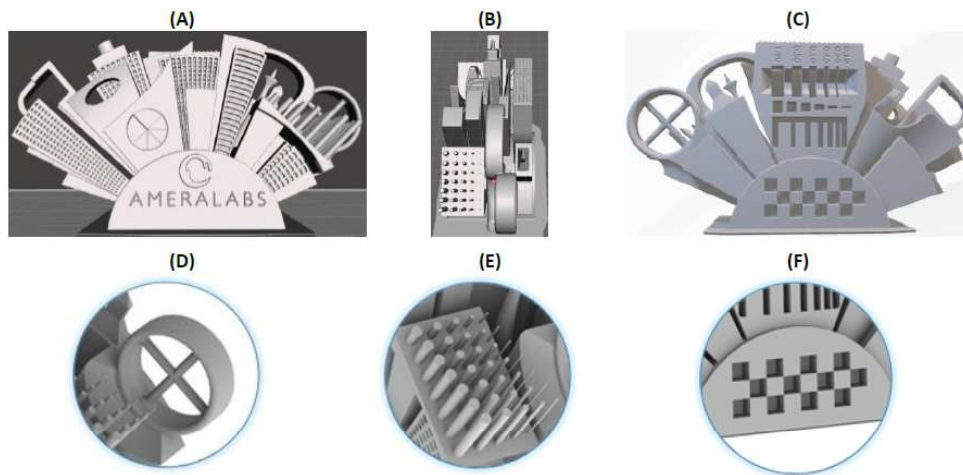
Ao tratar especificamente sobre o modelo da cidade de Ameralabs, ela contribui para a avaliação dos parâmetros de imprimibilidade através de 10 diferentes testes associados a resina (Saorín, 2021). (1) Largura mínima da abertura, (2) altura mínima da abertura, (3) pontes em forma de cruz, (4) pilares, (5) padrão de tabuleiro de xadrez, (6) placas alternadas e aprofundadas, (7) logotipo da Ameralabs em relevo na borda do prédio, (8) viscosidade do material, (9) capacidades de resolução XY e (10) bordas com espessura variável.

Os testes com o modelo da cidade Ameralabs escolhidos como são: (3) pontes em forma de cruz, em que o objetivo é imprimir a cruz sem irregularidades dimensionais, ele ajuda a avaliar os parâmetros de impressão como tempo de exposição e concentração de pigmento; (4) pilares, que é o conjunto de 20 pilares com espessura variando de 0,1 – 0,5 mm e altura entre 1,0 – 4,0 mm, o objetivo desses pilares é avaliar a dureza e tenacidade do material; (5) padrão de tabuleiro de xadrez que são os 12 recortes em formatos cúbicos de 1,0 mm³ na parte traseira da peça, com o objetivo de testar a capacidade de criar arestas vivas e a profundidade sem afetar o alinhamento entre os vizinhos. A identificação das áreas com falhas ajuda a ajustar parâmetros de impressão, como tempo de exposição por camada, espessura das camadas e outros fatores.

A figura 42 exibe o modelo STL da cidade Ameralabs, que destaca três (3, 4 e 5) entre

os dez testes supracitados nas imagens 42(D), 42(E) e 42(F). Na Seção 5, as imagens dos modelos impressos seguiram o mesmo formato de exibição para fins de comparação.

Figura 42: (A), (B) e (C) Imagens do arquivo STL do modelo cidade AmeraLabs. (D), (E) e (F) destacam os três testes relatados para análise da qualidade da impressão: Cruz, pilares e tabuleiro de xadrez



Fonte: Elaborada pelo autor (2025).

Após a impressão da cidade de Ameralabs, a inspeção visual foi realizada e as imagens registradas, que estão dispostas na subseção 5.2.2 - imprimibilidade do nanocompósito.

4.6 CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NO ESTUDO

4.6.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

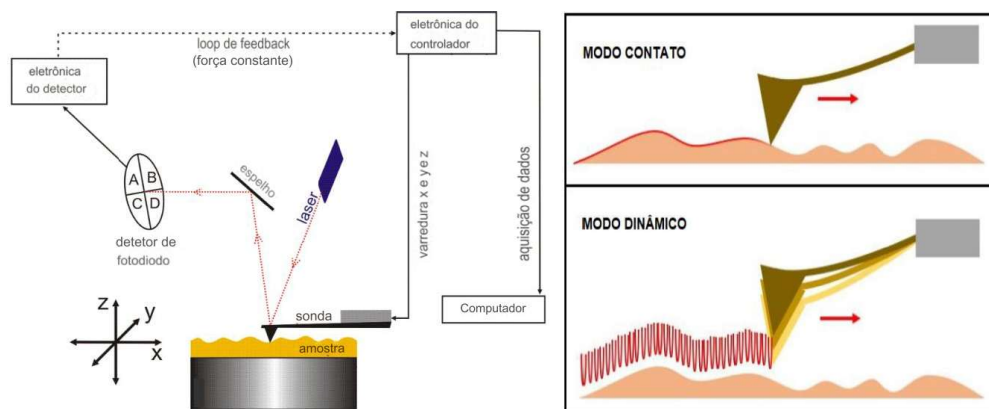
Ao investigar superfícies em dimensões nanométricas, é necessário recorrer a técnicas de maior resolução do que a microscopia ótica. Os microscópios óticos tradicionais enfrentam limitações relacionadas ao comprimento de onda da luz, conforme o critério de difração de Rayleigh. Essas limitações tornam inviável a utilização desses microscópios ópticos para medições em nanoescala, usando-se, então, outras técnicas como a microscopia eletrônica, já que o comprimento de onda de de Broglie do elétron é bem menor que o da luz, a microscopia de tunelamento (STM) e a microscopia de força atômica.

Como o STM, o AFM pertence à classe dos microscópios de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopes* - SPM), em que a sonda percorre a amostra seguindo parâmetros pré-ajustados. A operação do AFM se baseia na detecção de forças intermoleculares (atração e

repulsão) entre a ponta da sonda e o material estudado. Os dados obtidos são processados para criar uma imagem topográfica de alta resolução (Pedroso, 2022).

Na Figura 43, apresenta-se um esquema de um Microscópio de Força Atômica, destacando os modos de funcionamento (contato e dinâmico). Embora haja variações nos componentes de um AFM, as principais peças incluem uma sonda (probe), um laser, um fotodetector sensível à posição (*Position Sensitive Photo Detector* - PSPD), um sistema de feedback (scanner xyz), além de controle eletrônico e software de análise computacional (Pedroso, 2022).

Figura 43: Um diagrama dos componentes e modos de funcionamento de um AFM



Fonte: Adaptado de Pedroso (2022).

Os modos de operação da sonda em relação à varredura da amostra são os de contato e não contato, porém ainda há outro modo denominado intermitente (ou dinâmico), visto na Figura 43 que é a combinação dos dois modos anteriores, em que a sonda (cantilever) oscila em um modo normal de vibração (Nanosurf, 2003b).

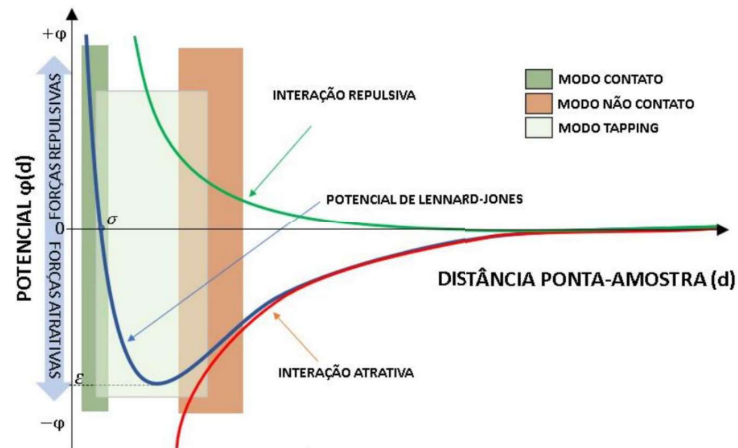
No modo de Contato, a ponta da sonda se mantém a uma distância tão próxima, ficando praticamente em contato constante com a superfície da amostra. Nessa região, as forças repulsivas prevalecem sobre as atrativas; ao mesmo tempo, a sonda percorre uma área específica linha por linha, enquanto registra as interações de repulsão entre a ponta e a amostra (medidas pela deflexão do cantilever), sendo este modo para obter informações topográficas detalhadas (Nanosurf, 2003b).

Por outro lado, no modo dinâmico, a sonda não toca a amostra em nenhum momento. Em vez disso, ela oscila acima da superfície com uma frequência próxima à ressonância do cantilever. As interações atrativas entre a sonda e a amostra são detectadas. Esse modo é adequado para medições sensíveis e minimiza o desgaste da ponta da sonda (Nanosurf, 2003b).

Na Figura 44, o gráfico do potencial de Lennard-Jones ilustra como as interações atrativas

e repulsivas variam em função da distância entre os átomos da sonda e da amostra. As regiões correspondentes a cada modo de operação estão marcadas nesse gráfico (Pedroso, 2022).

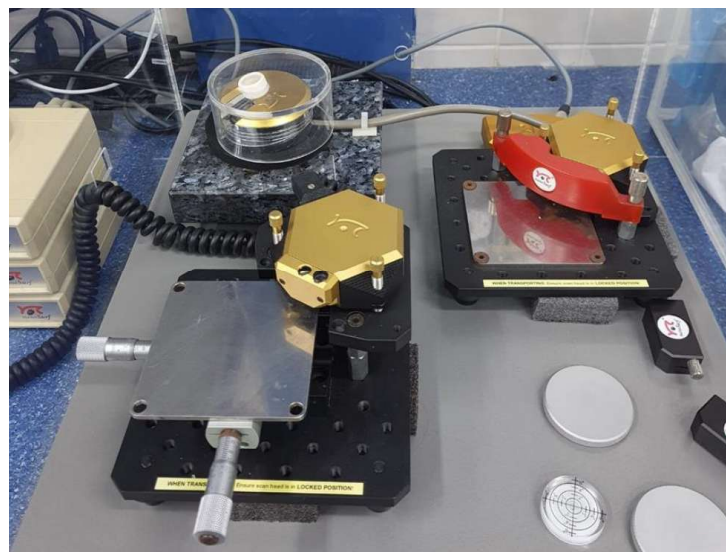
Figura 44: Gráfico do potencial de Lennard-Jones entre dois átomos



Fonte: adaptado de Pedroso (2022).

O LandFoton F. Auzel dispõe de três (3) microscópios da classe dos SPM, sendo dois (2) do tipo AFM (um para alta resolução e o outro para grandes áreas) e ainda um microscópio de tunelamento (STM). O STM é específico para amostras condutoras ou semicondutoras, enquanto os AFM não têm essa limitação. Os três microscópios disponíveis no LandFoton são visualizados na figura 45.

Figura 45: Microscópios: AFM de alta resolução, grandes áreas e STM (tunelamento), sobre mesa antivibração ativa (Table Stable)



Fonte: o autor (2025).

O AFM de alta resolução está em destaque na foto, seguido pelo AFM de grandes áreas à direita, identificado pela proteção vermelha, e pelo STM ao fundo à esquerda, todos fabricados pela empresa Nanosurf AG, com sede na Suíça. Cada dispositivo utiliza dados de calibração nanometrológica previamente carregados para assegurar a precisão nas escalas de medição (Nanosurf, 2003a).

4.6.1.1 AFM de alta resolução

O estudo emprega dois tipos de AFM com características distintas, selecionados conforme a natureza das amostras analisadas. Devido à investigação de estruturas menores que 50 nm, optou-se pelo microscópio de alta resolução, conforme detalhado na Figura 46(a). Este instrumento possui capacidade de varredura em uma área de $10 \times 10 \mu m^2$ e uma diferença de altura máxima no eixo z de $1,7 \mu m$, utilizando o modo dinâmico (Nanosurf, 2003a).

Figura 46: Fotos: (a) da parte inferior do microscópio AFM de alta resolução e (b) do padrão de calibração



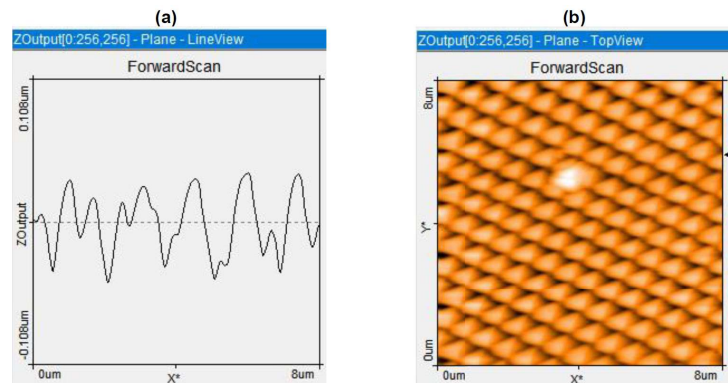
Fonte: o autor (2025).

Os padrões de calibração da *Nanosurf* incluem dois parâmetros que são verificados durante as medições, conforme instruções fornecidas na caixa de armazenamento do dispositivo, conforme ilustrado na Figura 46(b): a periodicidade no plano XY , medida em 658 nm, e a altura em z, com valor de 149 nm. Após as medições, verifica-se a conformidade desses valores. No processo de tratamento de imagem, foi medida uma periodicidade XY de $0,66 \mu m$ e a altura $0,161 \mu m$ (Nanosurf, 2003a).

O 1º cantilever utilizado foi do modelo ACLA-SS-20 da AppNano com comprimento $L = 225 \mu m$, largura $W = 40 \mu m$ e espessura $T = 8.5 \mu m$; além de constante elástica $k = 20-95$ N/m, frequência $f = 150-230$ kHz e *TIP* (ponta de silício) com raio da ponta < 5 nm.

A Figura 47 apresenta as medidas do padrão de calibração, as imagens com as medições no plano XZ (*LineView*) e no plano XY (*TopView*), para avaliação da calibração do AFM de alta resolução.

Figura 47: Imagens com as medidas (a) *LineView* e (b) *TopView* do padrão para conferência da calibração do AFM de alta resolução



Fonte: o autor (2025).

Para realizar as medidas do nanocompósito magnético com AFM podem ser usadas as sondas de alta resolução, mas elas não possuem a capacidade de detectar nanopartículas magnéticas, como fazem as sondas construídas para força magnética.

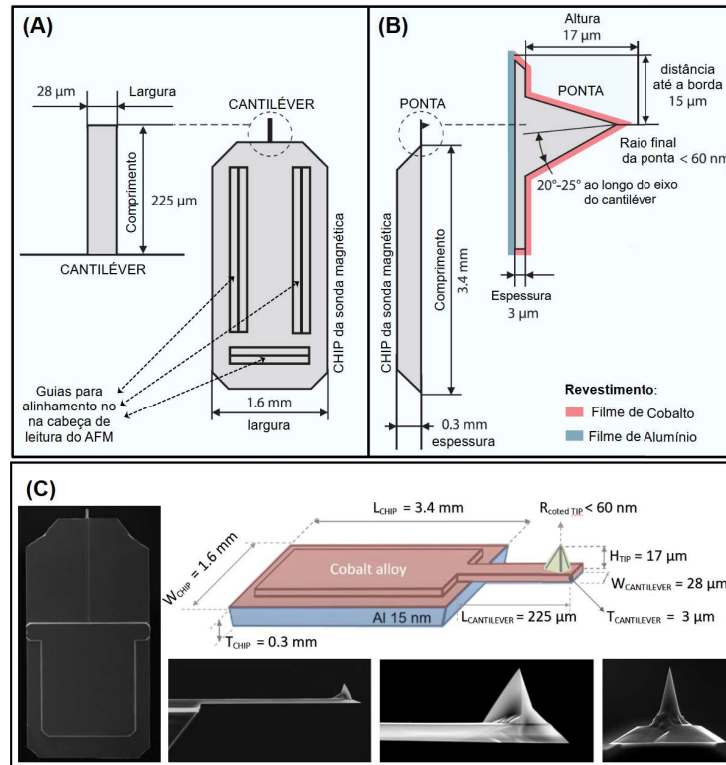
4.6.1.2 Cantilever magnético para Microscopia de Força Magnética (MFM)

As sondas magnéticas são montadas como as sondas tradicionais para AFM, com uma base em um CHIP de silício, mas a principal diferença está na presença de um filme fino de material magnético (cobalto ou níquel) no cantilever, que resulta em uma ponta com momento magnético e coercividade.

As sondas adquiridas para realizar as medidas de Microscopia de Força Magnética (*Magnetic Force Microscopy* - MFM) foram do modelo magneticMulti75-G construída pela empresa BudgetSensors, com cantilever possuindo as seguintes medidas: comprimento = 225 μm , largura = 28 μm , espessura = 3 μm , constante elástica = 1-7 N/m, frequência de ressonância = 60-90 kHz e raio final da ponta < 60 nm (vide a Figura 48).

As magneticMulti75-G possuem momento magnético de 10^{-13} emu e coercividade de 300 Oe, devido à presença do seu filme fino de cobalto. Para realizar as medidas, o software utilizado para a operação do AFM em modo MFM foi *EasyScan DFM* versão 2.3 (Budgetsensors, 2019).

Figura 48: Desenho da sonda magnética de MFM com suas dimensões físicas: (A) vista superior, (B) vista lateral e (C) vista isométrica (com imagens de MEV da ponta)



Fonte: Adaptado de BudgetSensors (2019).

Para amostras em pó, o procedimento de preparação consistiu em $1,0\ \text{mg}$ das NPs que foram adicionadas em um tubo Falcon com $5\ \text{ml}$ de álcool isopropílico e em seguida o conjunto foi agitado com ultrassom (de $50\ \text{W}$) por $20\ \text{min}$. Após a agitação, uma alíquota de $10\ \mu\text{L}$ foi gotejada sobre uma folha de mica, que ficou secando por duas horas antes de ser levada para metalização (camada padrão $10\ \text{nm}$), quando necessário, e depois da metalização a amostra foi levada para o AFM.

Já as amostras de nanocompósito, foram fixadas no porta-amostra do AFM, para evitar que se movam durante a análise. Antes da análise, tanto as amostras quanto a ponta magnética foram sopradas com gás N_2 para limpeza da superfície.

4.6.1.3 AFM em modo de contraste de fase

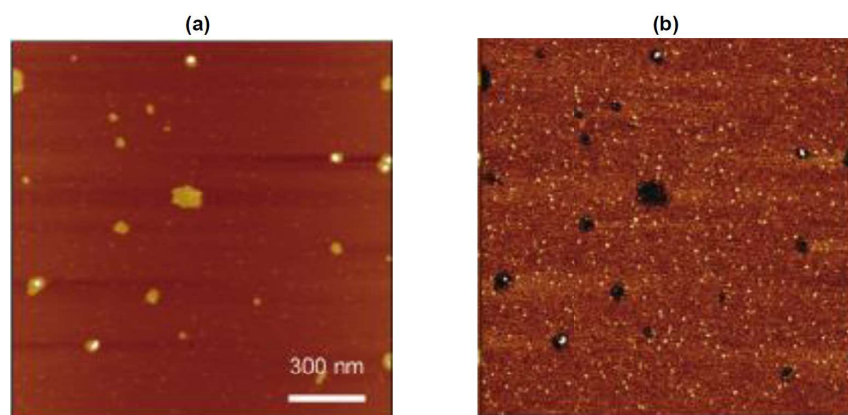
Os microscópios de varredura por sonda oferecem uma variedade de modos de operação, adaptáveis conforme a necessidade de inspeção. Dentre as diversas configurações possíveis para os Microscópios de Força de Sonda, destacam-se o Microscópio de Força Eletrostática (EFM - *Electrostatic Force Microscope*), o Microscópio de Força Lateral (LFM - *Lateral Force*

Microscope) e o Microscópio de Força Magnética (MFM - *Magnetic Force Microscope*).

O Microscópio de Força Atômica disponível no LandFoton F. Auzel oferece diferentes modos de operação, como os modos de contraste de fase e modulação de força. Nesta seção, será abordado o modo de contraste de fase. Dependendo da referência, esse modo também pode ser denominado microscopia de contraste de fase (ou PCM - *Phase Contrast Microscopy*) (Neves; Vilela; Andrade, 1998).

O princípio de funcionamento do modo de contraste de fase baseia-se na detecção da defasagem na vibração do cantilever, a qual é comparada com a fase de uma onda senoidal padrão. A fase de vibração do cantilever varia conforme a sonda passa por diferentes materiais, uma vez que as forças atrativas ou repulsivas dependem dos elementos presentes na interação sonda-amostra durante a varredura da superfície. Outros fatores, como as propriedades visco-elásticas, também podem influenciar a interação entre sonda e amostra. Um exemplo de uma medida realizada com PCM é apresentado na Figura 49 (Nanosurf, 2003a).

Figura 49: As imagens das medidas de (a) topografia e (b) contraste de fase da mesma área



Fonte: Zhang (2012).

Na Figura 49(a), é apresentada a imagem topográfica convencional obtida por um Microscópio de Força Atômica (AFM), na qual os pontos claros indicam regiões mais elevadas, como nanopartículas, enquanto as áreas escuras representam o plano da amostra, ou seja, regiões mais baixas. Na Figura 49(b), é mostrada a imagem obtida pelo contraste de fase, em que os pontos pretos destacam a presença de um material diferente em relação ao fundo, representado pela cor marrom.

4.6.2 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica fundamenta-se no princípio do comportamento ondulatório do elétron, permitindo a ampliação, colimação e guia do feixe eletrônico. O feixe eletrônico, cujo comprimento de onda de de Broglie varia de acordo com a tensão de aceleração dos elétrons, possibilita a obtenção de feixes monocromáticos com comprimentos de onda ainda menores que os da luz visível, resultando em uma resolução superior nos equipamentos. Devido à sua baixa capacidade de penetração, o feixe eletrônico não se propaga na matéria, exigindo que a coluna do microscópio eletrônico opere no vácuo e utilize lentes magnéticas para divergi-lo ou convergi-lo. Além disso, o processo de preparação é mais complexo em comparação com a microscopia óptica (Mannheimer, 2002).

A microscopia eletrônica possui duas classificações mais conhecidas, elas são: microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM - *Scanning Eletronic Microscopy*) e microscopia eletrônica de transmissão (MET, ou TEM - *Transmission Eletronic Microscopy*). Na MEV, os elétrons são coletados acima da amostra, permitindo a análise da superfície de amostras espessas. Já na MET, o feixe eletrônico é coletado abaixo da amostra, e a fração que a atravessa forma o sinal da imagem (Mannheimer, 2002).

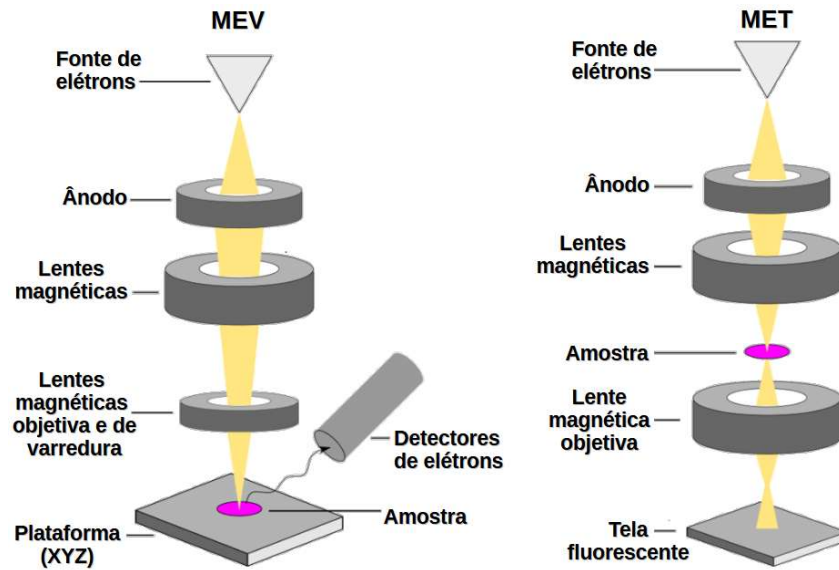
Os componentes de um microscópio comercial são exibidos na Figura 50, começando com o canhão de elétrons que dispara o feixe de elétrons em direção ao ânodo. A diferença de potencial com o canhão de elétrons (cátodo) é ajustável no intervalo entre 1 e 30 kV (Canevarolo *et al.*, 2004).

Na sequência do percurso em direção à amostra, o feixe eletrônico passa pelas lentes magnéticas condensadoras e objetivas. Junto à lente objetiva, encontram-se as bobinas de controle da varredura no plano XY. Os dados de controle das bobinas, processados no computador, juntamente com os sinais dos detectores de elétrons, formam as imagens da amostra na tela. Por fim, o feixe eletrônico, após passar pela objetiva, atinge diretamente a amostra, e a interação feixe-amostra gera diferentes subprodutos que são capturados pelos sensores ou detectores (Canevarolo *et al.*, 2004).

4.6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV utiliza um feixe de elétrons de diâmetro pequeno (entre 0,1 Å a 0,5 Å), que esquadrinha a superfície da amostra ponto a ponto, por meio de linhas sucessivas. Esse feixe

Figura 50: Diagrama simplificado dos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão



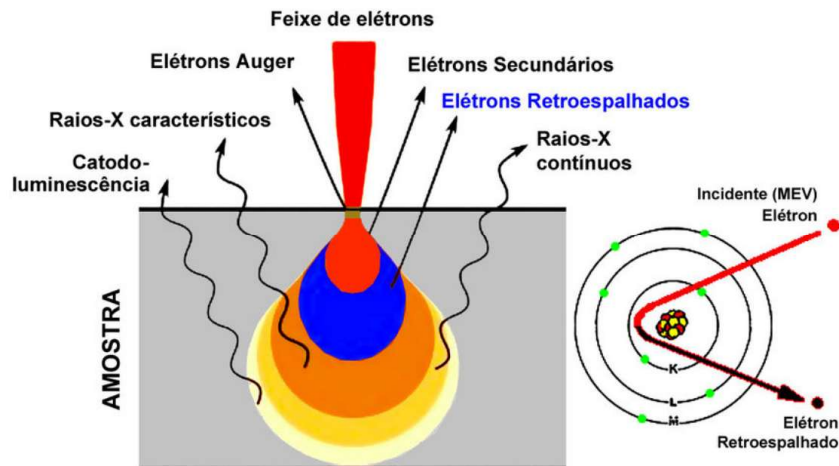
Fonte: Adaptado de Takbirgou *et al.* (2025).

é colimado por lentes magnéticas para gerar um feixe de seção transversal circular com o menor diâmetro possível. O feixe colimado atravessa um conjunto de lentes que o guiam para delinear um padrão de varredura sobre a superfície da amostra. Um detector captura os elétrons secundários refletidos, formando uma imagem da superfície da amostra ampliada em milhares de vezes e com alta precisão (Mannheimer, 2002).

No MEV, quando o feixe eletrônico interage com a amostra, forma-se um volume de interação conhecido como "pêra de ionização", onde uma fração significativa dos elétrons não perde energia e se redireciona dentro da amostra (espalhamento elástico). Quando a superfície da amostra está vigorosamente inclinada, a probabilidade desses elétrons escaparem da amostra é alta, permitindo descrever sua trajetória como se originados de uma fonte pontual dentro da pêra de ionização, próxima à superfície (Morais *et al.*, 2020). Veja a Figura 51 onde os elétrons obtidos através da interação elétron-amostra.

A análise morfológica das nanoestruturas foi realizada por meio de um MEV da marca TESCAN MIRA 3, operando em uma faixa de tensão de aceleração de 1 a 30 keV com o canhão de elétrons do tipo de emissão de campo (FEG - *Field Emission Gun*). O instrumento fornece uma resolução espacial de 2 nm a 30 keV no modo SEM (usando o detector de elétrons secundários) e 1 nm a 30 keV no modo STEM. O software operacional utilizou o MIRATC. O MIRA 3 possui um modo STEM, permitindo que ele opere como um microscópio eletrônico de transmissão de baixa voltagem dentro do microscópio de varredura (TESCAN, 2018).

Figura 51: Representação da interação de um feixe de elétrons com uma amostra



Fonte: Morais et al. (2020).

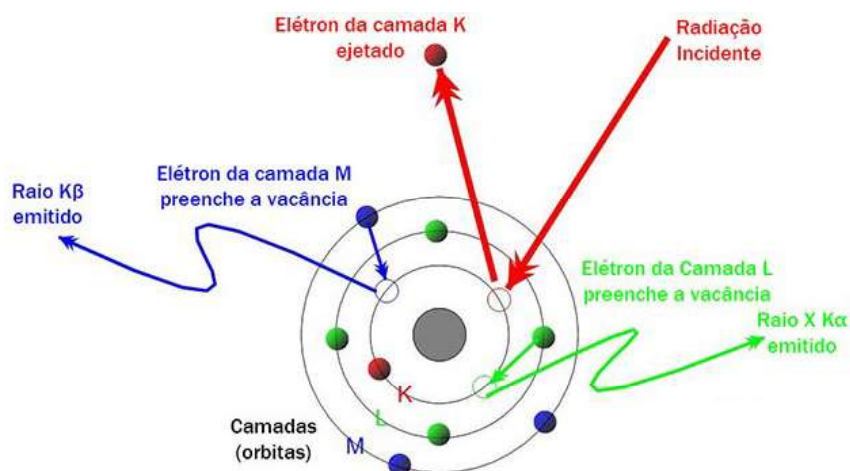
4.6.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS ou EDX)

Essa técnica de caracterização, geralmente acoplada ao MEV, baseia-se na detecção de raios X emitidos pela amostra após a interação do feixe de elétrons do microscópio. Tal interação provoca transições eletrônicas nos átomos da amostra, e cada elemento possui emissões características de raios X, permitindo sua identificação com a possibilidade de mapeamento espacial (Mannheimer, 2002).

A figura 52 ilustra a estrutura atômica emitindo energia de raios X devido à transição eletrônica. É possível compreender que, após o bombardeamento do feixe de elétrons, ocorre a ejeção dos elétrons atômicos e uma subsequente compensação de ocupação, na qual os elétrons de uma camada mais energética liberam energia na forma de raios X e ocupam os lugares dos elétrons ejetados (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022a).

O MEV usado na pesquisa pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pós-Graduação em Ciências de Materiais da UFPE, também tem um detector de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplado, fabricado pela Oxford Instruments. Esse detector permite a análise química qualitativa (mapeamento da composição em diferentes áreas) e a análise semiquantitativa de amostras. Ele pode detectar um amplo espectro de elementos, desde o berílio (Be) até o califórnio (Cf), com um limite de detecção de aproximadamente 1 átomo%; no entanto, é importante observar que essa técnica apresenta baixa sensibilidade para elementos mais leves que o sódio (Na) (Oxford Instruments, 2018).

Figura 52: Esquema de uma estrutura atômica emitindo raios X devido à transição eletrônica com o feixe incidente de elétrons, a ejeção do elétron de camada interna, a transição eletrônica e por a emissão de fótons de raios X característica



Fonte: Adaptado de Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022a).

Resumidamente, as amostras de nanoestruturas foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas em grades de cobre revestidas com um filme de carbono amorfo para geração de imagens STEM e análise EDS.

4.6.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na MET (ou TEM - *Transmission Electron Microscopy*), as imagens são formadas quando uma tela, seja ela fluorescente ou um filme fotográfico, é excitada por um feixe de elétrons que atravessa a amostra. Este feixe é gerado pelo aquecimento de um filamento no vácuo, e os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. O feixe é então defletido por lentes eletromagnéticas, focalizado no plano do objeto pelo condensador e formado pela objetiva, antes de ser ampliado (Mannheimer, 2002).

Durante a formação da imagem na MET, as estruturas das amostras analisadas que desviam os elétrons, chamadas de elétrons densos, resultam em partes escuras, já as estruturas transpassadas pelos elétrons, chamadas de elétrons lúcidos, resultam em partes claras da imagem (Mannheimer, 2002).

O Microscópio eletrônico de transmissão utilizado é um Tecnai G2 Spirit BioTWIN, produzido pela empresa FEI, com aceleração de 20 até 120 kV de voltagem e magnificação de até 300.000 vezes (resolução de linha de 0,4 nm). As imagens são visualizadas no computador através de uma câmera CCD, além da opção de observar na tela de fósforo. Para amostras

biológicas, medidas com análises de cortes ultrafinos (70 nm) quando incorporadas em resina epóxi para microscopia eletrônica (FEI, 2004).

Nas medidas com as amostras de nanoestruturas revestidas com sílica da pesquisa, as mesmas foram diluídas em água deionizada e duas gotas foram adicionadas a uma grade de malha de cobre revestida com um filme de carbono amorfo, sendo deixadas para secagem ao ar em temperatura ambiente, dentro de recipiente fechado.

4.6.2.4 *Microscopia Eletrônica de Transmissão com Varredura (ou STEM)*

O MEV-FEG MIRA 3 da TESCAN permite adquirir imagens por transmissão de elétrons em amostras muito finas, menores que 100 nm, utilizando o sistema de detecção STEM embutido no MEV. A STEM é uma técnica de caracterização que integra os princípios da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dentro de um microscópio eletrônico de varredura.

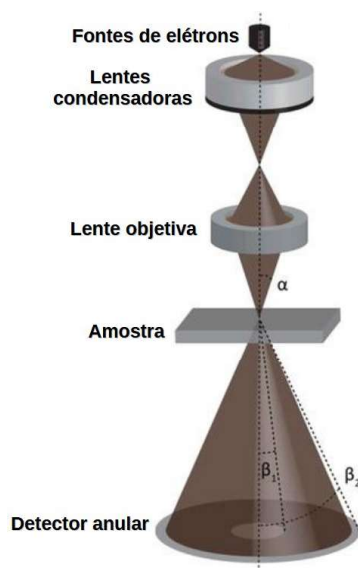
Diferentemente da TEM convencional, onde o feixe de elétrons ilumina a amostra uniformemente, no STEM o feixe é convergido em um ponto da amostra e a atravessa, em seguida, o feixe varre a amostra ponto a ponto (como um MEV tradicional). A resolução espacial alcançada é superior a um MEV, porém fica abaixo de um TEM.

Os elétrons transmitidos são coletados por detectores especializados, como o de campo claro (BF), campo escuro anular (ADF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). O detector BF capta elétrons espalhados em ângulos menores, enquanto o ADF e o HAADF detectam elétrons espalhados em ângulos maiores. O HAADF, em particular, gera imagens com contraste proporcional ao quadrado do número atômico (Z^2), permitindo a diferenciação composicional.

A Figura 53 apresenta partes internas de STEM com o feixe de elétrons focalizado com ângulo de convergência α , que varre ponto após ponto da amostra. Os elétrons dispersos são coletados por um detector anular com ângulos interno (menor) e externo (maior) β_1 e β_2 , respectivamente.

Além das imagens estruturais, o STEM pode ser combinado com técnicas espectroscópicas, como a Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (EELS) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX). A EELS, por exemplo, mapeia a distribuição elementar e a estrutura eletrônica com alta sensibilidade, enquanto a EDX oferece uma análise composicional complementar.

Figura 53: Esquema com as principais componentes de um STEM



Fonte: Adaptado de Bos *et al.* (2018).

No STEM são usadas em grades de cobre padrão para TEM (diâmetro de 3 mm), onde a amostra é montada sobre filmes finos de carbono. Os elétrons que passam pela amostra são coletados por um detector STEM localizado abaixo da amostra, no trajeto do feixe refratado. O detector STEM pode ter modos de: campo claro (*Bright Field*) – coleta elétrons não espalhados, responsáveis pela imagem de contraste por massa/espessura e campo escuro (*Dark Field*) – coleta elétrons espalhados em altos ângulos, responsáveis pela imagem com contraste por estrutura/cristalinidade.

Para o modo STEM no MEV, a instalação de um componente específico (*holder STEM*), que serve como porta amostra. No *holder* é previamente encaixada a grade de TEM, antes de conectá-lo no MEV. Após o MEV fechado e o nível de vácuo alcançado, o modo STEM é selecionado no software. Inicia-se o scan e é possível registrar as imagens e efetuar outras caracterizações como o EDX .

4.6.3 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura cristalina de materiais, permitindo compreender a organização atômica no espaço e avaliar a fração cristalina de uma amostra. No método de difração de raios X de pó, um feixe de comprimento de onda fixo ($\text{Cu}_{K\alpha}$) de raios X é direcionado a uma amostra, a qual deve ser preparada de forma a garantir uma distribuição aleatória dos cristalitos em todas as direções possíveis, sem

orientação preferencial. Dessa maneira, os planos cristalográficos ficam representados em todas as direções, permitindo que, para cada conjunto de planos, alguns cristais estejam alinhados no ângulo de Bragg (θ), possibilitando a ocorrência da difração (Kinast, 2000; West, 2014).

O método de difração de raios X de pó é essencial para a análise qualitativa de fases cristalinas, uma vez que cada material cristalino apresenta um padrão de difração do pó único, frequentemente considerado uma "impressão digital" do material. O padrão de difração de um pó é influenciado pelos fatores: o tamanho e a forma da célula unitária, e a posição e o número atômico dos átomos dentro da célula. Assim, mesmo que dois materiais compartilhem a mesma estrutura cristalina, a substituição de átomos pode resultar em espectros distintos. A identificação de fases cristalinas desconhecidas é realizada por meio da comparação dos difratogramas experimentais com padrões de referência, como os fornecidos pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), entre outros bancos de dados (Kinast, 2000; West, 2014).

Nesta pesquisa, utilizou-se o equipamento Rigaku SmartLab®, que conta com uma fonte de raios X de ânodo giratório de 9 kW de alto fluxo (PhotonMax), acoplada ao detector multidimensional 2D HyPix-3000, de alta resolução de energia. Os padrões de difração obtidos no modo 2D foram processados para uma análise qualitativa mais abrangente. O sistema também incorpora um goniômetro de malha fechada θ/θ de alta resolução, permitindo ajustes precisos durante a medição.

Parâmetros de assimetria são particularmente relevantes para o ajuste dos picos em baixos ângulos, e a utilização do parâmetro refinável que descreve o deslocamento experimental da origem da escala 2θ é essencial para garantir a precisão dos resultados (Kinast, 2000).

Para o refinamento estrutural dos dados obtidos, foi utilizado o software FullProf, baseado no método de Rietveld. Esse programa possibilita o refinamento de diversos parâmetros estruturais, incluindo os parâmetros de rede, as posições atômicas e os fatores de ocupação, além de ajustar o perfil dos picos de difração. O refinamento requer uma estratégia bem definida, pois o software pode convergir para mínimos locais caso os parâmetros iniciais não sejam adequadamente configurados. Além disso, erros podem surgir devido a avaliações equivocadas dos fatores de qualidade do ajuste, os quais são suscetíveis a artefatos experimentais e computacionais (Kinast, 2000).

Uma medida importante do DRX é o tamanho médio dos cristalitos (D), a equação de Scherrer para estimar (D) é detalhada na Equação (4.1):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (4.1)$$

onde: K é a constante de forma (0,9 para materiais esféricos); λ é o comprimento de onda da radiação K_α do Cobre (1,5406 Å); β é a largura do pico em radianos. Como exemplo, para a largura de pico de $4^\circ = 0,0698$ rad), e um ângulo de Bragg de $\theta = 11,34^\circ$), o tamanho médio dos cristalitos calculado pela Equação de Scherrer é de:

$$D = \frac{0,9 \times 1,5406}{0,0698 \times \cos(11,34^\circ)} = \frac{1,38654}{0,0683} \approx 20,3 \text{ Å ou } 2,03 \text{ nm}. \quad (4.2)$$

4.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Após a segunda Guerra Mundial, com as primeiras termobalanças comerciais produzidas, a instrumentação termoanalítica evoluiu, levando ao aumento do uso dos métodos de termoanálise (Keyser, 1953).

Dentre essas técnicas termoanálises destaca-se a Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric analysis*), que é uma técnica analítica utilizada para medir a variação da massa (Δm , em mg ou %) de uma amostra em função da temperatura (T, normalmente em °C) ou do tempo (t, em min), enquanto a amostra é submetida a um aquecimento controlado Daniel *et al.* (2014). Isto é, matematicamente, a massa é uma função de T ou t em termogravimetria, equação 4.3:

$$\Delta m = f(T) \text{ ou } f(t). \quad (4.3)$$

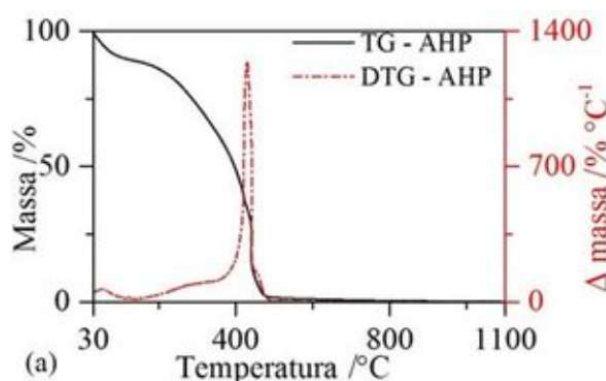
Na TGA, a amostra é colocada em uma balança de alta precisão, dentro de uma câmara com controle atmosférico. A câmara pode estar preenchida com gases inertes, como nitrogênio ou argônio, ou gases reativos, como oxigênio, dependendo do objetivo do experimento. A amostra é então aquecida a uma taxa de aquecimento controlada (em °C/min), enquanto a balança monitora continuamente a variação de massa. A típica curva de uma TGA é composta pelos degraus que correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados com finalidades quantitativas (Ionashiro; Giolito, 2005).

Já na termogravimetria diferencial ou derivada (DTG, do inglês *Differential Thermogravimetric*), a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo, matematicamente representado pela equação 4.4:

$$\frac{dm}{dT} \text{ ou } \frac{dm}{dt} = f(T) \text{ ou } f(t). \quad (4.4)$$

W. L. de Keyser foi o primeiro a sugerir o uso da DTG (Keyser, 1953). Ele montou um sistema, em que a balança suspende duas amostras idênticas sobre dois fornos idênticos, aquecidos linearmente, mas um deles sendo mantido cerca de 5 °C mais quente que o outro. Assim ficou estabelecido que um diferencial de massa é proporcional à razão de aquecimento dos fornos. Um exemplo de curva de TG e DTG estão na Figura 54.

Figura 54: Termogravimetria: curvas TG e DTG do ácido húmico padrão (AHP). Razão 10 °C/min; fluxo de ar sintético = 100 mL/min; cadinho alumina (n=1)



Fonte: Daniel *et al.* (2014).

Portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa a amostra sofreu naquele intervalo de temperatura (Daniel, 2014).

As curvas de TG dos nanobastões e nanocompósitos produzidos foram obtidas utilizando uma termobalança Shimadzu, modelo TGA 50H, usando uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C. As amostras foram acondicionadas em cadinho de platina com uma massa em torno de 12 ($\pm 0,5$) mg.

4.6.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As curvas de magnetização apresentadas neste estudo foram obtidas utilizando um magnetômetro amostra vibrante (VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*) pertencente ao Departamento de Física da UFRN. O equipamento de VSM usado foi o modelo 7404, fabricado pela

Lake Shore Cryotronics, que tem uma sensibilidade para medição de momento magnético de $0,1 \mu emu$ e é capaz de aplicar campo magnético uniforme de -21.7 to 21.7 kOe (Lake Shore, 2006).

A importância das medidas magnéticas reside na determinação do campo coercitivo e da magnetização de saturação, tais propriedades permitem verificar quais são os ordenamentos magnéticos predominantes nos nanomateriais trabalhados neste estudo e, por consequência, como eles se classificam com seu comportamento magnético. Uma classificação possível é o paramagnetismo, cujo elétrons constituintes dos átomos na ausência de campo possuem orientações aleatórias, tendo como resultado um momento magnético total nulo.

No entanto, na presença de um campo magnético externo, os momentos tendem a alinhar-se na direção deste campo, o que faz surgir uma susceptibilidade, embora a temperatura afete o alinhamento (de modo inversamente proporcional) (Chikazumi, 1997). O modelo de momento magnético de Langevin descreve a susceptibilidade dependente da temperatura, nele a definição de magnetização $\vec{M}$ em sistema físico paramagnético na direção definida pelo campo magnético externo aplicado, é descrita como a equação 4.5:

$$\vec{M} = \vec{M}_s \cdot L(a) = \vec{M}_s \cdot \left(\coth(a) - \frac{1}{a} \right), \quad (4.5)$$

onde: $\vec{M}_s$ é a magnetização de saturação e $L(a)$ é a função de Langevin.

A magnetização de saturação é dada pela equação 4.6:

$$\vec{M}_s = \frac{N \cdot \vec{\mu}}{V}, \quad (4.6)$$

onde: N é número de partículas, $\vec{\mu}$ é o momento magnético de uma partícula e V é o volume de uma partícula.

Já a é o argumento da função Langevin que expresso pela equação 4.7:

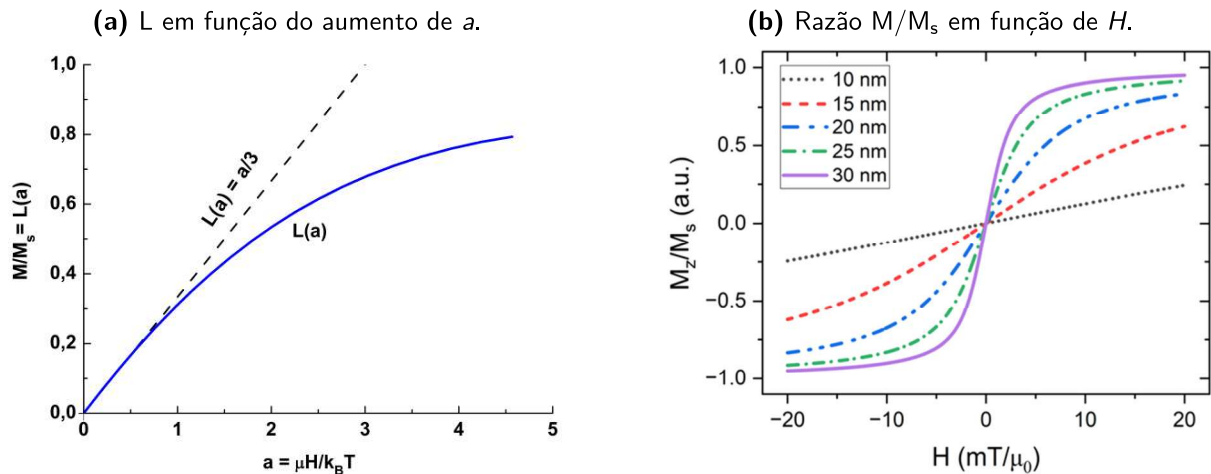
$$a(H, T) = \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right), \text{ logo } M(\vec{H}, T), \quad (4.7)$$

onde: $\vec{H}$ é o campo magnético externo aplicado sobre a amostra, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A interpretação da função de Langevin leva a duas conclusões: 1) que a saturação ocorrerá se a for grande o suficiente; e 2) quando a for pequeno, a magnetização varia linearmente com $\vec{H}$ (Chikazumi, 1997).

A Figura 55 mostra as curvas do modelo de Langevin e sua aproximação para o termo de primeira ordem da expansão de Taylor, gráfico (a), enquanto no gráfico (b) a simulação de

cinco *loops* de histerese de nanopartículas com diâmetros distintos (10 nm até 30 nm), sendo que a razão (M/M_s) entre a magnetização e a magnetização de saturação está em função do campo aplicado que varia de -20 mT até +20 mT (Yari *et al.*, 2023).

Figura 55: (a) Plot da função de Langevin em função de a Eq.(45). Já na (b) 5 diferentes curvas de Langevin de nanopartículas superparamagnéticas



Fonte: Adaptado de Yari *et al.* (2023)

Quando partículas tipicamente ferromagnéticas ou ferrimagnéticas apresentam dimensão nanométrica como as apresentadas na figura 55b(b), elas deixam de apresentar as características ferromagnéticas, e a magnetização do monodomínio magnético fica oscilante, devido ao fato de a energia térmica do ambiente passar a ficar próxima da energia de ordenamento magnético de cada nanopartícula. Tendo agora um comportamento semelhante ao paramagnetismo descrito pela teoria de Langevin, essas nanopartículas passam a ser chamadas de superparamagnéticas e o fenômeno de superparamagnetismo (Chikazumi, 1997).

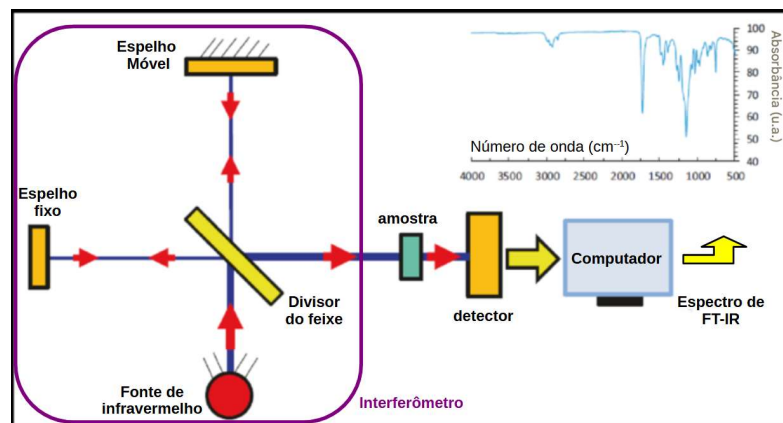
4.6.6 Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um dos instrumentos baseados em espectroscopia de infravermelho, que analisa as absorções de radiação decorrentes das vibrações atômicas de uma molécula nas frequências específicas nessa região do espectro eletromagnético. Moléculas podem ser identificadas por FTIR, já que moléculas distintas apresentam perfis diferentes de espectros de infravermelho (Al-Harbi; Abd-Elrahman, 2024).

O diagrama mostrado na Figura 56 esquematiza o funcionamento de um espectrômetro

FTIR, que consiste essencialmente de um interferômetro para medir a energia que está sendo transmitida pela amostra (Al-Harbi; Abd-Elrahman, 2024).

Figura 56: Diagrama resumido da operação de um instrumento de FT-IR



Fonte: Adaptado de Al-Harbi e Abd-Elrahman (2024).

A radiação infravermelha emitida por uma fonte de infravermelho passa por um interferômetro, e em seguida comprimentos de onda de energia específicos são absorvidos pela amostra, e o feixe transmitido atinge um detector cujo sinal é processado por um computador. Onde a transformação de Fourier dos sinais do interferograma processados gera o espectro de infravermelho.

A posição das bandas de absorção na região do IV está relacionada com a natureza dos átomos presentes em um dado material. A frequência de vibração no IV pode ser determinada considerando a Equação 4.8 simplificada (Diem, 1993):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}, \quad (4.8)$$

onde: ν é a frequência vibracional, k_f é a constante elástica e μ é a massa das moléculas.

De acordo com a Equação 4.8, compostos mais leves (com menor massa reduzida) apresentarão valores de frequência maiores do que os compostos mais pesados (Diem, 1993).

Os reagentes químicos e os nanomateriais produzidos foram analisados com um espectrômetro ATR modelo Alpha-II fabricado pela Bruker, com um interferômetro Rocksolid. Esse dispositivo possui três cristais de diamante, germânio e ZnSe, permitindo uma resolução espectral de $0,75 \text{ cm}^{-1}$. O Alpha-II também conta com módulos de DRIFT e de transmissão, além de um conjunto de bibliotecas com milhares de espectros de substâncias catalogadas para comparação com as novas amostras mensuradas (BRUKER, 2017).

As amostras foram preparadas dispersando 2 % de pó das nanoestruturas magnéticas em 98 % de pó de KBr anidro (4 mg e 196 mg, respectivamente), os quais foram homogeneizados em almofariz e pestilo de ágata. Após a homogeneização e solidificação dos nanocompósitos, os espectros de FTIR foram obtidos no modo ATR com um cristal de diamante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados das análises utilizando seis técnicas distintas de caracterização, conforme descritas no Capítulo 4. O processo de caracterização inicia-se com a avaliação dos nanomateriais magnéticos. Em seguida, detalha-se as medições realizadas nos nanocompósitos já formados, proporcionando uma análise das suas propriedades físicas. Por fim, discute-se os resultados dos testes antibacterianos, que avaliam tanto a eficácia dos nanomateriais magnéticos quanto da resina e dos nanocompósitos, como informação relevante para futuros materiais que deverão explorar também os novos mecanismos propostos com vistas à inativação viral.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS

5.1.1 Nanopartículas magnéticas NPFeO e NPNi

5.1.1.1 Difração de Raios X (DRX) das NPFeO e NPNi

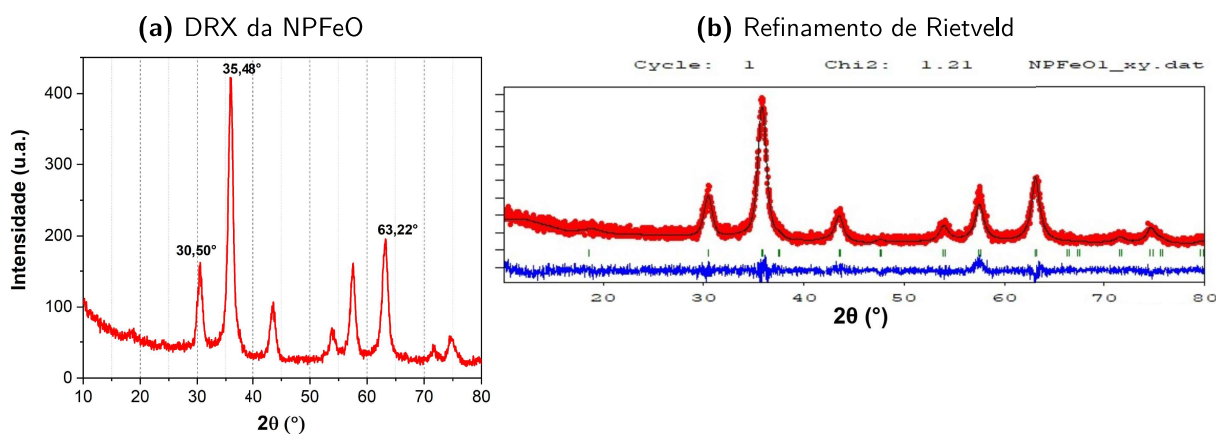
O padrão de difração de raios X das NPFeO é mostrado na Figura 57, onde em (a) observa-se o DRX com os picos indexados e em (b) observa-se o difratograma com o refinamento de Rietveld. Os picos característicos da estrutura espinélio estão presentes, sendo o pico de maior intensidade localizado em $35,48^\circ$ referente ao plano (311). O pico estreito é típico de óxidos de ferro, e a largura a meia altura reduzida nesse pico é um indicador de partículas bem cristalinas e com diâmetro médio superior a 20 nm (quando comparado ao perfil dos picos das NPNi).

O gráfico apresentado na Figura 57(b) é um DRX processado no software *FullProf*, que refina estruturas cristalinas por meio do método de Rietveld, com o auxílio da ficha *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) 77592. Os dados experimentais (ou pontos vermelhos) representam a intensidade da radiação difratada em função do ângulo 2θ . Os picos mais intensos são $35,48^\circ$, $63,22^\circ$, $56,60^\circ$ e $30,50^\circ$ e todos estão presentes na ficha ICSD-77592.

A curva de ajuste (linha preta) é o perfil calculado pelo método de Rietveld. O perfil de ajuste convergente entre a curva preta e os pontos vermelhos indica que o modelo estrutural (a ficha) é adequado, tal afirmação é corroborada pela curva de diferença entre os dados experimentais e os calculados (linha azul), cujas variações maiores mostram as partes onde os pontos vermelhos e a linha preta possuem maior divergência. Os desvios são pequenos em sua

maioria, indicando boa qualidade do refinamento. O ponto mais destoante é o $2\theta = 56,6^\circ$, ainda assim, diverge pouco.

Figura 57: Difratoograma obtido para as nanopartículas de magnetita (NPFeO)



Fonte: o autor (2025).

O valor de $\chi^2 = 1,21$ (e $Gof = 1,1$) próximo de 1 sugere que o ajuste estatisticamente é bom, com pouca discrepância entre o modelo e os dados experimentais. Tal χ^2 sugere a presença de uma fase apenas de magnetita, pois ao incluir outras fases o ajuste de χ^2 não chega próximo ao valor encontrado para magnetita isolada.

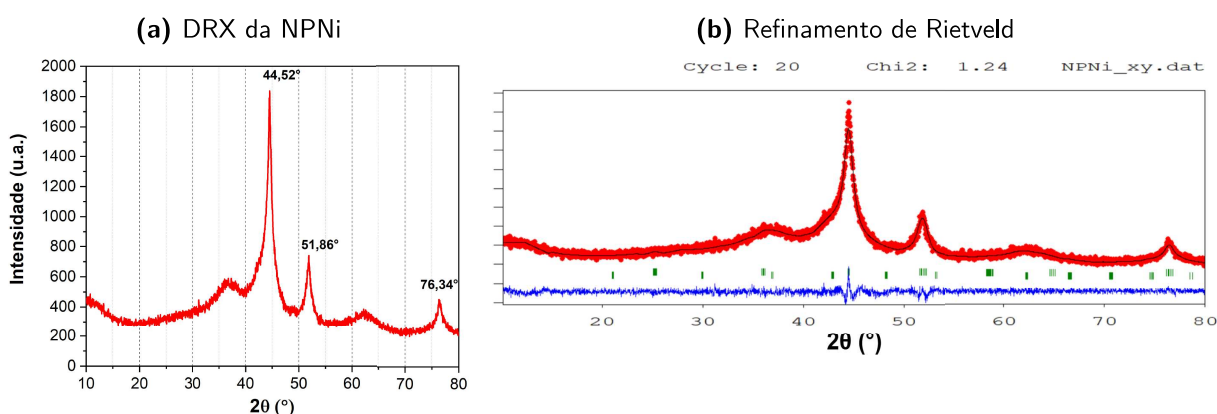
A magnetita possui valores dos parâmetros de rede da estrutura de 8.315 Å, segundo a ficha ICSD-77592. Baaziz (2014) em seu trabalho obteve para duas sínteses de nanopartículas de 20 nm valores de parâmetro de rede de 8.397 e 8.391 Å com tamanho do cristalito de 24,0 e 18,7 nm. Enquanto Dolci (2018) obteve um valor de 8.391 Å com tamanho de cristalito de 13 nm, muito menor que os 21,2 nm obtidos por TEM, o que ele atribuiu à presença de deslocamentos de rede induzidos pela oxidação das NPs (Baaziz *et al.*, 2014; Dolci, 2018).

O refinamento por Rietveld confirma que as NPFeO são magnetita com estrutura cúbica do tipo espinélio invertido (Fd-3m), o parâmetro de rede de 8,350 Å e o tamanho do cristalito calculado é igual a 8,25 nm, indicando comportamento potencialmente superparamagnético.

O difratograma mostrado na Figura 58, das NPNi, aponta uma leve elevação no *background* que indica uma possível fase amorfa, provavelmente devido à fina camada de NiO na superfície. O pico de 44° (111), pico principal das NPNi, com maior elevação e largura a meia altura mais larga que no difratograma anterior (Fig. 57), isto indica que o tamanho de partícula é menor que 20 nm, o que corrobora com o tamanho de NPs apresentado pelo fabricante (de 5 a 20 nm). A ficha ICSD-43397 ressalta que o parâmetro de rede para o Ni-Ni é 3,515 Å.

Os picos principais estão localizados em torno 44°, 51° e 76°, em 58(a), e são característicos do níquel metálico (fase cúbica de face centrada ou estrutura FCC). Em 58(b), os traços verdes correspondem às posições dos picos previstos para a fase de Ni metálico e para uma fase de NiO (ficha ICSD-28834), pois foi o modelo teórico utilizado com os melhores resultados no refinamento (quando comparado com os resultados de apenas uma fase Ni-Ni).

Figura 58: Difratoograma obtido com as nanopartículas de níquel (NPNi)



Fonte: o autor (2025).

O ajuste das NPNi chegou ao valor $\chi^2 = 1,24$ (ou Gof = 1,113) com o acréscimo da fase NiO, antes com uma fase o valor de χ^2 era 1,38. Este valor indica um ajuste satisfatório, com a diferença entre os dados experimentais (pontos vermelhos) e o modelo teórico (linha preta) dentro de uma faixa aceitável. A linha azul (resíduos) apresenta pequenas oscilações nos dois picos principais, mas são apenas pequenas variações na intensidade, ainda assim o modelo descreve bem os dados experimentais. Portanto, pode-se concluir que as nanopartículas são predominantemente de níquel metálico com uma camada de óxido de níquel.

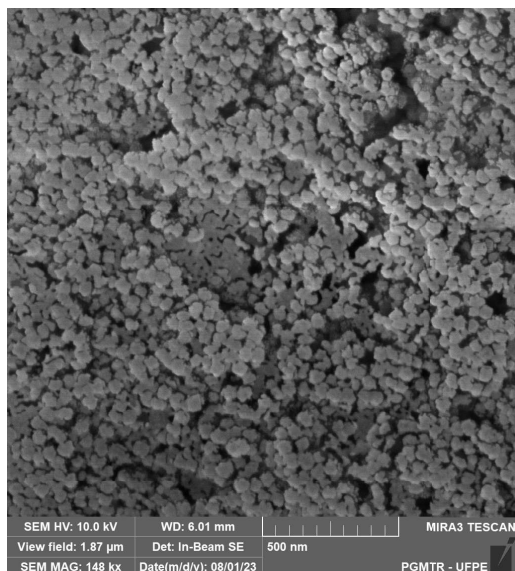
5.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para confirmar os dados nominais de diâmetro médio das nanopartículas NPFeO e NPNi, foram realizadas as análises com MEV e MET.

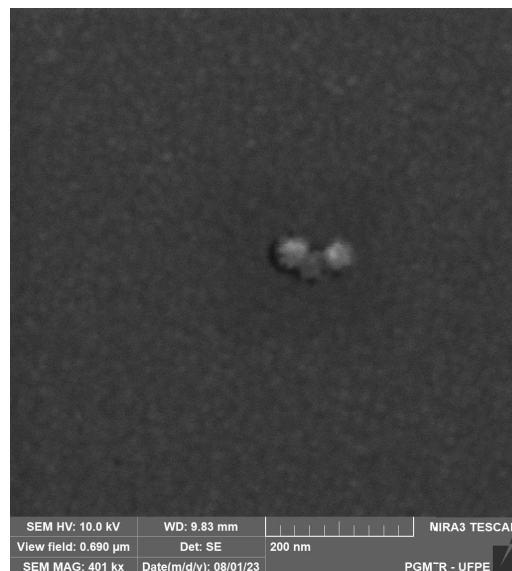
As medidas estão na figura 59, para as NPFeO, que exhibe as micrografias de MEV. Em 59(a) observa-se um aglomerado de partículas e em 59(b) apenas duas isoladas (ampliação 401 mil vezes). As NPFeO apresentam clara regularidade no formato, porém com uma pequena variação no diâmetro, sendo o diâmetro médio de 32 nm calculado através da distribuição das medidas (Fig. 61(a)) de imagens catalogadas.

Figura 59: Imagens de MEV das nanopartículas de magnetita (NPFeO)

(a) Partículas com escala de 500 nm.



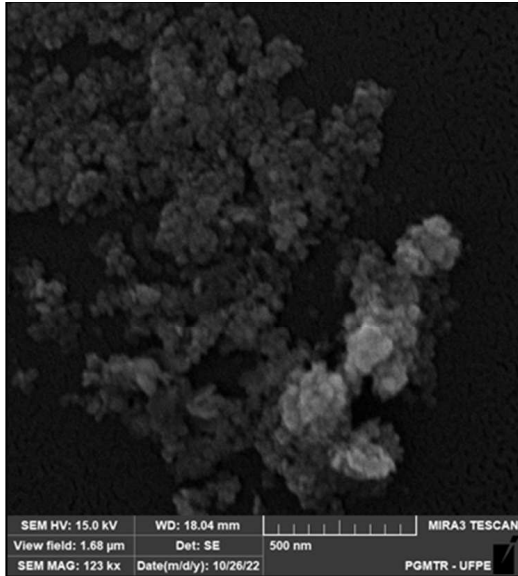
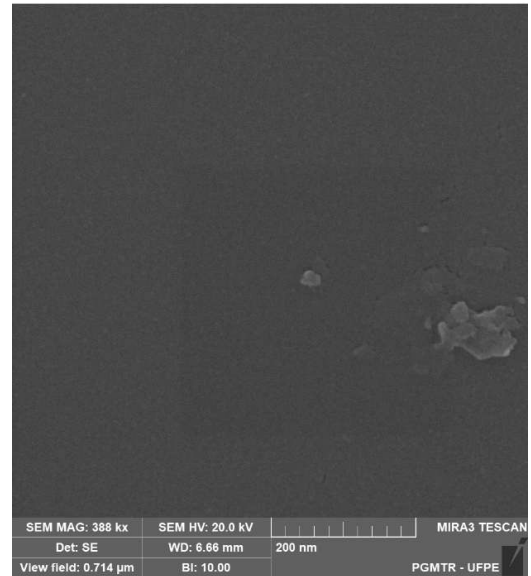
(b) Duas partículas com escala de 200 nm.



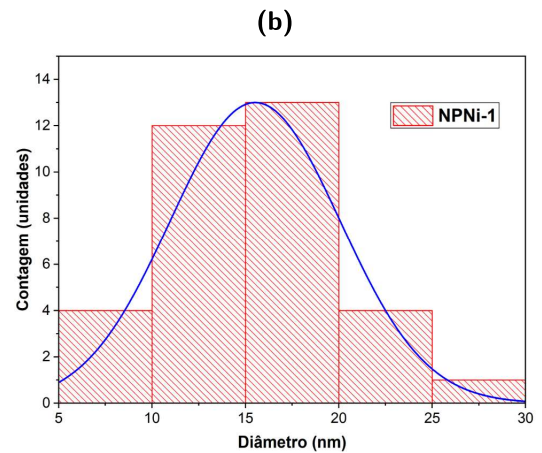
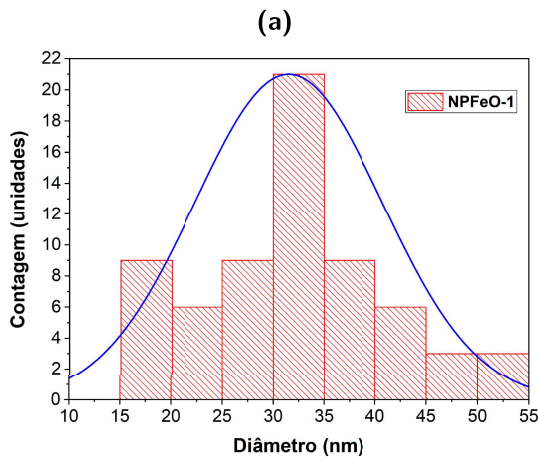
Fonte: o autor (2025).

Em relação aos valores nominais de tamanho de partículas da magnetita, segundo a bibliografia, o diâmetro médio deve ser de 10 nm, porém o valor de diâmetro médio medido foi de 32 nm e as partículas foram encontradas no intervalo de 15 a 55 nm. A discrepância entre os diâmetros esperados e os encontrados pode ser atribuída a alguma variação durante o processo de fabricação. O formato exibido pela maioria das nanopartículas é um formato esférico, à primeira vista, já a parcela menor exibe o formato cúbico (um exemplo está nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão na subseção 5.1.1.3).

A figura 60 mostra as imagens das NPs de níquel obtidas com o MEV. Neste caso, ao contrário do que ocorreu com as partículas dos fluidos magnéticos, as medidas das NPNi ficaram dentro do intervalo nominal de 5-20 nm indicado pelo fabricante, enquanto o diâmetro médio ficou com 16 nm. Assim como nas NPFeO, o formato da NPNi é regular mas o diâmetro varia entre as partículas. O histograma das medidas dos diâmetros das NPs está exposto na figura 61(b), e para a montagem do histograma foram usados dados de quatro imagens de MEV.

Figura 60: Imagens de MEV das nanopartículas de níquel (NPNi)**(a)** Partículas em escala de 1 μm .**(b)** Partícula isolada em escala de 200 nm.

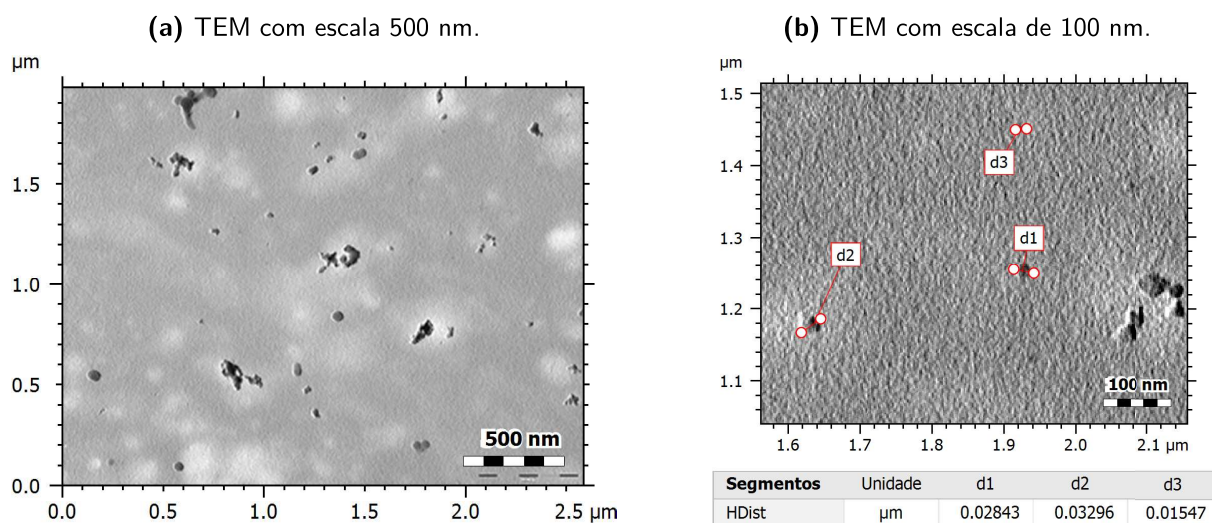
Fonte: o autor (2025).

Figura 61: Histogramas dos diâmetros das (a) NPFeO e das (b) NPNi

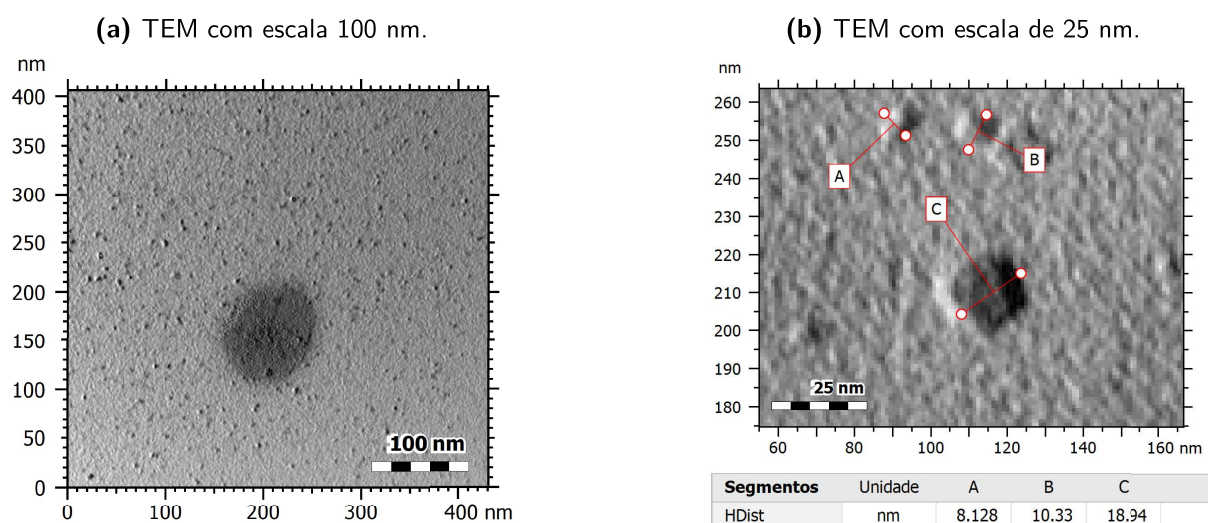
Fonte: o autor (2025).

5.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de NPFeO e NPNi

As Figuras 62 e 63 trazem as imagens de MET das NPFeO e das NPNi, evidenciando partículas que possuem diferentes formatos (esféricos e cúbicos, principalmente). Esse comportamento de múltiplos formatos e diâmetros também é encontrado na bibliografia revisada (Pertou *et al.*, 2019; Orives *et al.*, 2020). As medidas feitas com software de tratamento de imagens trazem a confirmação do intervalo do tamanho das NPs, observadas no MEV, pois os valores encontrados nos histogramas encontram-se no mesmo intervalo medido nas imagens.

Figura 62: Imagens de MET das nanopartículas NPFeO

Fonte: o autor (2025).

Figura 63: Imagens de MET das nanopartículas NPNi

Fonte: o autor (2025).

5.1.1.4 Medidas de magnetização das NPFeO e NPNi

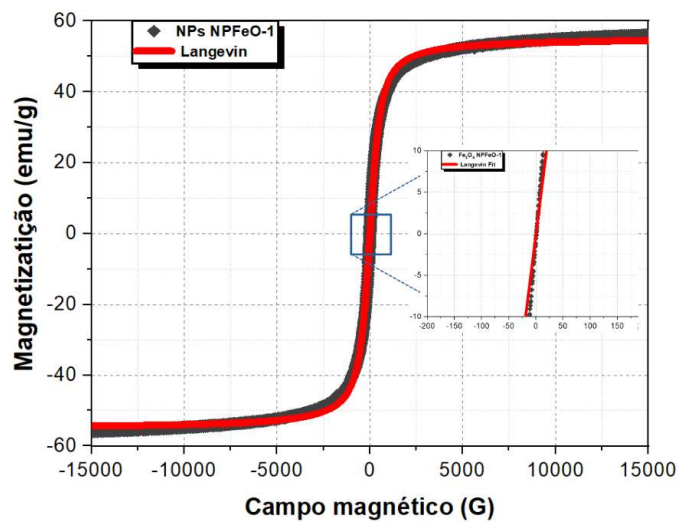
As Figuras 64 e 65 mostram os resultados de magnetometria de amostra vibrante (VSM) de NPFeO e NPNi, respectivamente. Sendo que elas foram realizadas à temperatura ambiente (300 K).

Observa-se que, mesmo sendo o níquel e o ferro materiais magneticamente macios em *bulk*, devido ao baixo valor das constantes de anisotropia magnetocristalina, o laço de histerese é

estreito quando medido na direção paralela ao campo aplicado, isto se deve ao fato de as nanopartículas estarem em um estado superparamagnético, ou pelo menos a maioria delas, que é mais estreito que o apresentado em micro ou macroestruturas dessas substâncias.

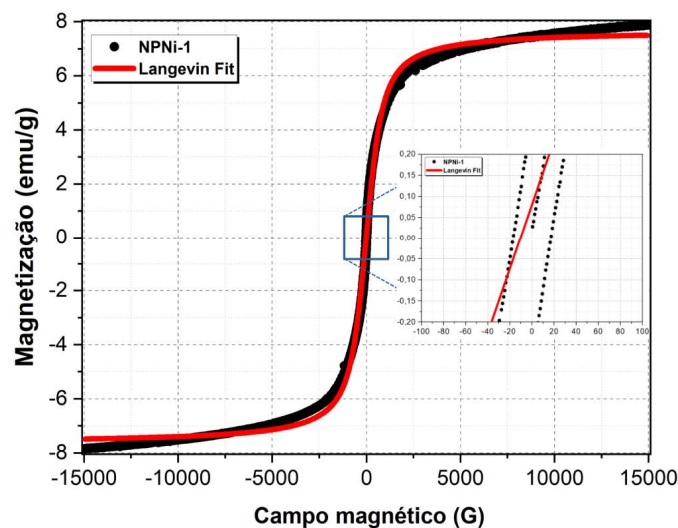
As curvas de Langevin presentes nos gráficos ressaltam que as nanoestruturas apresentam comportamento magnético, apenas com a presença de campo externo. Tal curva é calculada para confirmar se a histerese medida segue o padrão do estado superparamagnético.

Figura 64: Laço de histerese feito com 25 mg das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), com a curva de Langevin (linha vermelha)



Fonte: o autor (2025).

Figura 65: Curva de histerese feita com 50 mg das nanopartículas de níquel, com a curva de Langevin (linha vermelha)



Fonte: o autor (2025).

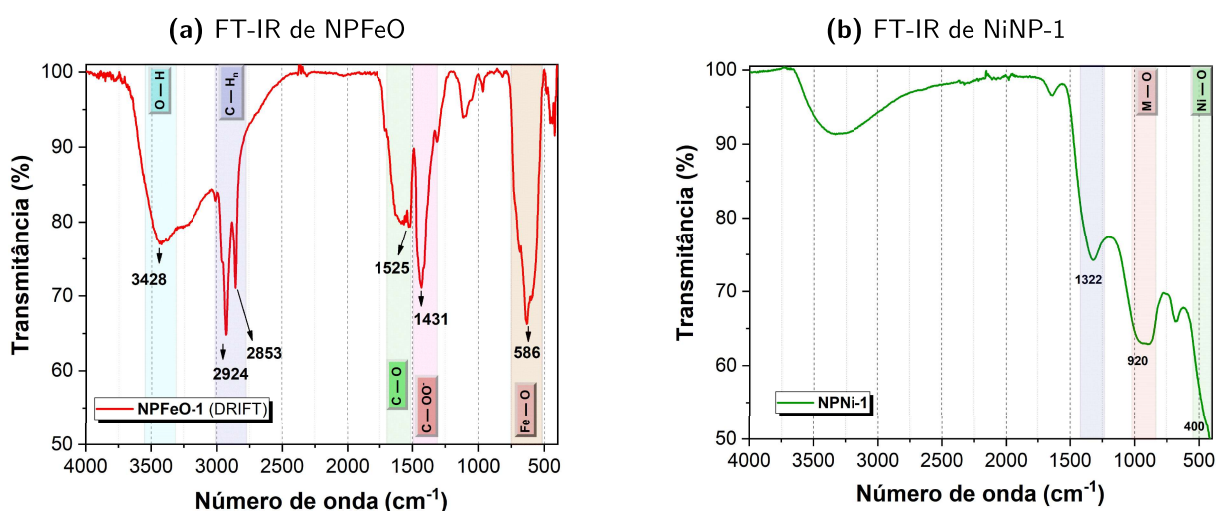
Em ambas as figuras, o comportamento parece estar de acordo com o esperado para

um sistema com predominância isotrópica e dimensões nanométricas menores ou iguais aos diâmetros críticos. Essas medidas foram úteis para determinar o campo coercitivo das amostras. Nas NPFeO, o valor é quase zero, o que as classifica como superparamagnéticas, como mostra a amplificação presente na figura 64 e 65. A magnetização de saturação para a amostra de NPFeO é 55 emu/g e para a amostra de NPNi é de 7,5 emu/g. Já a coercividade é de 0,4 G para NPFeO e 17 G para NPNi. Os valores são diferentes, mas na mesma ordem de grandeza, dos alcançados nas referências (Lian *et al.*, 2004; Cho; Lee; Kim, 2022).

5.1.1.5 Infravermelho com transformada de Fourier de NPFeO e NPNi

Os espectros na região do IV foram realizados a cada 3 lavagens a fim de monitorar a remoção do ácido oleico livre, utilizado nas preparações. Os espectros de FT-IR foram realizados a fim de confirmar se as ligações através das principais bandas características estão presentes, e a Figura 66 traz os espectros obtidos para as nanopartículas de magnetita (a) e níquel (b).

Figura 66: Espectro de infravermelho sintetizado para as NPs de Fe_3O_4 e Ni



Fonte: o autor (2025).

Na Figura 66(a) são notados três picos em destaque. O primeiro de 2924 cm^{-1} , o segundo em 586 cm^{-1} e o terceiro em 1431 cm^{-1} . Os modos vibracionais em 1431 cm^{-1} correspondem às deformações $\delta_s(\text{C-H})$. As atribuições estão de acordo com Dolci (2018) para nanopartículas de magnetita de 20 nm, a presença de um surfactante. A banda larga entre 750 e 500 cm^{-1} , com intensidade máxima em 586 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento $\nu(\text{Fe-O})$ do óxido de ferro.

As lavagens das nanopartículas foram realizadas até que as bandas $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C=O})$ e $\rho(\text{C-})$

H) praticamente desapareceram, e a razão entre as bandas $\nu_{as}(\text{CH})$ -2924 cm^{-1} e $\nu(\text{Fe-O})$ -586 cm^{-1} chegou em torno de 1. Dolci (2018) demonstrou que foram necessárias 11 lavagens para purificar nanopartículas de 5 nm e 6 lavagens para nanopartículas de 20 nm.

Devido às distintas características dos estiramentos $\nu(\text{Fe-O})$ no espectro de IV entre maghemita e magnetita, essa técnica pode ser útil na diferenciação entre as duas fases. Segundo Daou *et al.* 2007, a maghemita exibe várias bandas na faixa de 800 a 400 cm^{-1} , com destaque para a banda mais intensa em 638 cm^{-1} , enquanto a magnetita apresenta uma única banda larga em torno de 571 cm^{-1} (variando entre 570 e 590 cm^{-1}), com um ombro em 700 cm^{-1} , atribuído à superfície de oxidação (Daou *et al.*, 2007).

Na Figura 66(b) são notados três picos em destaque. O primeiro de 1332 cm^{-1} , o segundo em 920 cm^{-1} e o terceiro em 400 cm^{-1} . Mas, neste caso, o pico de 400 cm^{-1} é o que mais se destaca. A interpretação dos picos identificados inclui a análise das bandas características e associadas aos modos vibracionais das ligações químicas presentes.

A banda com pico em 1322 cm^{-1} , é atribuída a estiramentos assimétricos de grupos funcionais contendo oxigênio, como o C-OO (carboxilato). Essa vibração indica interações superficiais de ligantes orgânicos (compostos orgânicos usados durante a síntese das NPNi) ou a presença de óxidos na superfície das nanopartículas (óxido de níquel, o mais provável).

A banda de 920 cm^{-1} , normalmente associada a modos vibracionais de ligações metal-oxigênio, como Ni-O, típicos de óxidos metálicos, sugere a formação de óxido de níquel (NiO) na superfície, já o intervalo próximo do 400 cm^{-1} , é identificado como o estiramento característico de ligações Ni-O, o que confirma a presença de óxido de níquel. Esses valores concordam com os encontrados na literatura (Khalaji; Das, 2014, Alam *et al.*, 2023). É comum que nanopartículas metálicas apresentem uma camada de óxido, como indicado no anexo B.

A medida de FT-IR não consegue identificar as ligações metálicas do Ni, no núcleo da NPNi, porém, como visto na Figura 66(b) a medida consegue observar a presença da borda NiO, o que reforça o registrado na medida de DRX, onde a presença dos planos cristalinos típicos da ligação Ni-Ni era predominante, enquanto pequenos picos da presença dos planos cristalinos do NiO também apareceram.

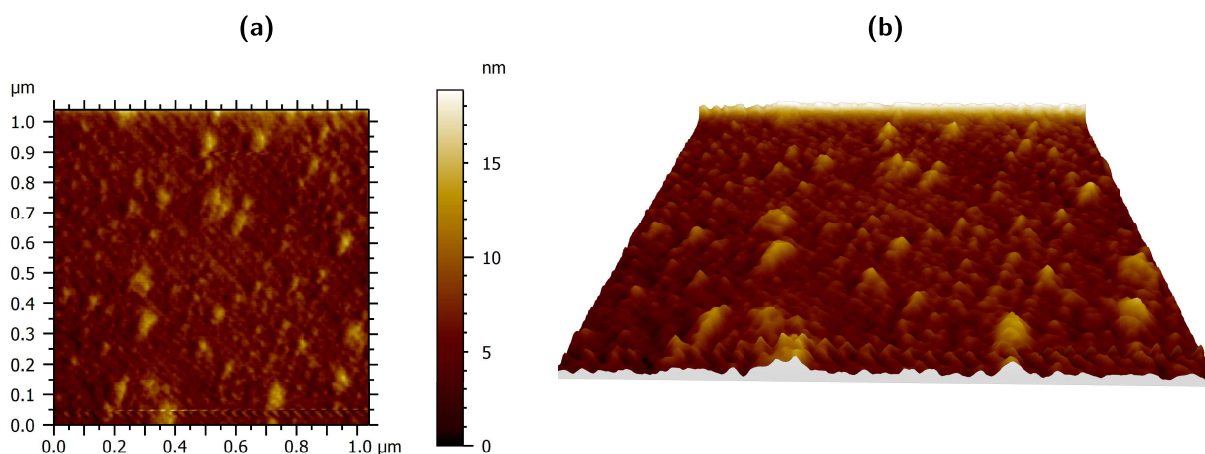
5.1.1.6 Microscopia de força Atômica (AFM)

Os resultados da Figura 67 são imagens de AFM das NPFeO, as menores partículas observadas têm cerca de 30 nm de diâmetro. A área analisada cobre $\approx 1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, conforme

indicado pelos eixos X e Y. A ponta utilizada foi o modelo ACLA-SS-20 da AppNano.

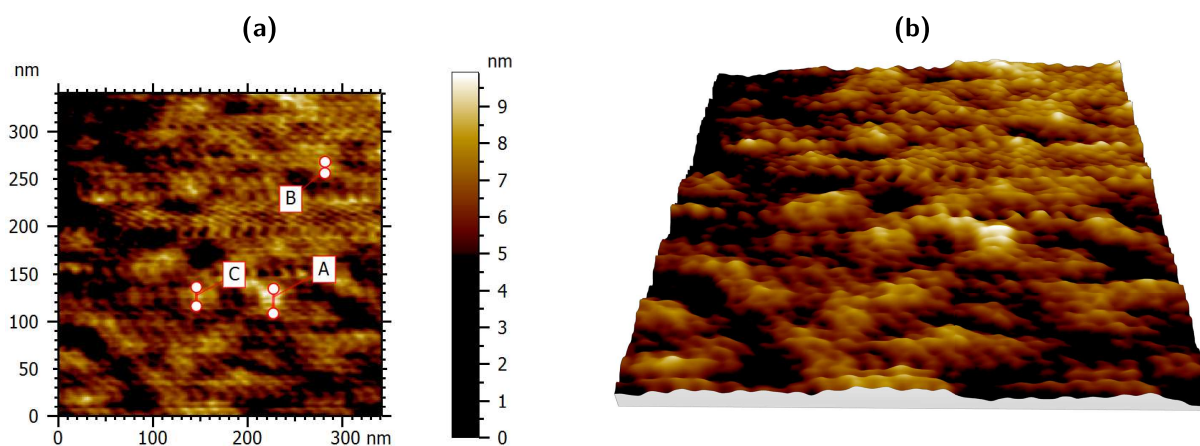
A Figura 68 apresenta uma imagem de AFM das NPNi. A área analisada cobre aproximadamente 340x340 nm, conforme indicado pelos eixos X e Y. A primeira imagem exibe medições de diâmetro em três partículas (A, B e C), conforme identificadas na imagem, com os segmentos de reta (HDist): $A = 25,90$ nm, $B = 12,05$ nm e $C = 20,03$ nm. Já a segunda imagem, uma representação tridimensional da medida.

Figura 67: Imagens de AFM das NPF_{FeO} em mica. (a) Vista superior e (b) superfície em 3D



Fonte: o autor (2025).

Figura 68: Imagens com AFM das NPNi em mica. (a) Vista superior e (b) superfície em 3D



Segmentos	Unidade	A	B	C
HDist	nm	25.90	12.05	20.03

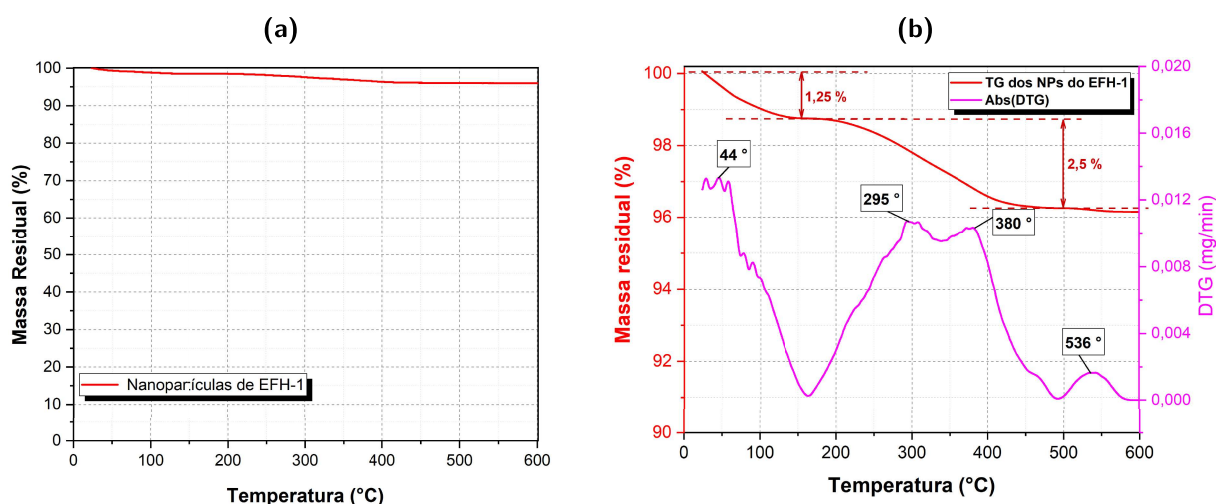
Fonte: o autor (2025).

Tais medidas corroboram com os resultados de MEV e de MET, as nanopartículas estão nos mesmos intervalos de tamanhos encontrados.

5.1.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 69 a curva Termogravimétrica (TG) das NPFeO e sua derivada (DTG) são apresentadas. O perfil da medida segue o padrão encontrado na bibliografia (Neelamegan *et al.*, (2020), com uma sequência de valores estáveis com o aumento da temperatura: a 600 °C a massa ainda possuía cerca de 95 % do seu valor inicial (6 mg). Observa-se em 69(b) que os picos em 44 °C, 295 °C, 380 °C e 536 °C representam os pontos de maior perda de massa no processo de aquecimento.

Figura 69: Curva termogravimétrica das nanopartículas NPFeO



Fonte: o autor (2025).

O comportamento termogravimétrico das nanopartículas de níquel e de óxido de níquel, como mostram os artigos (Bathla; Pal, 2018; Kayabi *et al.*, 2018), apresenta uma estabilidade parecida com a registrada pelas NPFeO na Figura 69(a), só que ainda mais estável, pois não possui os mesmos surfactantes presentes nas NPFeO.

5.1.2 Nanopartículas revestidas com sílica

5.1.2.1 Difração de Raios X

O padrão de difração de raios X das nanopartículas mostradas na Figura 70 apresenta pico característico da cristobalita, porém o espectro possui o pico principal em 22° alargado, no intervalo de 15° até 30, tal região é atribuída a sílica com baixa cristalinidade que foi

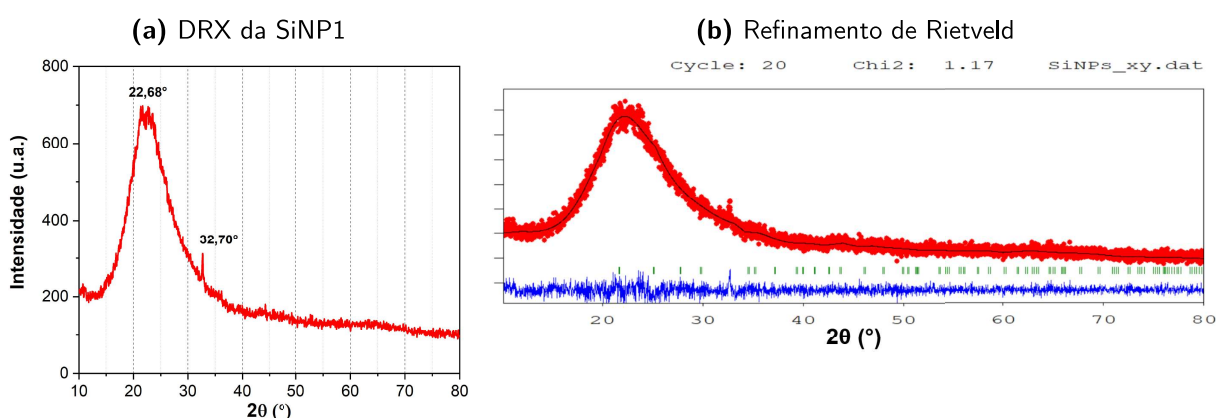
sintetizada em torno do núcleo das NPs magnéticas. Esse perfil é encontrado na literatura (Sun *et al.*, 2017; Amaral; Macioski; Medeiros, 2021).

Os dados obtidos na DRX foram ajustados no software *FullProf*, com o auxílio da ficha Crystallography Open Database (COD ID) N° 9001578.

O gráfico apresentado na Figura 70(b) é um DRX processado no software *FullProf*, que refina estruturas cristalinas por meio do método de Rietveld.

Os dados experimentais (ou pontos vermelhos): representam a intensidade da radiação difratada em função do ângulo 2θ . O pico mais intenso entre 20° e 30° sugere uma fase cristalina predominante, comum em materiais com estrutura semicristalina, como nanopartículas de sílica amorfa ou parcialmente cristalinas.

Figura 70: Difratoograma das nanoestruturas SiNP1 (*core@shell*: ou $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)



Fonte: o autor (2025).

A linha preta (curva de ajuste) é o perfil calculado pelo método de Rietveld, já a linha azul apresenta a diferença entre experimental e o calculado, com a ficha usada da cristobalita cristalina (SiO_2), ficha *Crystallography Open Database* (COD) n° 9001578 ou *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD) n° 0001628). Aqui, o desvio é pequeno, indicando boa qualidade do refinamento, o ponto mais destoante é o $2\theta = 32,70^\circ$.

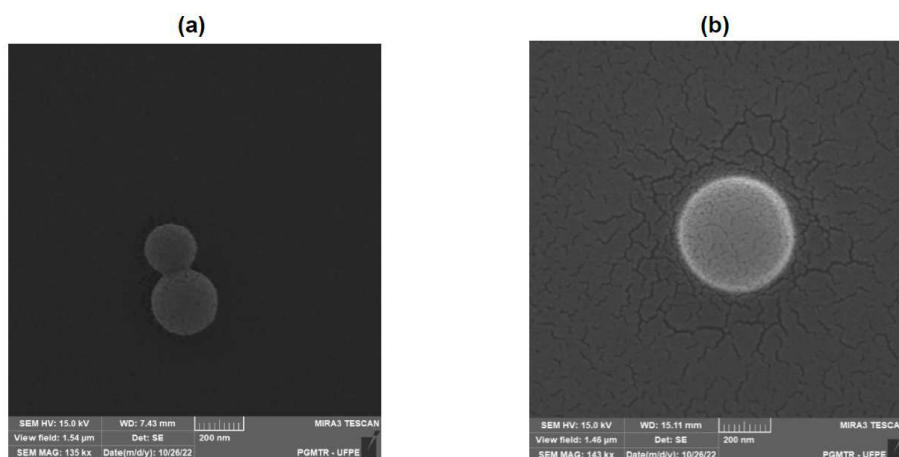
O valor de $\chi^2 = 1,17$ próximo de 1 sugere um ajuste estatisticamente coerente, com pouca discrepância entre o modelo e os dados experimentais. Tal χ^2 sugere a presença de uma fase amorfa ou nanocristalina (devido ao efeito de borda e à alta relação superfície/volume), característico de nanopartículas de sílica.

5.1.2.2 MEV dos SiNP1 e SiNP2

Na Figura 71 são observadas partículas de magnetita que foram submetidas ao modelo de recobrimento com sílica (SiNP1) descrito na subseção 4.2. As partículas são vistas em duplas ou isoladas e com diâmetro com valores entre 150 e 200 nm, aproximadamente. Os formatos das nanoestruturas são esféricos e não estrelados, como planejado.

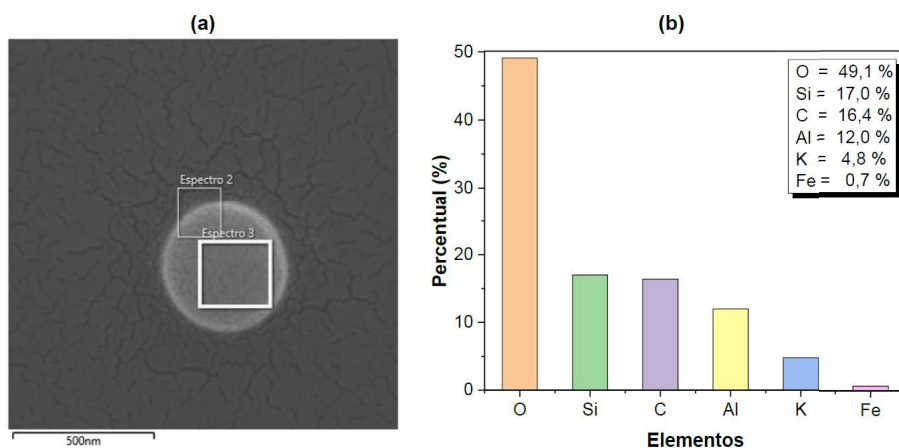
A Figura 72 expõe os resultados de EDS que confirmam a presença de O, Si, C, Al, K e Fe. Porém, os sinais dos elementos Al e K inicialmente não eram esperados, entretanto, a presença deles é explicada pelo fato de o Al e do K fazerem parte da composição da mica, substrato usado para dispersar as partículas.

Figura 71: Imagens de SEM das SiNP1 com quatro horas do tempo de agitação com TEOS



Fonte: o autor (2025).

Figura 72: EDS das nanoestruturas de SiNP1 com AHMPD

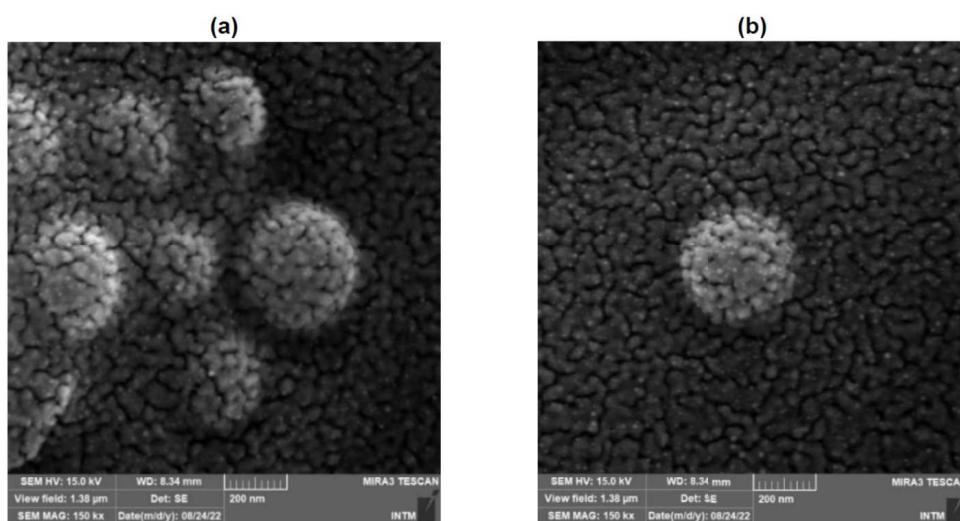


Fonte: o autor (2025).

Já a Figura 73 mostra um conjunto de partículas Ni recobertas com sílica SiNP2 (ou Ni@SiO₂). Nelas as nanoestruturas de *core-shell* apresentam o diâmetro aproximado de 200 nm, com destaque à nanopartícula isolada visualizada na fig. 73(b).

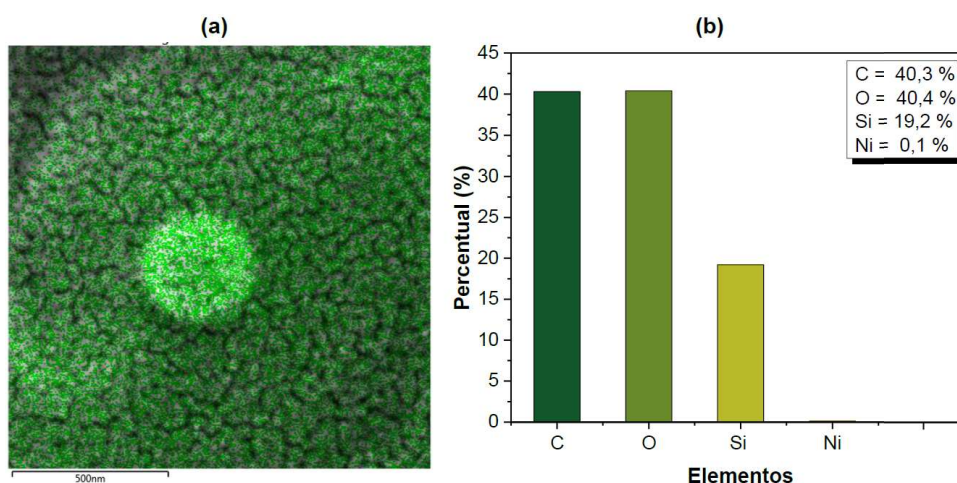
A Figura 74 apresenta resultados de EDS que indicam a presença de C, Si, O e Ni (utilizou-se fita de carbono como suporte para as partículas no SEM). As proporções encontradas na Figura 73(b) são relativamente próximas daquelas obtidas na Figura 72(b).

Figura 73: Imagens de SEM das nanoestruturas de SiNP2 (*core@shell*: Ni@SiO₂)



Fonte: o autor (2025).

Figura 74: Análise das nanoestruturas SiNP2 (Ni@SiO₂)



Fonte: o autor (2025).

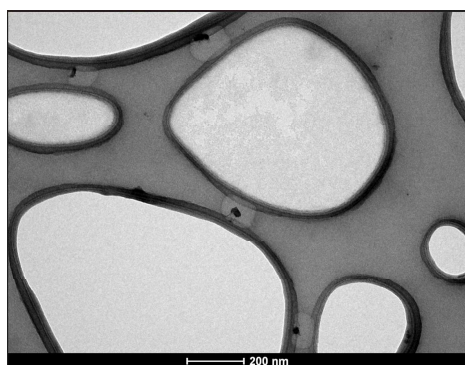
5.1.2.3 MET dos SiNPs

A Figura 75 mostra as micrografias de TEM das nanopartículas de magnetita revestidas com sílica (NPFeO@SiO₂) ou SiNP1. As SiNP1 apresentam um valor de diâmetro médio de 100 nm, calculado através da distribuição das partículas encontradas na Figura 75(b), mas é preciso enfatizar que havia poucas amostras nas imagens obtidas. Os formatos exibidos pelas NPFeO são tanto esféricos, presentes na Figura 75(a), quanto cúbicos, presentes 75(b).

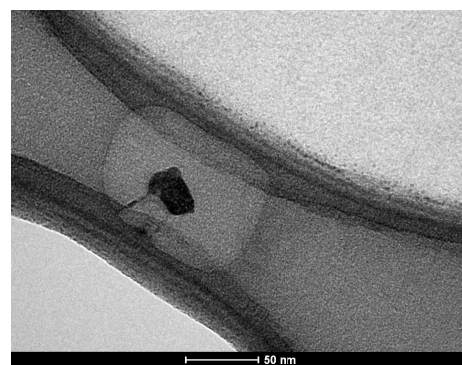
A Figura 76 mostra as micrografias de TEM das nanopartículas de níquel revestidas com sílica (NPNi@SiO₂) ou SiNP2. As SiNP2 apresentam o diâmetro médio de 200 nm, calculado através da distribuição das partículas encontradas, sendo destacadas na Figura 76(b) duas partículas com medidas de 200 e 233 nm.

Figura 75: Imagens de MET das nanoestruturas SiNP1

(a) Micrografia 1 de NPFeO@SiO₂.



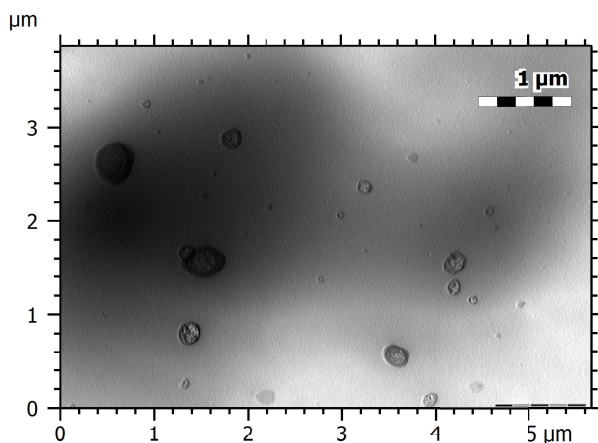
(b) Micrografia 2 de NPFeO@SiO₂.



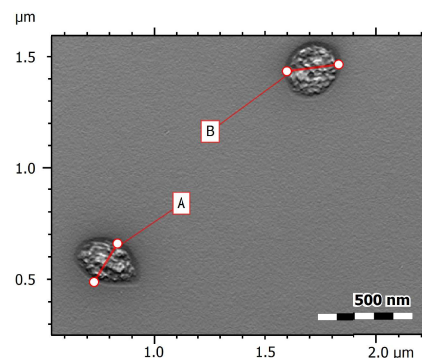
Fonte: o autor (2025).

Figura 76: Imagens de MET das nanoestruturas SiNP2

(a) Micrografia 1 de NPNi@SiO₂.



(b) Micrografia 2 de NPNi@SiO₂.



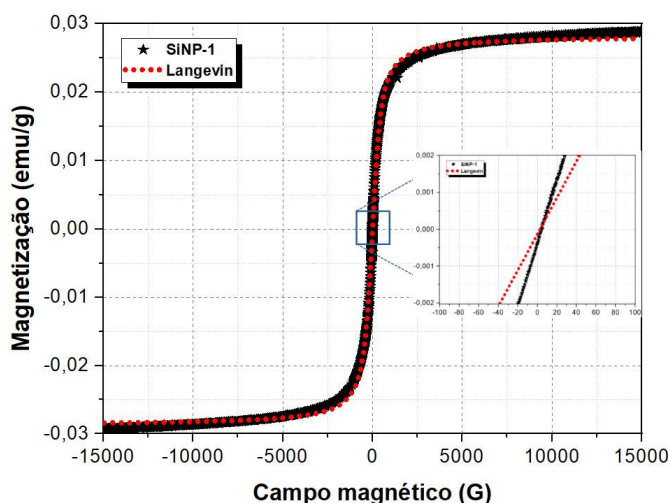
Segmentos	Unidade	A	B
HDist	µm	0.2005	0.2338

Fonte: o autor (2025).

5.1.2.4 Medidas de magnetização dos SiNP1 e SiNP2

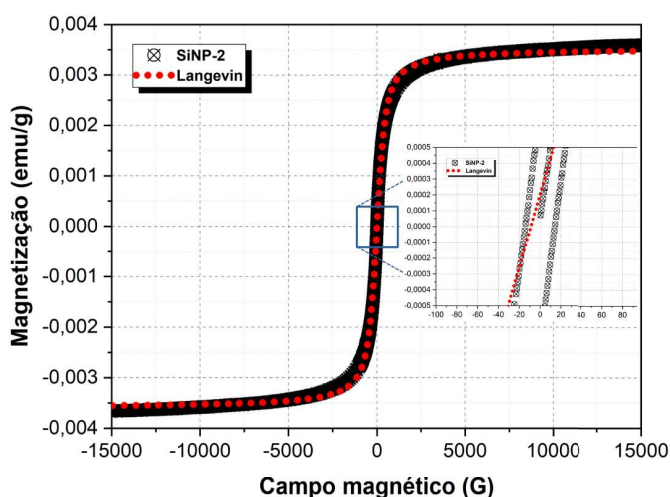
As Figuras 77 e 78 mostram as medidas de magnetometria realizadas à temperatura ambiente em amostras core@shell, SiNP1 e SiNP2, respectivamente.

Figura 77: Laço de histerese feito com 50 mg das nanopartículas de magnetita recoberta com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), com a curva de Langevin (pontilhado vermelho)



Fonte: o autor (2025).

Figura 78: Laço de histerese feito com 40 mg NPNi, com a curva de Langevin (pontilhado vermelho)



Fonte: o autor (2025).

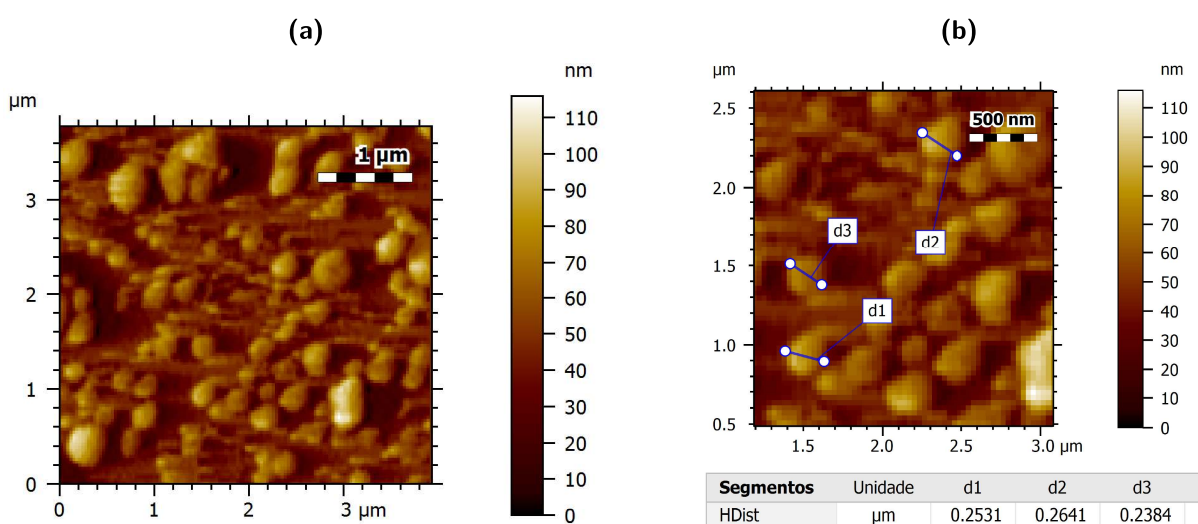
Os laços de histerese seguem um padrão semelhante à curva de Langevin. O gráfico na Figura 77 indica que as nanoestruturas recobertas apresentam comportamento superparamagnético na SiNP-1. Já a Figura 78 expõe comportamento magneticamente macio (como o perfil das NPNi, pois o núcleo das SiNP-2 são NPNi). Em relação à magnetização de saturação,

o valor apresentado é, no entanto, muito menor do que o presente nas nanopartículas puras, pois a sílica aumenta a massa e não contribui com a magnetização.

5.1.2.5 AFM dos SiNP1 e SiNP2

As medidas de AFM das nanopartículas revestidas com sílica (SiNP2) seguiram a mesma preparação descrita na subseção 5.1.1.6, em que foi usada a ponta modelo ACLA-SS-20. A Figura 79 mostra as imagens de AFM dessas nanoestruturas, apresentando tamanhos variados com uma média em torno de 250 nm de diâmetro. As dimensões encontradas são ligeiramente maiores do que aquelas presentes na microscopia eletrônica da Figura 71.

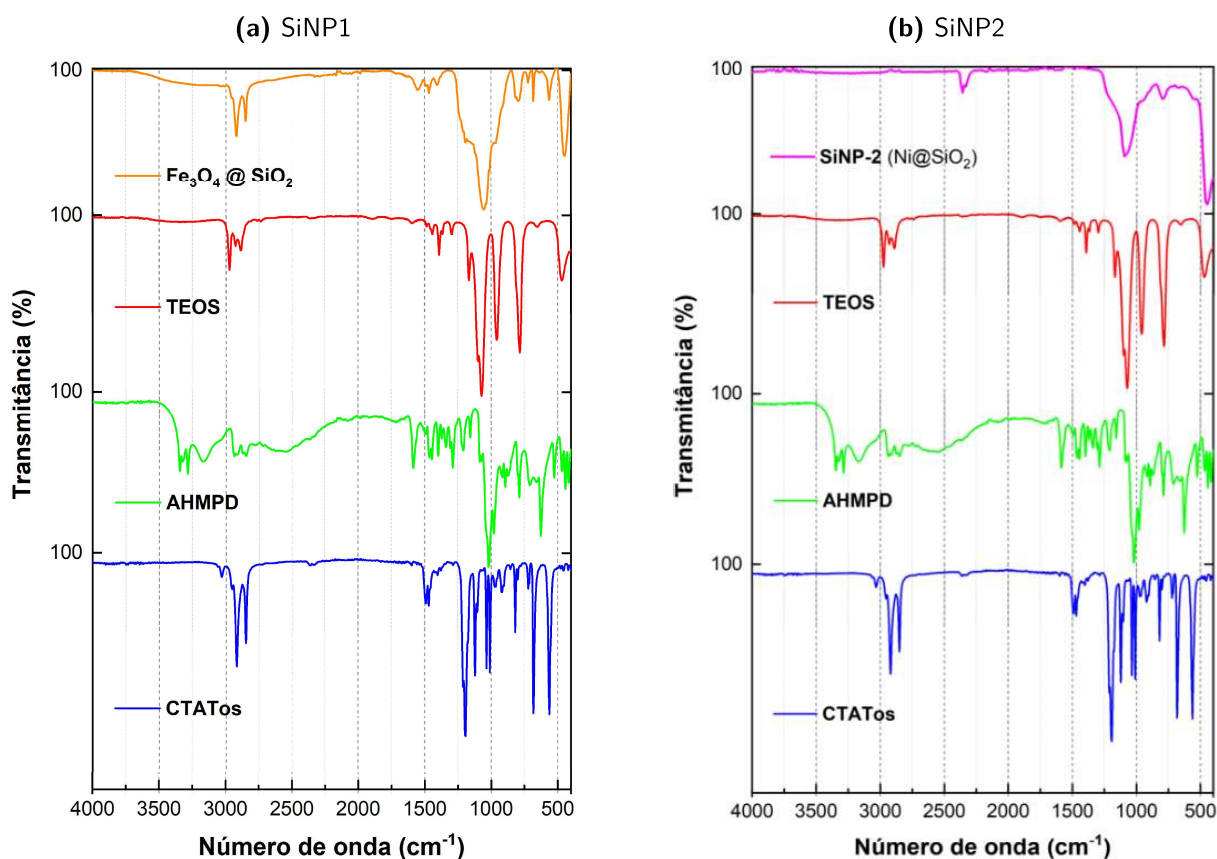
Figura 79: Microscopia de força atômica das SiNP2 (Ni@SiO_2)



Fonte: o autor (2025).

5.1.2.6 Infravermelho das nanopartículas revestidas com sílica

Os precursores para os revestimentos de sílica e produto final SiNP1 (e SiNP2) foram submetidos à caracterização com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), os espectros estão disponíveis na Figura 80. Na linha de cor laranja da Figura 80(b), os perfis das curvas diferem daqueles registrados de NPFeO e NPNi . O pico principal encontra-se no intervalo entre 1200 e 900 cm^{-1} , típico para a ligação (Si-O), enquanto o de 750 e 500 cm^{-1} , com pico em 586 cm^{-1} , relacionado à ligação (Fe-O), quase não aparece.

Figura 80: Espectros de FT-IR dos precursores e das nanopartículas revestidas: (a) SiNP1 e (b) SiNP2

Fonte: o autor (2025).

5.1.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

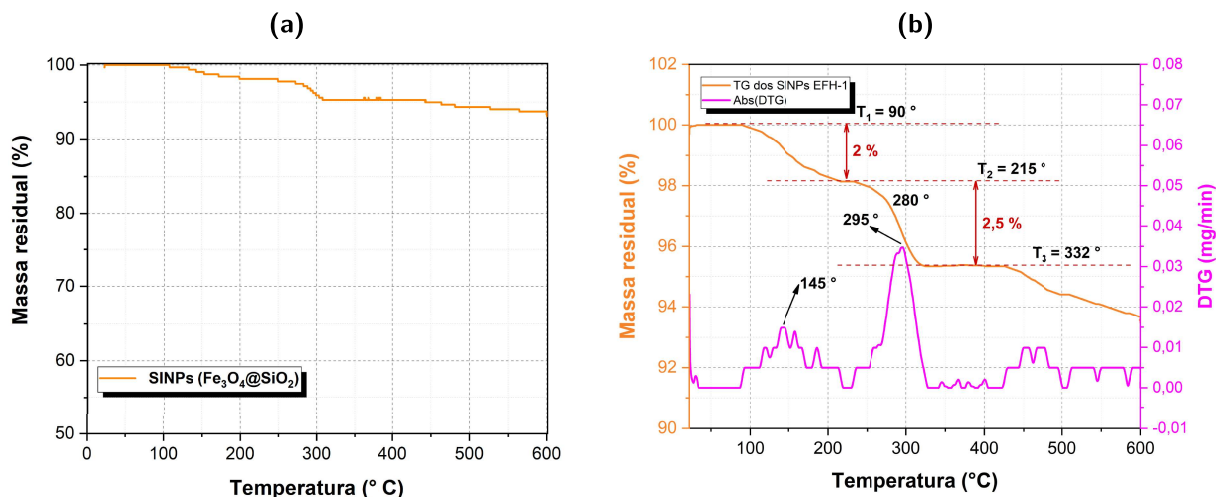
A TG das nanopartículas revestidas revela as características térmicas dessas nanoestruturas. A Figura 81 possui as curvas termogravimétrica e sua derivada (DTG) para nanopartículas recobertas com sílica amorfa (SiNPs).

Na primeira curva na Figura 81(a), a TGA (linha laranja) tem um perfil inicialmente estável, com uma perda de massa inicial de 2 % no intervalo entre 100 e 215 °C, que pode estar associada à desidratação da superfície das nanopartículas. Já a segunda perda de massa de 2,5 % (de 230 até 320 °C) foi mais significativa, o que indica a decomposição de grupos funcionais, como grupos silanois superficiais (-OH) ou resíduos orgânicos de surfactantes da síntese que possam estar presentes. Na parte final da curva, a partir de 420 °C, o material sofre ainda uma perda de massa menor até 600 °C (um pouco mais de 1,5 %).

Agora a análise da curva de DTG (Linha roxa) na Figura 81(b), os picos principais em 145 °C e 295 °C (o maior) são associados às maiores perdas de massa na TG. A presença de um pico menor em 450 °C sugere que o material apresenta uma pequena quantidade de

componentes voláteis significativos, porém menos relevantes em que outras perdas anteriores.

Figura 81: Curva termogravimétrica das nanopartículas revestidas (SiNP1)



Fonte: o autor em 2025.

Resumindo sobre a TG e DTG dos SiNPs, a sílica amorfa apresenta uma certa estabilidade na estrutura, pelo menos com a temperatura até 600 °C. Os eventos térmicos abaixo dessa temperatura estão relacionados à eliminação de componentes superficiais (água adsorvida e resíduos químicos), e o comportamento térmico é característico de nanopartículas de sílica produzidas por métodos químicos (Cui *et al.*, 2016).

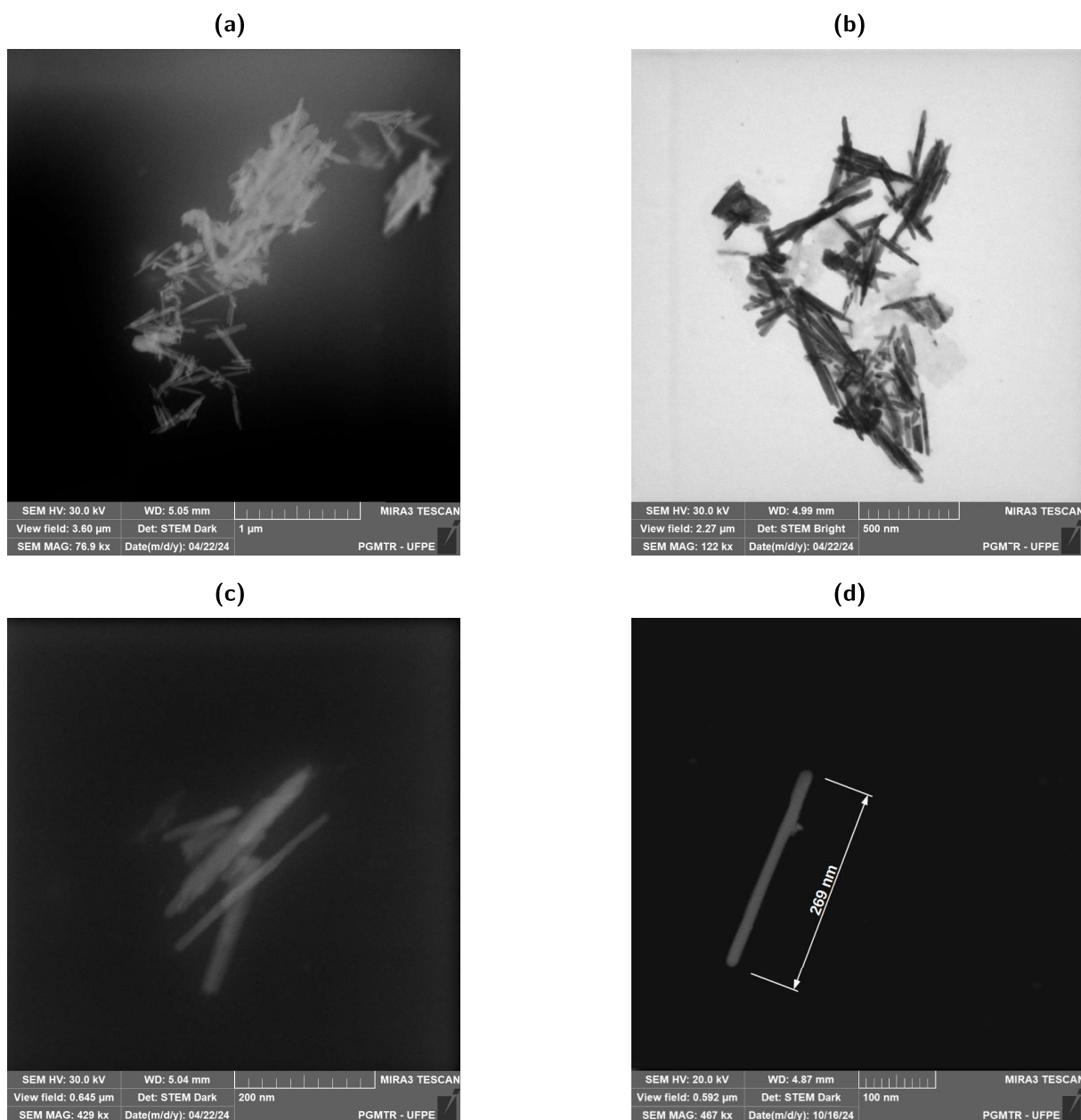
5.1.3 Nanobastões magnéticos

5.1.3.1 STEM dos nanobastões

A Figura 82 mostra quatro imagens de Microscopia Eletrônica de Tansmissão de Varredura (STEM) dos nanobastões NB1. Nas Figuras 82(a) e 82(b) são vistos dois grupos de bastões com tamanhos e diâmetros variados, já na imagem 82(c) há poucos nanobastões sobrepostos, mas é possível notar as características (comprimento e diâmetro) individuais de alguns deles. Por fim, a imagem 82(d) mostra um nanobastão isolado no quadro, em que o formato alcançado das nanoestruturas é de fato aquele que foi descrito pelas referências alongado e comprimento de 269 nm (Lian *et al.*, 2004; Attallah; Girgis; Abdel-Mottaleb, 2016).

Já a figura 83 mostra os dois gráficos com distribuições das medidas de comprimentos e

Figura 82: Imagens de STEM dos nanobastões de Fe_3O_4 (NB1). As quatro estão em escalas diferentes (a) 1 μm , (b) 500 nm, (c) 200 nm e (d) 100 nm

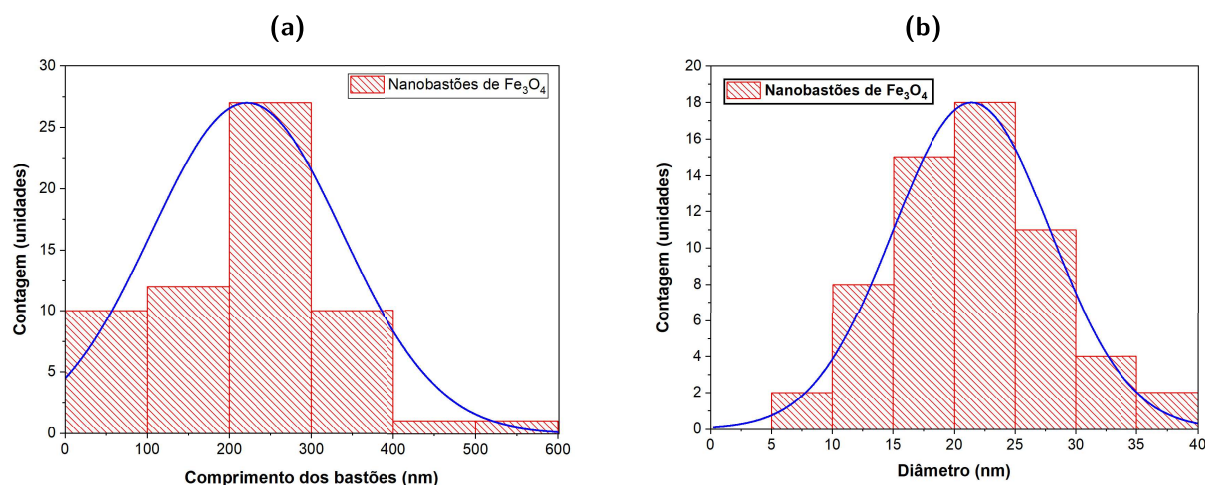


Fonte: o autor (2025).

diâmetros dos nanobastões produzidos (pelos métodos descritos na subseção 4.3.1). Os NB1 possuem uma razão de aspecto ($R_a = \text{diâmetro médio} / \text{comprimento médio}$) de 1:10, ou seja, para cada 1 nm de diâmetro são 10 nm de comprimento.

Na Figura 83, os bastões apresentam diâmetro médio de 22 nm e comprimento de 220 nm. O cálculo foi realizado através da distribuição dos bastões encontrados nas diferentes imagens.

Figura 83: Distribuição dos (a) comprimentos e (b) diâmetros encontrados nas imagens de STEM nanobastões de magnetita sintetizadas

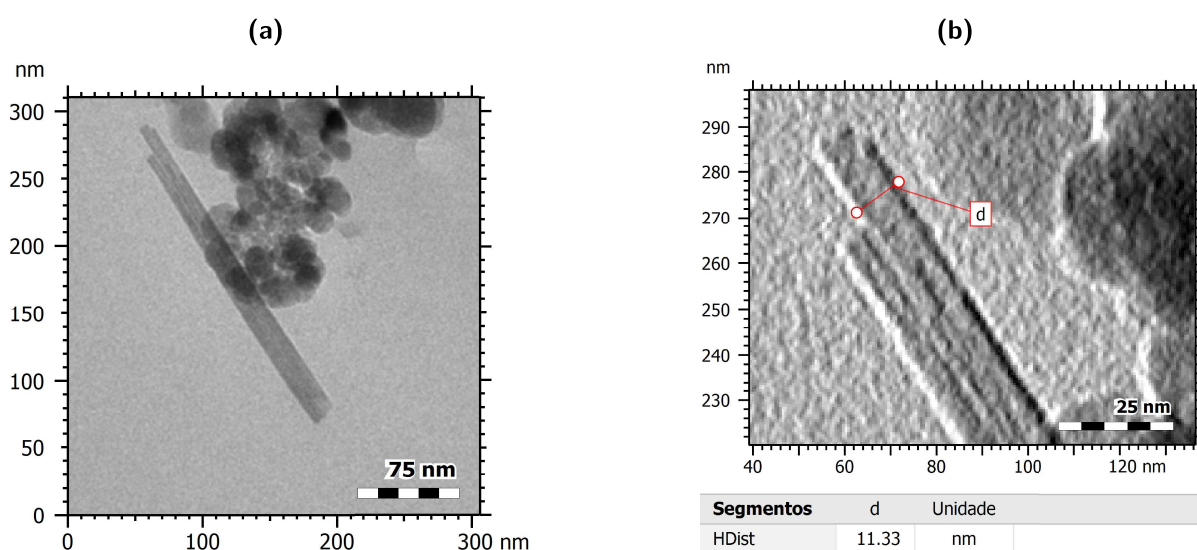


Fonte: o autor (2025).

5.1.3.2 MET dos nanobastões

A Figura 84 traz as imagens MET dos NB1 de Fe_3O_4 sintetizados, evidenciando algumas nanopartículas aglomeradas (oriundas do processo de síntese dos nanobastões) e dois bastões sobrepostos com comprimento total de 230 nm e diâmetro de 11 nm aproximadamente. Essas informações estão de acordo com o intervalo das dimensões dos NBs expostos nos histogramas nas micrografias de STEM.

Figura 84: Imagens de MET dos nanobastões mais finos sintetizados pela rota de refluxo

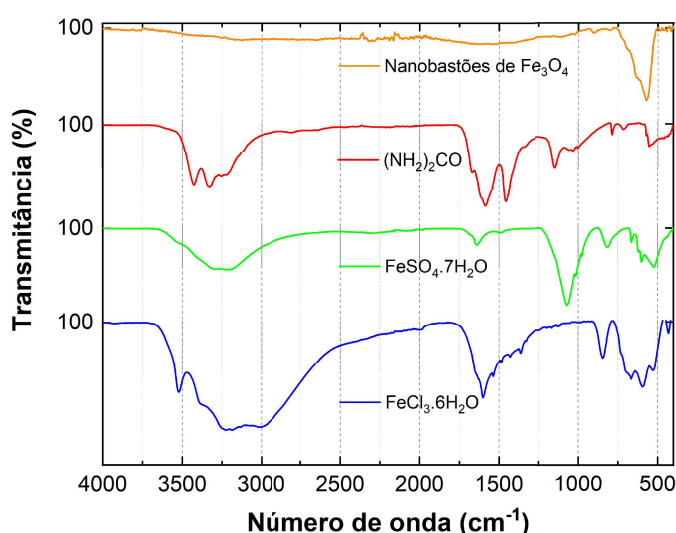


Fonte: o autor (2025).

5.1.3.3 FT-IR dos nanobastões

Os precursores da síntese dos nanobastões foram submetidos a caracterização com espectroscopia de infravermelho, bem como os NB1 após serem lavados e secos. Os resultados estão apresentados na Figura 85. Na linha de cor laranja da Figura 85, o modo vibracional em 572 cm^{-1} corresponde a ligação Fe-O (pico na região entre 700 e 500 cm^{-1}). O perfil da curva está de acordo com Dolci (2018), que caracterizou nanopartículas de magnetita de 20 nm registrando um pico no intervalo entre 750 e 500 cm^{-1} , com intensidade máxima em 575 cm^{-1} , sendo atribuído à ligação química do óxido de ferro.

Figura 85: Os espectros de infravermelho dos precursores utilizados na síntese dos nanobastões de magnetita, com o espectro dos nanobastões para fins de comparação. Todos os espectros estão com ajuste da linha de base



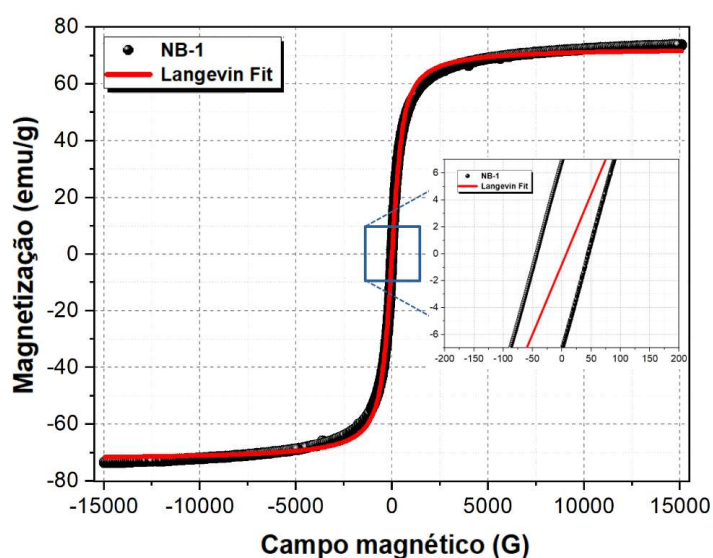
Fonte: o autor (2025).

Em relação ao espectro dos precursores, tanto o cloreto férrico (linha azul) quanto o sulfato de ferroso (linha verde) possuem picos secundários no intervalo do estiramento $\nu(\text{Fe-O})$, mas com o perfil diferente daquele obtido com os nanobastões. Os demais picos presentes em ambos os espectros (de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) não aparecem na caracterização dos nanobastões, como no caso dos picos em 3521 e 1600 cm^{-1} para FeCl_3 , e 1070 e 815 cm^{-1} para FeSO_4 . Essa ausência mostra que, após a limpeza dos nanobastões, não ficaram resquícios das substâncias precursoras em quantidade relevante.

5.1.3.4 VSM dos nanobastões

A figura 86 mostra os resultados das medições de magnetometria realizadas à temperatura ambiente (≈ 300 K) em amostras de NB1. O loop de histerese ficou estreito com a medida sendo feita paralelamente ao eixo das bobinas sensoras do VSM, o mesmo eixo que foi aplicado o campo magnético externo (-15 a 15 kG). Observa-se que os nanomateriais são magneticamente macios, na escala nanométrica isso ocorre porque as nanoestruturas estão em um estado próximo ao superparamagnético (e a sua anisotropia magnetocristalina), que se manifesta principalmente em nanopartículas de magnetita com diâmetros abaixo de 40 nm.

Figura 86: Curvas de histerese de (A) nanobastões de Fe_3O_4 com uma região destacada no centro da curva e (B) nanopartículas de Fe_3O_4 em um regime superparamagnético com uma região destacada no centro. A linha da função Langevin traz o comportamento esperado para nanomaterial superparamagnético



Fonte: o autor (2025).

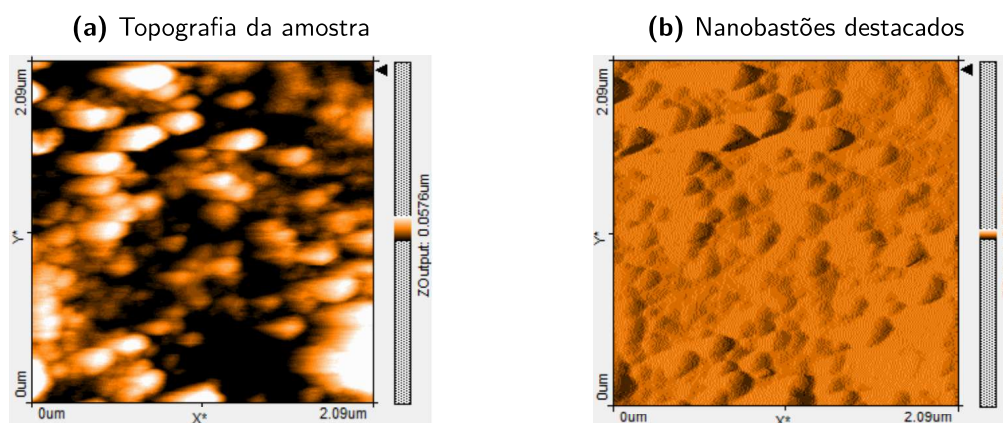
A curva de Langevin no gráfico destaca que as nanoestruturas exibem um comportamento magnético próximo ao superparamagnético, pois Langevin representa a histerese padrão do estado superparamagnético. Entretanto, quando o campo externo é nulo, os nanobastões têm uma coercividade de 44 G (esse valor foi medido na parte ampliada em Fig. 86). Outra medição relevante mostrada na figura é a magnetização de saturação, com um valor de ≈ 70 emu/g.

5.1.3.5 Microscopia de Força Magnética dos nanobastões

A figura 87 exibe os resultados obtidos pelo AFM com imagens dos NB1. Na figura 87(a), a topografia da superfície e a figura 87(b) apresentam o efeito do cantilever magneticmulti75-G, onde a interação dos momentos magnéticos dos nanobastões na mica com o momento magnético da ponta do cantilever gera uma imagem com contraste (em que as posições dos nanobastões aparecem mais nitidamente).

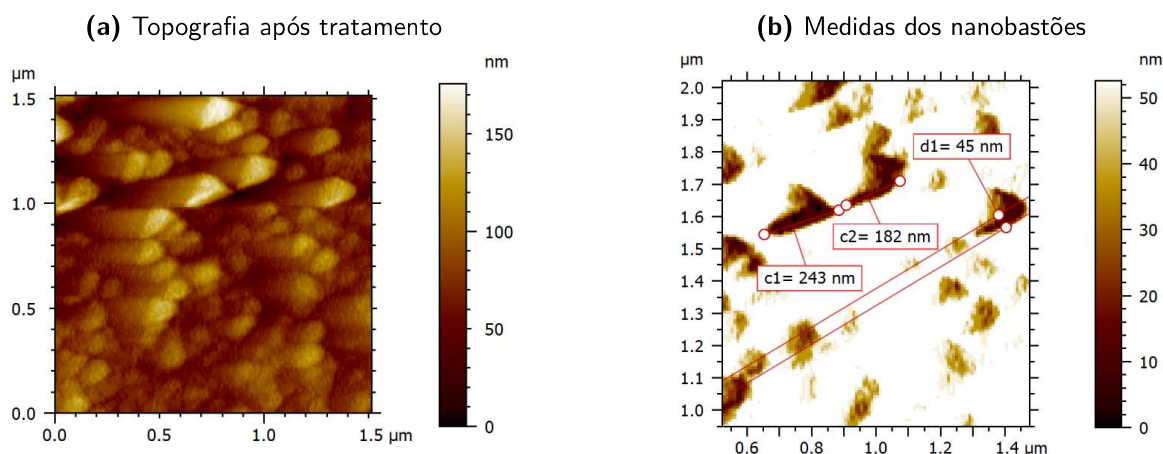
A figura 88 mostra as imagens da figura 87 tratadas com software *MountainsLab 10*. Nelas as estruturas estão destacadas, e suas medidas $c1 = 243 \text{ nm}$ e $c2 = 182 \text{ nm}$ referem-se aos comprimentos de dois nanobastões, já $d1 = 45 \text{ nm}$ é o diâmetro de outro NB1.

Figura 87: MFM dos nanobastões de magnetita em substrato de mica, com imagens originais



Fonte: o autor (2025).

Figura 88: Imagens de MFM tratadas dos NB1 em substrato de mica



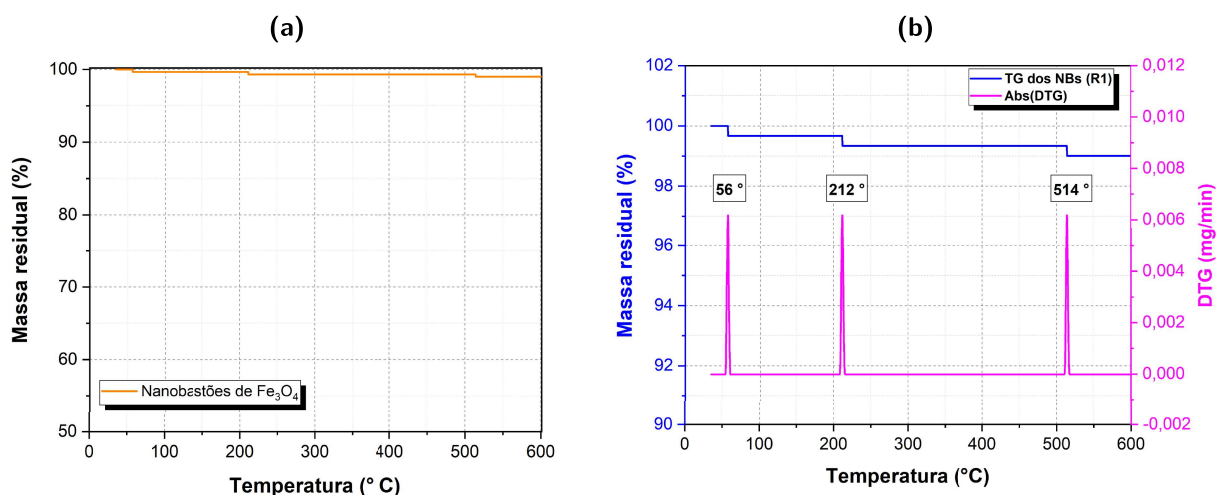
Fonte: o autor (2025).

Nas imagens tratadas no software, incluindo a correção de deconvolução da ponta, que minimiza o efeito da geometria da ponta, os nanobastões têm seus formatos evidenciados na imagem topográfica (figura 88(a)). Para as medidas de comprimento e diâmetro também foi usada a ferramenta de filtro metrológico, que destaca as estruturas.

5.1.3.6 TGA dos nanobastões

A figura 89 apresenta a curva TG e DTG obtida para os nanobastões de magnetita. A semelhança com o perfil obtido para NPFeO está relacionada ao fato de ambos terem a mesma composição, diferindo apenas pelo formato estrutural.

Figura 89: Curva termogravimétrica das nanopartículas revestidas com sílica



Fonte: o autor em 2025.

5.2 IMPRIMIBILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS

Os testes de imprimibilidade desempenham um papel relevante na avaliação dos nanocompósitos desenvolvidos, a fim de revelar se a presença das nanoestruturas afeta a capacidade de imprimir objetos projetados, em uma impressora 3D MSLA. A seguir serão comentadas as impressões dos discos e das torres de Ameralabs, as primeiras para estudar a repetibilidade das dimensões de uma estrutura simples e as segundas para verificar a reprodutibilidade de estruturas complexas (a fim de testar se o nanocompósito é capaz de reproduzir as mesmas peças que uma resina fotopolimerizável pura).

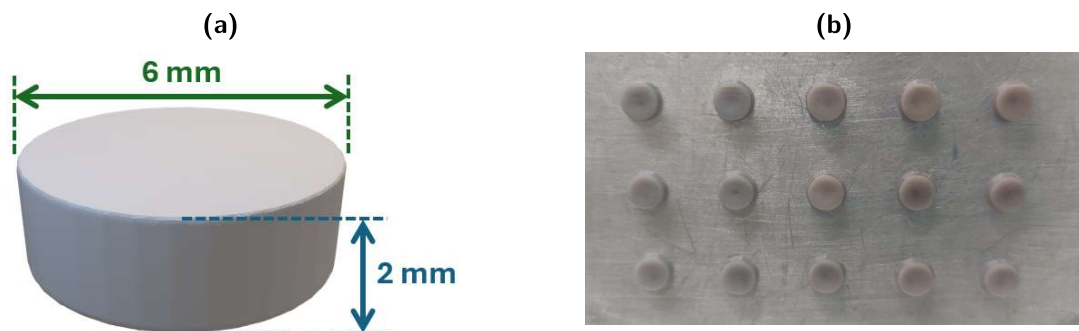
5.2.1 Teste de discos como corpos de prova

5.2.1.1 Impressões com cuba e plataforma originais

A figura 90(a) exibe o projeto do corpo de prova (disco de 6 mm de diâmetro e 2 mm de altura) em formato de STL (produzido no software Meshmixer versão 3.5 da Autodesk). Já a figura 90(b) apresenta uma impressão de 15 corpos de prova do nanocompósito NC1, na plataforma de impressão da Photon S e sem ação de campo magnético durante a impressão.

Os parâmetros de impressão foram os seguintes: tempo de exposição da camada de base = 60 s, tempo de exposição da camada regular = 6 s, espessura da camada = 50 μm , número de camadas de base = 6, nível de anti-aliasing = 1 e tempo de pós-cura = 4 min. Esses parâmetros seguem dados originais fornecidos pelo fabricante da R_{ECO} .

Figura 90: (a) STL do disco padrão projetado com suas medidas e (b) 15 peças recém impressas dos discos com nanocompósito, com 5 % de NPFeO



Fonte: o autor (2025).

A tabela 2 possui as medidas de diâmetros e altura dos corpos de prova de NC1, com 5% de NPFeO, vistos na Figura 90(b) e os discos de referência apenas com resina ECO. Todas as medidas foram feitas com paquímetro digital com 0,01 mm de resolução (fabricante *Mitutoyo*).

5.2.1.2 Impressões com a minicuba e a miniplataforma circulares

As impressões foram realizadas com os nanocompósitos compostos por resina comercial ECO e de nanoestruturas magnéticas (com percentual da massa total fixado em 5 %). As peças foram impressas em grupo, de 4 peças por vez, com uso da minicuba e miniplataforma circulares, sem aplicação de campo magnético e com as mesmas condições de impressão dos

Tabela 2: Diâmetros e alturas dos corpos de prova de R_{ECO} e de nanocompósito (NC1)

Número do disco	Diâmetro R_{ECO} (mm)	Diâmetro NC1 (mm)	Altura R_{ECO} (mm)	Altura NC1 (mm)
1	5,96	5,96	2,01	1,92
2	5,91	5,91	1,97	1,96
3	6,03	6,03	1,99	1,97
4	5,94	5,94	1,93	2,00
5	5,95	5,95	1,95	1,94
6	5,99	5,99	1,98	1,97
7	5,97	5,97	2,04	2,01
8	6,00	6,00	1,94	1,93
9	5,92	5,92	2,00	1,99
10	5,97	5,97	2,03	1,95
11	6,04	6,02	1,91	1,91
12	5,98	5,96	2,00	2,02
13	6,05	6,04	1,94	2,02
14	6,00	6,03	1,98	1,99
15	5,95	5,98	1,97	1,91

Fonte: o autor (2025).

discos impressos na subseção 5.2.1.1 (incluindo o arquivo PWS fatiado para a Photon S e os parâmetros de impressão).

Para fins de comparação, as tabelas 3 e 4 trazem os resultados para impressão 3D de doze (12) corpos de prova usando a resina ECO pura - como referência - com os parâmetros de impressão e o arquivo STL iguais aos utilizados com os nanocompósitos (NC1, NC3 e NC5). A tabela 3 está focada nas medidas de diâmetros, enquanto a tabela 4 as medidas de altura.

Os dados das tabelas anteriores foram analisados com ferramentas estatísticas: média aritmética ($\bar{x}$), variância (s^2) e desvio padrão (s). Todos os valores calculados estão na Tabela 5, primeiro são mostrados os resultados para os diâmetros e em seguida para as alturas.

5.2.2 Teste de impressão com o modelo da cidade AmeraLabs

Um padrão de calibração em formato STL conhecido como a cidade AmeraLabs foi impresso com resina ECO pura e é mostrado na Figura 91, seguindo o descrito na subseção 4.5.2. Ele contribui para a avaliação dos parâmetros de imprimibilidade através de 10 diferentes testes associados. Neste estudo só serão detalhados três entre os dez testes possíveis (os números (3), (4) e (5), que são visualizados nas Figuras 91, 92, 93 e 94 nas imagens D, E e F) do resultado de uma impressão do AmeraLabs.

Tabela 3: Diâmetros medidos com um paquímetro, para os corpos de prova com a resina ECO e os três nanocompósitos: NC1 (com NPFeO), NC3 (com SiNP1) e NC5 (com NB1)

Número do disco	Diâmetro R_{ECO} (mm)	Diâmetro NC1 (mm)	Diâmetro NC3 (mm)	Diâmetro NC5 (mm)
1	6,01	5,91	5,91	6,00
2	5,91	5,99	6,03	5,90
3	5,99	6,02	6,00	5,98
4	5,93	5,94	5,93	5,90
5	5,94	5,97	5,97	5,91
6	5,97	5,94	5,98	5,96
7	5,98	5,96	5,95	5,97
8	5,99	5,95	5,94	5,99
9	6,03	5,96	5,96	6,03
10	6,04	6,05	6,02	6,04
11	5,95	5,92	5,92	5,92
12	5,96	6,02	6,03	5,95

Fonte: o autor (2025).

Tabela 4: Medidas de altura dos corpos de prova impressos: R_{ECO} (resina eco), NC1 (com NPFeO), NC3 (com SiNP1) e NC5 (com NB1)

Número do disco	Altura R_{ECO} (mm)	Altura NC1 (mm)	Altura NC3 (mm)	Altura NC5 (mm)
1	2,02	1,85	1,90	2,00
2	1,91	2,00	2,02	1,87
3	2,00	2,02	1,98	1,98
4	1,92	1,88	1,92	1,90
5	1,94	1,97	1,97	1,90
6	1,98	1,99	1,98	1,96
7	1,99	1,94	1,95	1,97
8	2,01	1,93	1,93	1,99
9	2,04	1,96	1,96	2,01
10	2,05	2,04	2,03	2,01
11	1,95	1,86	1,90	1,93
12	1,97	2,02	2,00	1,94

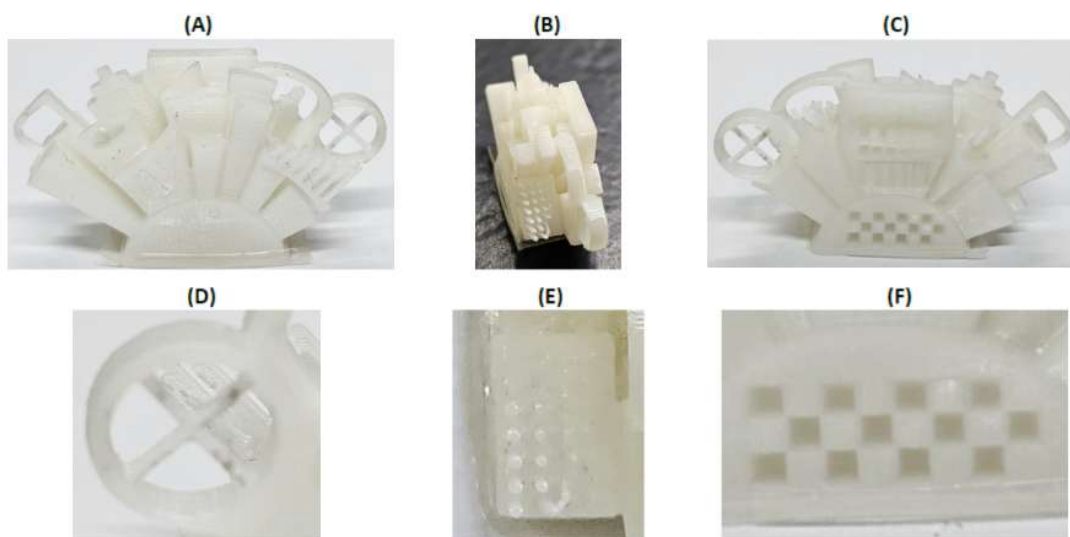
Fonte: o autor (2025).

A Figura 92 mostra as imagens da impressão do padrão Ameralabs com o nanocompósito NC1 (resina eco + NPFeO) com 5 % de NPFeO. As imagens 92(A), 92(B) e 92(C) exibem a frente, o lado esquerdo e a parte de trás da peça impressa. Já os três testes estão evidenciados nas fotos 92(D), 92(E) e 92(F). É possível notar que algumas partes mais finas da peça não foram executadas como esperado (Figura 92(A) e 92(C)), apesar disso, o nanocompósito impresso apresentou uma boa resolução evidenciada no teste dos pilares figura 92(E). A

Tabela 5: Valores de média ($\bar{x}$), variância (s^2) e desvio padrão (s) dos corpos de prova com minicuba

Variável estatística calculada	R_{ECO}	NC1	NC3	NC5
$\bar{x}$ do diâmetro (mm)	5,98	5,97	5,97	5,96
s^2 do diâmetro ($\cdot 10^{-3}$)	1,44	1,69	1,65	2,10
s do diâmetro ($\cdot 10^{-2}$ mm)	3,80	4,11	4,06	4,62
$\bar{x}$ da altura (mm)	1,97	1,95	1,96	1,95
s^2 da altura ($\cdot 10^{-3}$)	1,18	3,81	1,73	2,02
s da altura ($\cdot 10^{-2}$ mm)	4,34	6,17	4,16	4,50

Fonte: o autor (2025).

Figura 91: (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça Ameralabs feita com a resina eco pura, enquanto (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade escolhidos

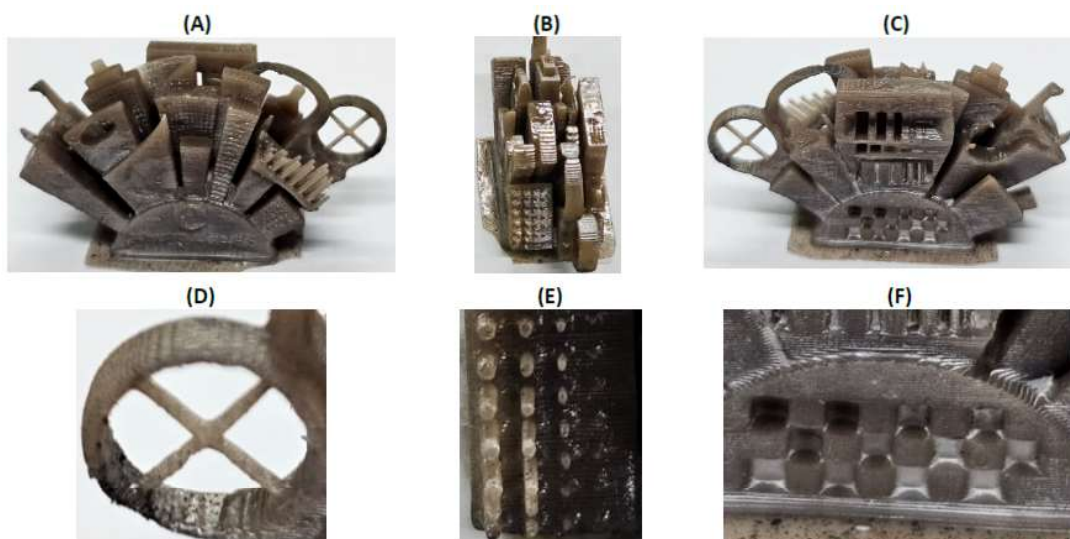
Fonte: o autor (2025).

impressão com o NC5 teve praticamente as mesmas características apresentadas pelo NC1.

A Figura 93 mostra as imagens da impressão do padrão Ameralabs com o nanocompósito NC3 (resina eco + NPNi) com 5 % de NPNi. Ao contrário do ocorrido com o NC1, o NC3 não apresenta falhas de impressão nas partes finas da peça e apenas a cor foi levemente alterada em relação a cor branca da resina eco.

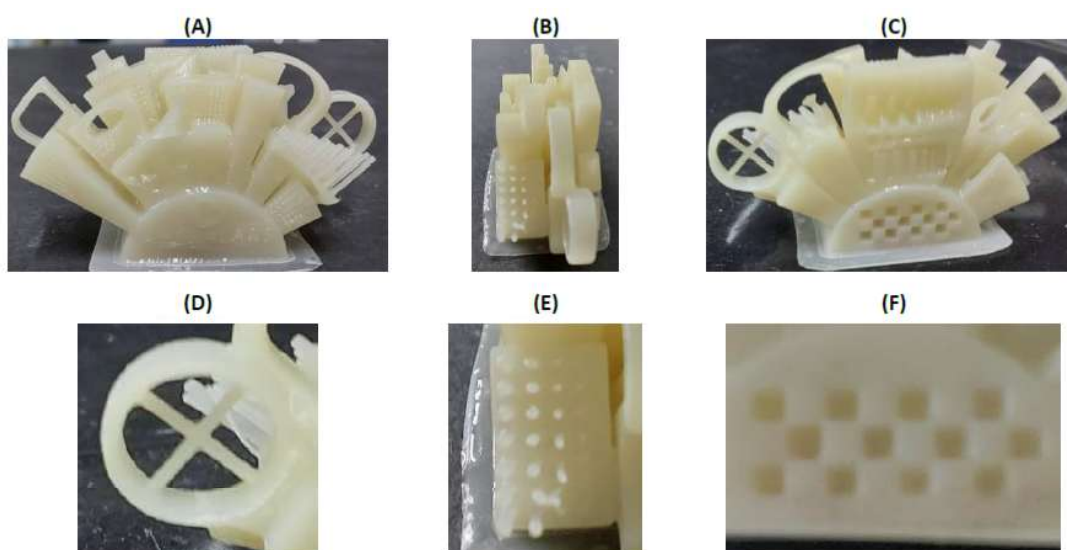
Então, baseado na impressão dos modelos com nanocompósito com os mesmos parâmetros de impressão recomendados para a resina eco, observa-se que os nanocompósitos podem ser aplicados em impressão 3D MSLA, pois a presença das nanoestruturas magnéticas não afetou as propriedades de solidificação das resinas fotopolimerizáveis, exceto nas partes finas das peças com NC1 e NC5, que fizeram uma formação completa. Mesmo assim, essas falhas não comprometeram as outras partes do padrão Ameralabs.

Figura 92: (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com NC1 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade



Fonte: o autor (2025).

Figura 93: (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com o NC3 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimibilidade



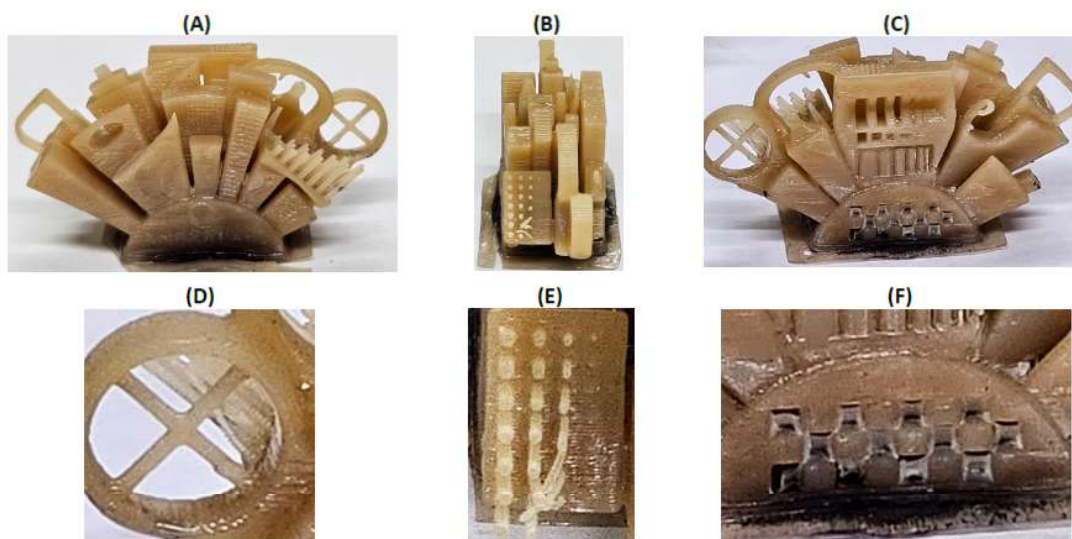
Fonte: o autor (2025).

5.2.3 Efeito da presença do ímã na miniplataforma

A Figura 94 mostra as imagens da impressão do padrão Ameralabs com o nanocompósito NC5 (resina eco + NB1) com 5 % de NB1, mas diferente dos testes anteriores, a impressão foi feita com a presença do ímã de neodímio na miniplataforma de impressão. A peça apresentou um degradê da cor, quanto mais baixo mais escura vai ficando a peça, na direção da

miniplateforma, onde encontra-se o ímã, já que a peça é impressa da base até o topo, como mostra a figura 16, ou seja, o ímã atraiu os nanobastões magnéticos para a base da peça. Tal efeito era esperado e foi usado para montar a superfície com nanotextura SBDI.

Figura 94: (A), (B) e (C) Imagens de uma impressão com peça cidade Ameralabs feita com o NC5 e (D), (E) e (F) partes relacionadas aos três testes de imprimebilidade



Fonte: o autor (2025).

A figura 95 exibe as fotos que mostram o efeito do ímã, em 95(a) está a fundo da cidade Ameralabs, enquanto em 95(b) estão 4 discos compostos por apenas 0,5 % de NB1 no NB5.

Figura 95: Imagens do efeito de campo na impressão (a) base da cidade Ameralabs e (b) bases de quatro discos, impressos com NC5

(a) Base da cidade AmeraLabs



(b) Base dos 4 discos



Fonte: o autor (2025).

Em ambas as peças impressas, o círculo formado pelo acúmulo de nanopartículas magnéticas na cor escura na superfície, em virtude do campo magnético aplicado durante a impressão,

só muda de proporção, devido à variação de percentual. A formação replica o formato do ímã de neodímio, e tal fato permite mudar a concentração de acordo com o formato do ímã.

5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações para os nanocompósitos após impressão (ou solidificação com luz de 405 nm), que são compostos por resina fotopolimerizável e uma das nanoestruturas magnéticas (NPFeO, NPNi, SiNP1 ou NB1).

5.3.1 Caracterizações do NC1 e NC2

Os discos impressos como corpos de prova para caracterização dos nanocompósitos NC1 e NC2, com NPFeO e NPNi adicionadas à resina ECO, seguem as medidas de 6x2 mm.

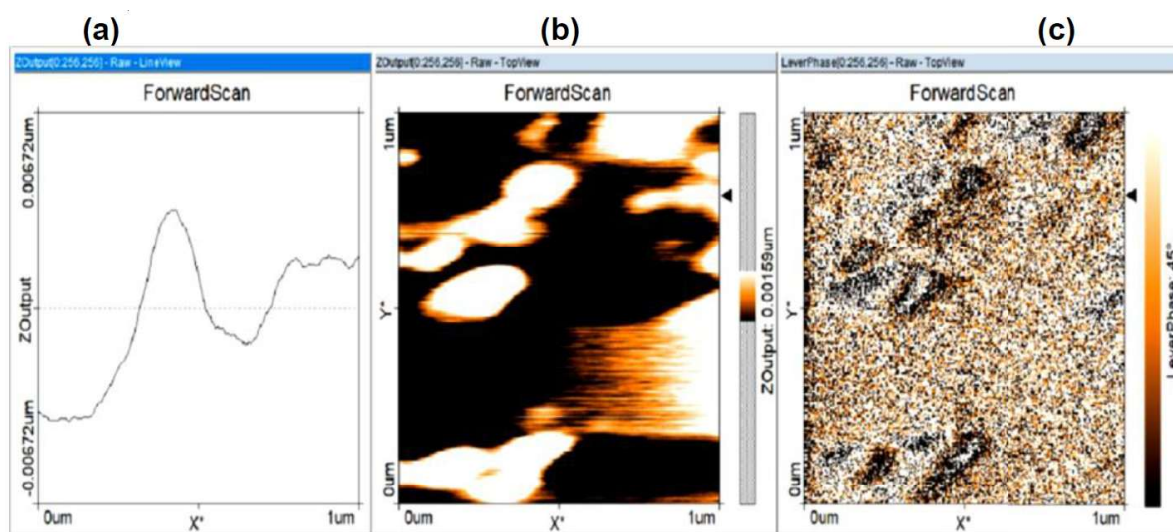
5.3.1.1 AFM com contraste de fase do NC2

A fim de avaliar a ação de um campo magnético aplicado sobre as nanopartículas magnéticas dentro do NC2, foi realizado um procedimento de avaliação do nanocompósito por AFM. Os nanocompósitos NC2 foram preparados com ensaio de uma gota (seção 4.4.3) com a proporção de 5 % de nanopartículas de magnetita para 95 % (em massa) de resina ECO white da marca Anycubic, obedecendo-se à faixa estipulada na seção 4.1 de 1 a 10 % de material magnético em relação à resina.

A Figura 96 apresenta os resultados de caracterização por AFM de alta resolução, operado no modo de contraste de fase, com o cantilever ACLA-SS-20. As partes da figura 96 são: (a) gráfico no plano XZ para observar as variações da altura Z ao longo do eixo X (sendo que toda linha de varredura da ponta equivale a um ponto do eixo Y), (b) imagem do plano XY com a variação de Z indicada pela escala de cor: os pontos mais claros indicam locais mais elevados, e os mais escuros são os mais profundos da superfície analisada, e em (c), a imagem do plano XY com a diferença de fase associada à escala de cor: pontos escuros são relacionados às partículas magnéticas, já os claros apontam a região da resina.

As imagens expõem que houve o deslocamento das nanopartículas para a superfície do nanocompósito, seguindo o campo produzido pelo ímã utilizado durante o processo de cura.

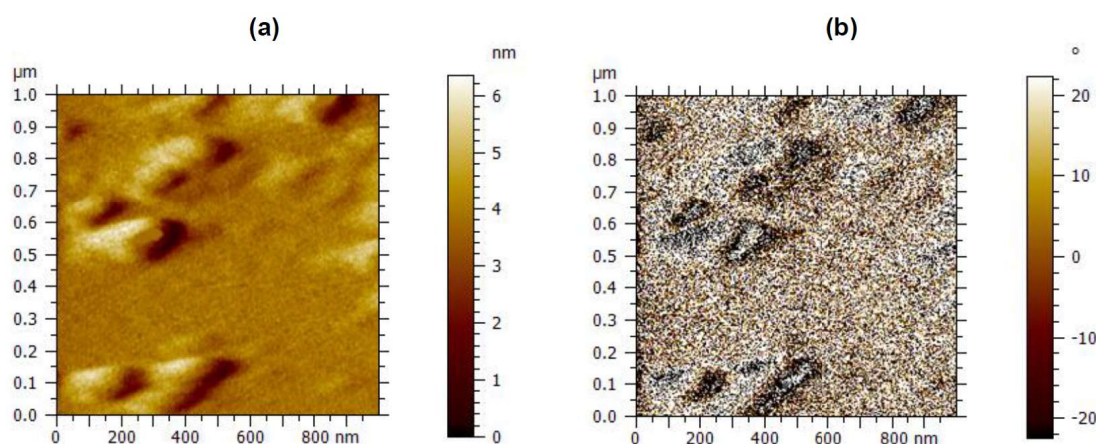
Figura 96: Tela do *software* Easyscan, com os resultados do modo contraste de fase, sendo elas: (a) gráfico plano XZ, (b) imagem do plano XY com a variação do eixo Z indicado pela escala de cor e (c) Imagem do plano XY com a diferença de fase relacionada à escala de cor



Fonte: o autor (2025).

A Figura 97 traz as duas imagens da Figura 96 (b e c), ambas com tratamento inicial de nivelamento no *software Mountains 10* (versão de teste). A imagem da medida de topografia (a) comprova quão plana está a superfície na amostra medida sobre mica, pois exibe uma variação no eixo Z de aproximadamente 6 nm na área varrida.

Figura 97: (a) Imagens da topografia NC2 do após os primeiros tratamentos (ZOutput) e (b) seu correspondente na medida de contraste de fase (LeverPhase)



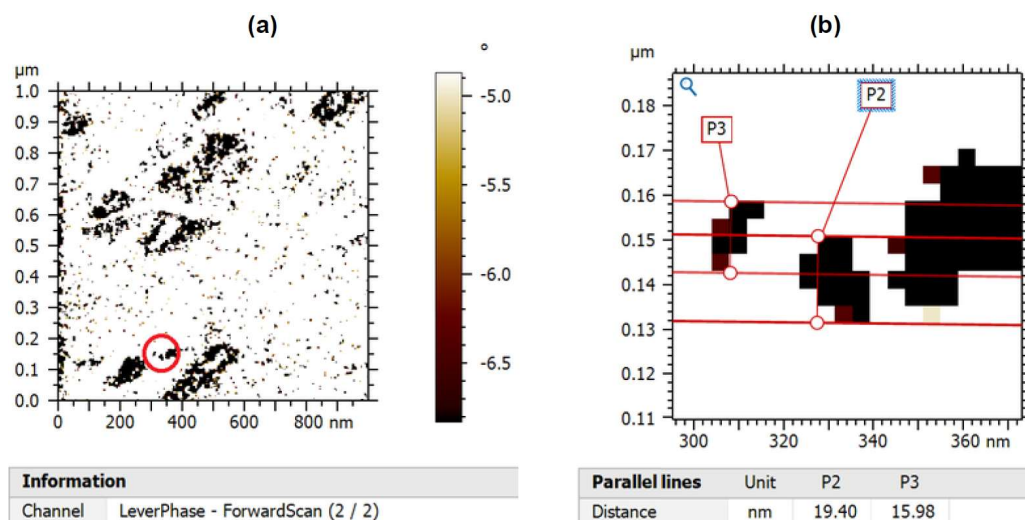
Fonte: o autor (2025).

Na Figura 97(b), visualiza-se a medida de contraste de fase (*LeverPhase* com $\Delta\theta = 45^\circ$), e nela é possível notar algumas manchas escuras no meio do fundo âmbar, cor escolhida para a escala de tons, numa clara configuração da presença de dois tipos de materiais, em uma

medida de contraste de fase. As regiões escuras são aglomerados de nanopartículas NPNi na superfície do NC2.

Outro resultado relevante está mostrado na Figura 98, com a medida de estruturas da ordem 19 nm e 16 nm. Tal dimensão está dentro do intervalo no *datasheet* do fabricante Alfa Aesar, que indica o diâmetro das NPNi no intervalo de 5 nm até 20 nm.

Figura 98: (a) Imagem medida com modo contraste de fase, após retirar o fundo âmbar mais claro e deixar apenas as NPNi. (b) foco nas medidas das nanoestruturas



Fonte: o autor (2025).

Tais medições ficaram mais visíveis com a aplicação de funções de tratamento da imagem presentes no software *Mountains 10*, como a eliminação de um tom de cor - nesse caso, o fundo âmbar mais claro foi retirado quase que totalmente.

Enfim, para complementar a análise dos resultados, destacamos a orientação das nanopartículas magnéticas, conforme observado na figura e 98(a). As partículas apresentam uma tendência de alinhamento na diagonal, e esse tipo de formação se explica em virtude de que as Nps seguem as linhas do campo magnético do ímã de neodímio. Este é o indicativo de que as Nps ficaram na superfície do material impresso.

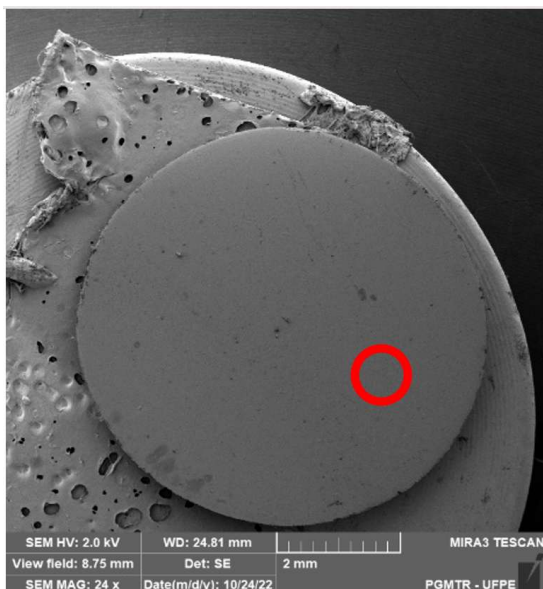
5.3.1.2 MEV com EDS do NC1

A Figura 99 apresenta corpo de prova impresso para caracterização do nanocompósito NC1. Durante o processo de impressão, o compósito foi submetido à influência de um campo magnético, gerado por ímãs de neodímio. A análise da superfície foi realizada por MEV, e

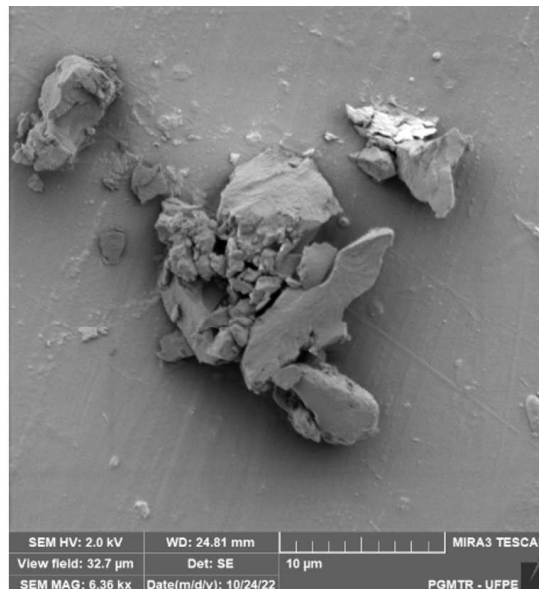
esta técnica revelou a presença de aglomerados de partículas na superfície, que foram atraídas pelas linhas de força magnética (99(b)).

Figura 99: Imagens de MEV do NC1 impresso. (a) Corpo de prova e (b) microestruturas na superfície

(a) Corpo de prova de NC1



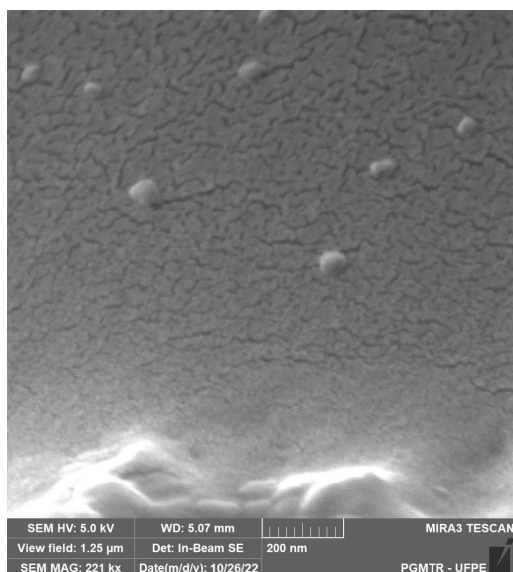
(b) Superfície do NC1



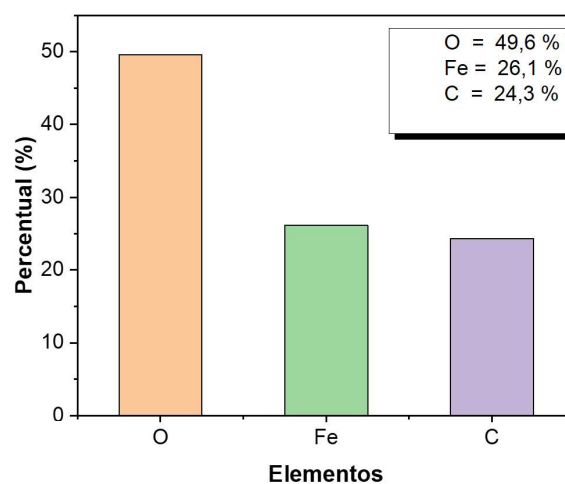
Fonte: o autor (2025).

Figura 100: Imagem de MEV da superfície do (a) nanocompósito NBmRE-4 com a presença das nanopartículas e o (b) resultado de EDS feito nas nanopartículas

(a)



(b)



Fonte: o autor (2025).

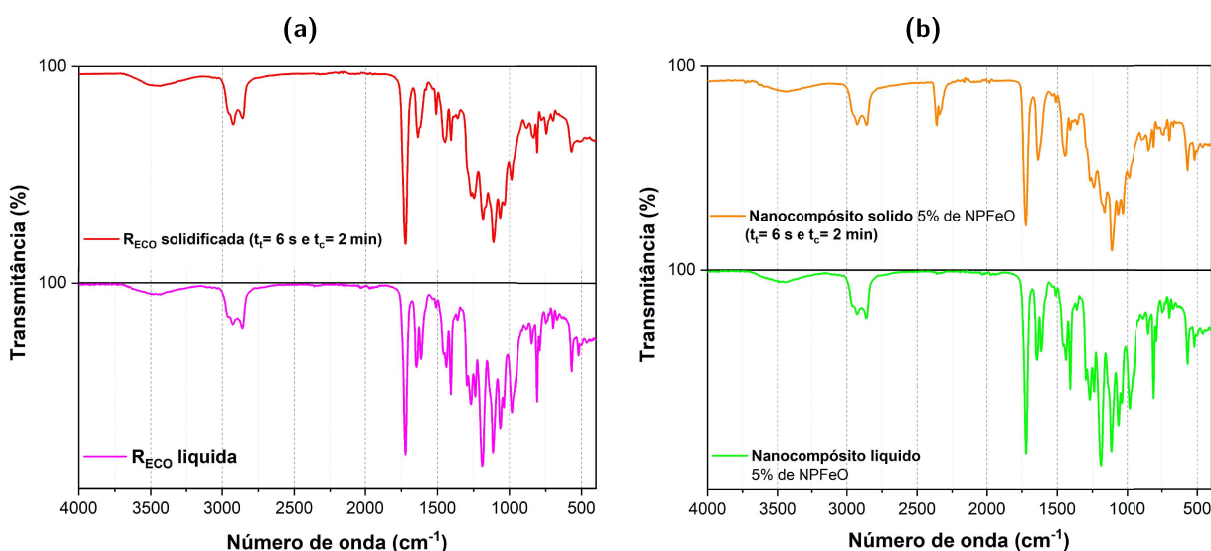
As análises de EDS confirmaram a presença dos elementos ferro e oxigênio, provenientes das NPF₂O nas adicionadas à resina. Esta expectativa foi corroborada pelos valores apresentados

na Figura 100, que além dos elementos associados ao Fe_3O_4 , detectaram também o carbono presente na resina utilizada para produzir o nanocompósito.

5.3.1.3 FT-IR dos NC1 e NC2

A Figura 101 mostra os espectros de FT-IR do nanocompósito NC1 líquido e impresso (linhas nas cores verde e laranja), em comparação com os espectros de FT-IR de resina ECO pura nas mesmas condições (linhas roxa e vermelha). Note que ao comparar os FT-IR de R_{ECO} líquida com NC1 líquida, os resultados são praticamente os mesmos em relação aos picos, com pequenas variações nas intensidades de alguns deles. Tais resultados significam que com a homogeneização, as nanopartículas ficam tão espalhadas no material que o perfil visualizado é o mesmo da resina pura. Os mesmos resultados foram encontrados para NC2 (não mostradas por serem iguais).

Figura 101: Os espectros de infravermelho. (a) Resina ECO líquida e solidificada (por fotopolimerização). (b) Nanocompósito líquido e solidificado



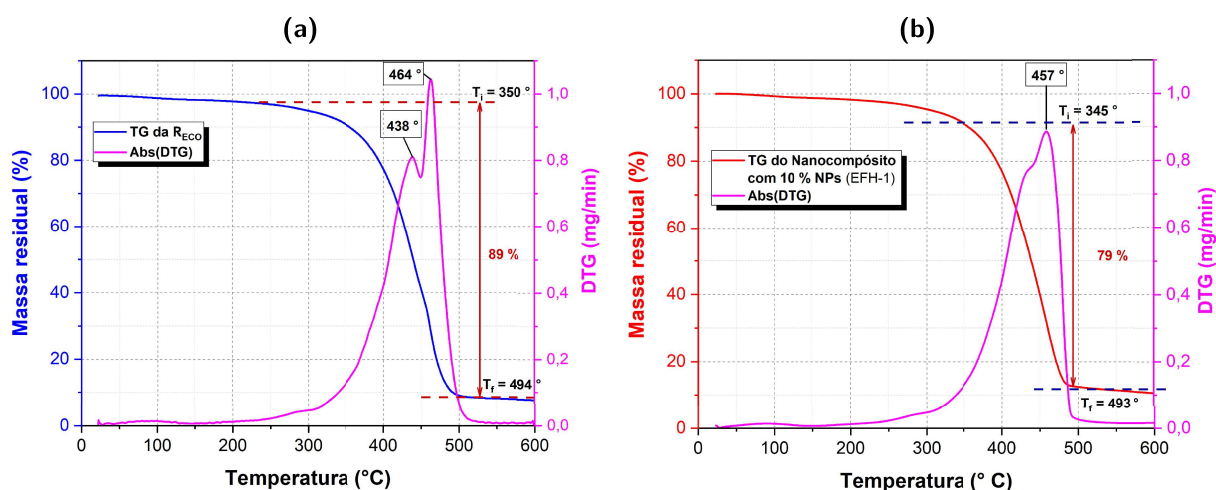
Fonte: o autor (2025).

5.3.1.4 Termogravimetria do NC1 e NC2

A figura 102 está com a curva TG e DTG obtida para a resina R_{ECO} e para o nanocompósito NC1 (R_{ECO} com NPFeO), a figura apresenta as características térmicas de um nanocompósito com 10% de nanopartículas de magnetita.

Na Figura 102(a), onde de 0 °C a 250 °C, a curva permanece quase constante em 100% da massa inicial, indicando que não há perda de massa significativa nessa faixa. Isto sugere que o material não contém uma quantidade relevante de componentes voláteis ou água que seriam liberados em temperaturas mais baixas. De 250 °C a 500 °C: há uma queda acentuada na massa, atingindo cerca de 10% próximo aos 500 °C. Essa faixa corresponde à decomposição térmica do material, onde ocorre a degradação química da resina ECO. A perda de massa está associada à queima ou volatilização dos componentes orgânicos do material. Acima de 500 °C a curva se estabiliza em aproximadamente 10% da massa inicial, indicando que resta uma fração inorgânica ou carbonácea resistente ao calor.

Figura 102: Gráficos de TG e DTG: (a) R_{ECO} pura e (b) NC1 com 10% de NPFeO. Razão 10 °C/min; fluxo de N_2 sintético = 50 mL/min



Fonte: o autor (2025).

A resina ECO apresenta boa estabilidade térmica até aproximadamente 250 °C, o que é característico de resinas poliméricas com estruturas robustas. A principal decomposição ocorre termicamente entre 250 °C e 500 °C, o que é típico para materiais poliméricos e confirma que a maior parte da resina é orgânica. Após os 500 °C, restou apenas cerca de 10% de resíduo final, o que sugere a presença de componentes inorgânicos ou carbonizados, como cargas ou aditivos não combustíveis.

Na análise da TGA, o nanocompósito apresenta uma lenta perda na parte inicial, com a massa permanecendo acima dos 90% até cerca de 345 °C. A partir da temperatura de 345 °C, a decomposição acelera até cerca de 493 °C, como indicado no gráfico da 102(b).

Após a decomposição, restam 79% da massa inicial. Essa alta massa residual é esperada, devido à presença da magnetita, que não é volátil e permanece como resíduo sólido.

O pico no DTG ocorre a 457 °C, indicando a taxa máxima de perda de massa, possivelmente associada à decomposição dos componentes da resina ECO. Um único pico principal indica uma decomposição bem definida, sem etapas intermediárias significativas, sugerindo que a matriz polimérica da resina ECO decompõe-se em uma faixa térmica concentrada.

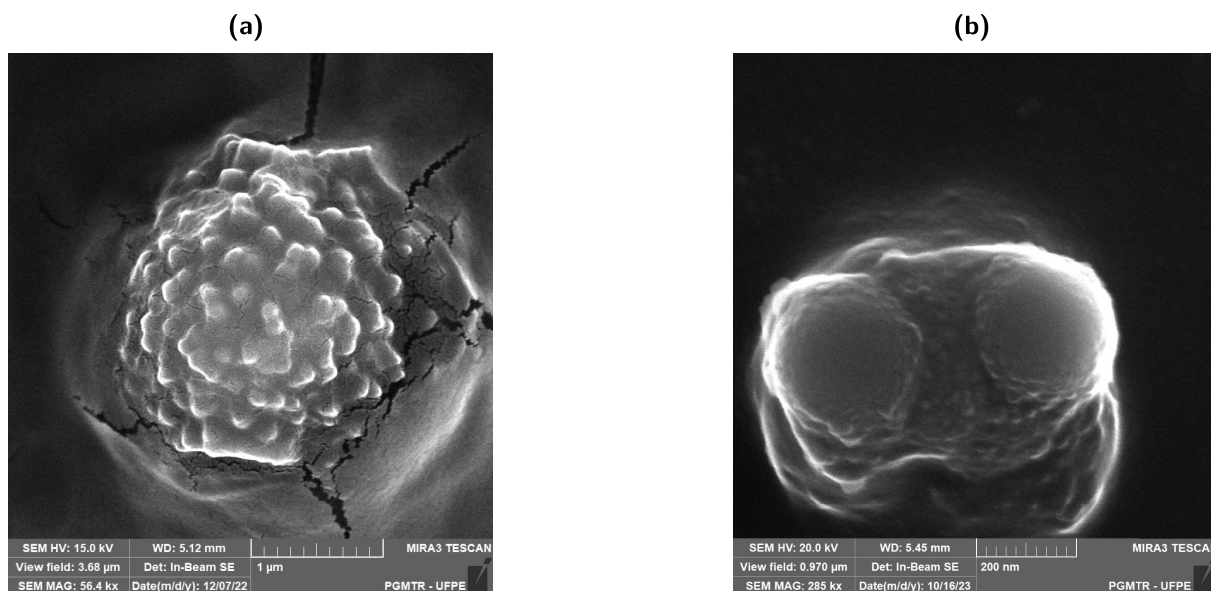
A adição de magnetita parece aumentar a estabilidade térmica da matriz polimérica, como evidenciado pela temperatura de início de decomposição elevada. O comportamento do nanocompósito é típico de materiais reforçados com partículas inorgânicas, que conferem maior resistência térmica e massa residual elevada.

5.3.2 Caracterizações do NC3 e NC4

5.3.2.1 Microscopia Eletrônica do NC3 e NC4

A Figura 103 apresenta as imagens de MEV do nanocompósito NC3. Durante o processo de impressão, o compósito foi submetido à influência de um campo magnético produzido por ímã de neodímio colocado na miniplataforma de impressão.

Figura 103: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito NC3 solidificado



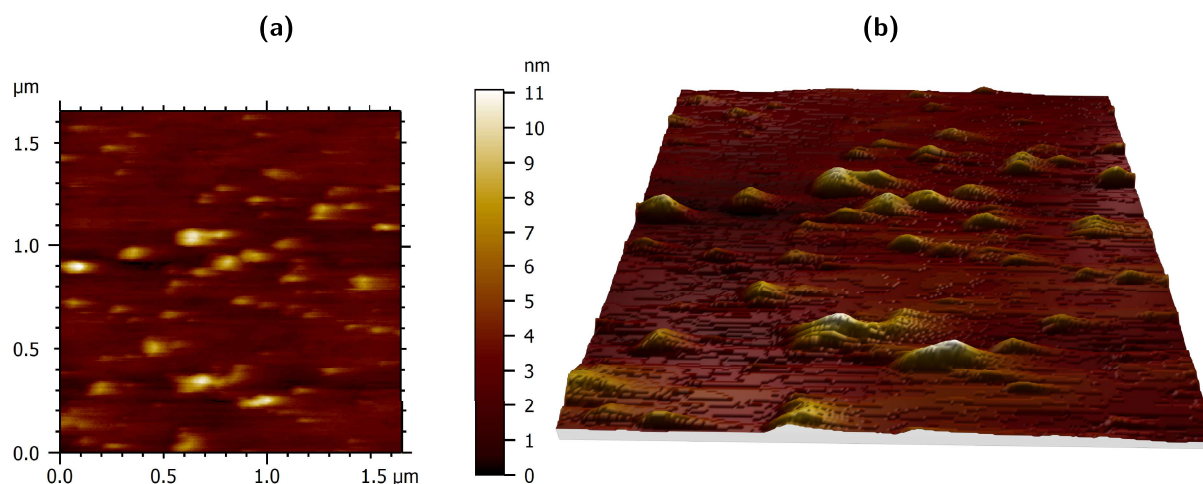
Fonte: o autor (2025).

A análise da superfície exposta às linhas de força magnética, realizada por MEV, revelou a presença de aglomerados de partículas na superfície.

5.3.2.2 AFM do NC3 e NC4

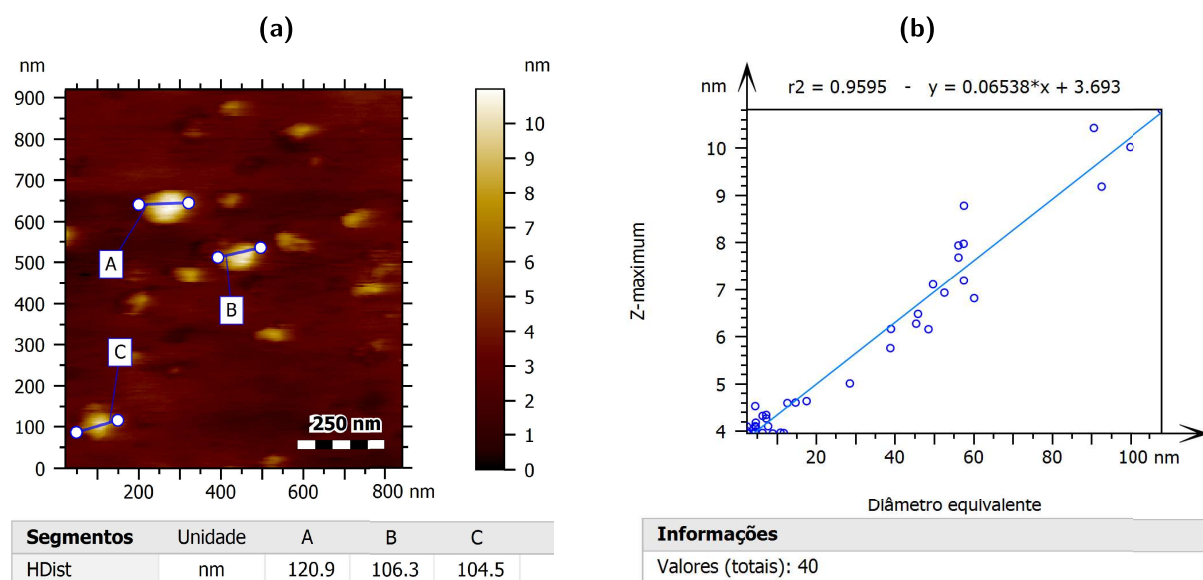
As Figuras 104 apresentam os resultados de caracterização por AFM de alta resolução, operado no modo dinâmico, com ponta super sharp com diâmetro do tip de 5 nm.

Figura 104: Superfície do nanocompósito NC4 com várias SiNPs na superfície. AFM em: (a) imagem do plano XY e (b) visualização em 3D



Fonte: o autor (2025).

Figura 105: (a) imagem do plano XY da superfície do NC4 obtida por AFM e (b) Gráfico com as medidas de diâmetro das nanoestruturas encontradas



Fonte: o autor (2025).

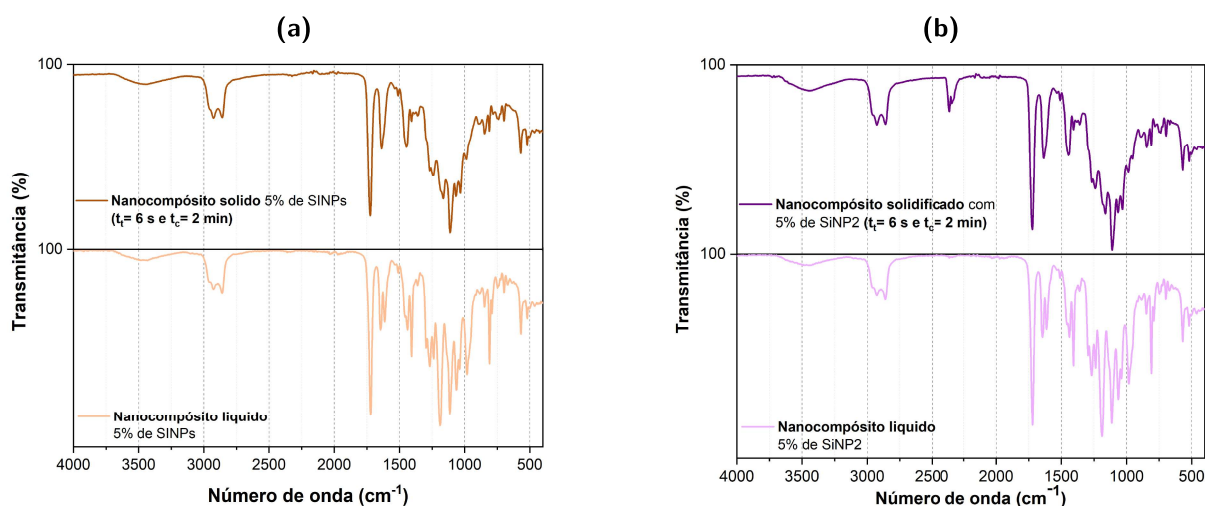
As partes da figura 104 são: (a) gráfico no plano XZ para observar as variações da altura Z em relação à linha em x num ponto fixo da coordenada y do plano (cada linha da varredura da

ponta, de acordo com o perfil topográfico da amostra); (b) a ilustração da superfície em uma versão tridimensional, para uma melhor visualização do relevo, enquanto a figura 105 mostra medidas de diâmetros de diferentes tamanhos do SiNP2 na superfície de NC4.

5.3.2.3 FT-IR dos NC3 e NC4

A Figura 106 mostra os espectros de FT-IR do nanocompósito NC3 e NC4 líquido e impresso (linhas nas cores bege e marrom). Note que ao comparar os FT-IR do NC3 com aqueles do NC1 presente na figura 101, os resultados dos perfis são praticamente os mesmos, com pequenas mudanças nas intensidades de poucos picos, o mesmo ocorre para o NC4.

Figura 106: Os espectros de infravermelho. (a) Resina ECO líquida e solidificada (por fotopolimerização). (b) Nanocompósito líquido e solidificado



Fonte: o autor (2025).

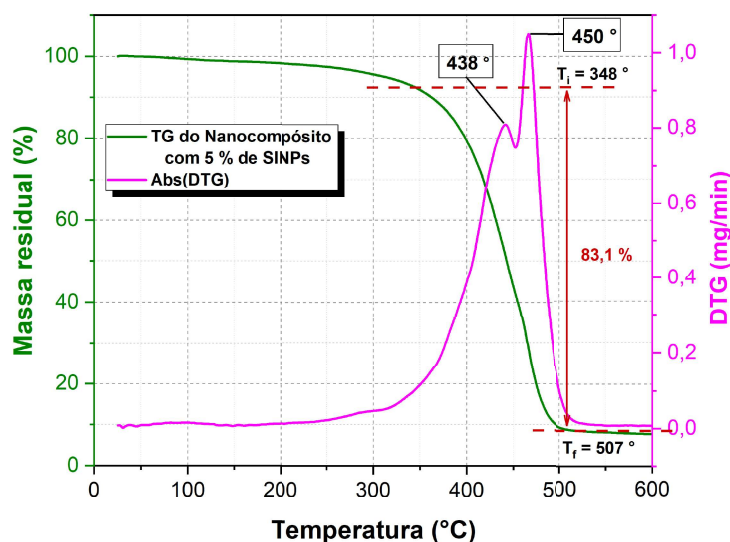
5.3.2.4 TGA e DTG dos NC3 e NC4

A figura 107 mostra as curvas TG e DTG do nanocompósito NC3, sendo que o NC3 tem uma lenta perda na parte inicial, com a massa permanecendo acima dos 90% até cerca de 348 °C. A partir desse ponto, ocorre uma decomposição acelerada até cerca de 507 °C, como indicado no gráfico verde de TG.

Após a decomposição, restou 10 % da massa inicial. Essa massa é esperada devido à presença das nanoestruturas SiNP1 e resquícios carbonizados da parte polimérica do compósito,

que não são voláteis e permanecem como resíduo sólido.

Figura 107: Gráficos de TG e DTG de NC3 com 5% de SiNP1. Taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de N₂ sintético = 50 mL/min



Fonte: o autor (2025).

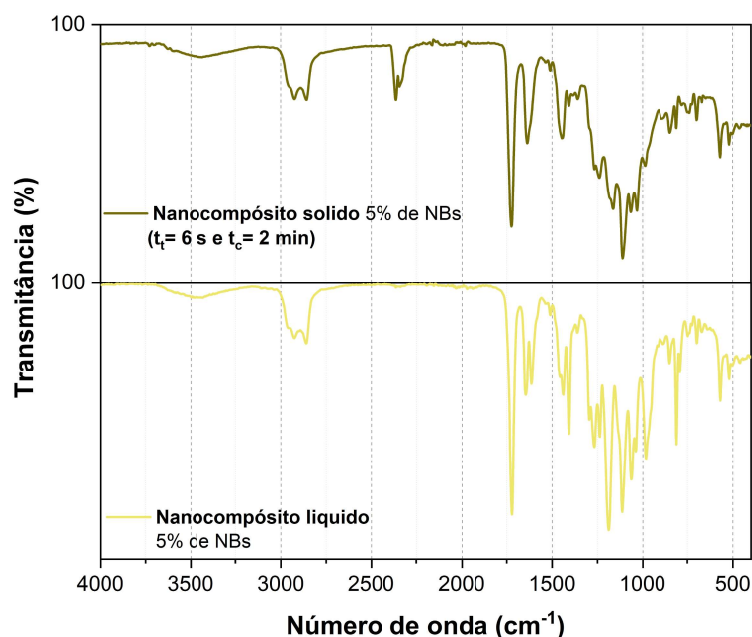
O pico máximo de decomposição é visualizado na linha roxa do DTG, em 450 °C. O mais provável é que seja associada à decomposição dos componentes da parte polimérica do NC3. A forma de dois picos do DTG indica uma decomposição crescente até 438 °C, e quando a velocidade para decompôr começa a ser reduzida, a mesma volta a subir e atinge o pico máximo, que depois sofre uma abrupta redução associada à decomposição, até restar apenas cerca de 10% da massa inicial, seguida de uma curva quase constante.

A adição do SiNP1 praticamente não mudou a estabilidade térmica da matriz polimérica, como evidenciado pela proximidade das temperaturas de início e fim da decomposição do NC3, quando comparada com aquelas registradas pela *R_{ECO}* pura.

5.3.3 Nanocompósito com nanobastões (NC5 e NC6)

5.3.3.1 FT-IR dos NC5 e NC6

A figura 108 mostra os espectros de FT-IR do nanocompósito NC5 líquido e impresso (linhas nas cores amarelo claro e amarelo escuro). Note que ao comparar os FT-IR do NC5 com aqueles do NC1 presente na figura 101, os resultados dos perfis são praticamente os mesmos, com pequenas mudanças nas intensidades de poucos picos.

Figura 108: Espectros de infravermelho do nanocompósitos NC5

Fonte: o autor (2025).

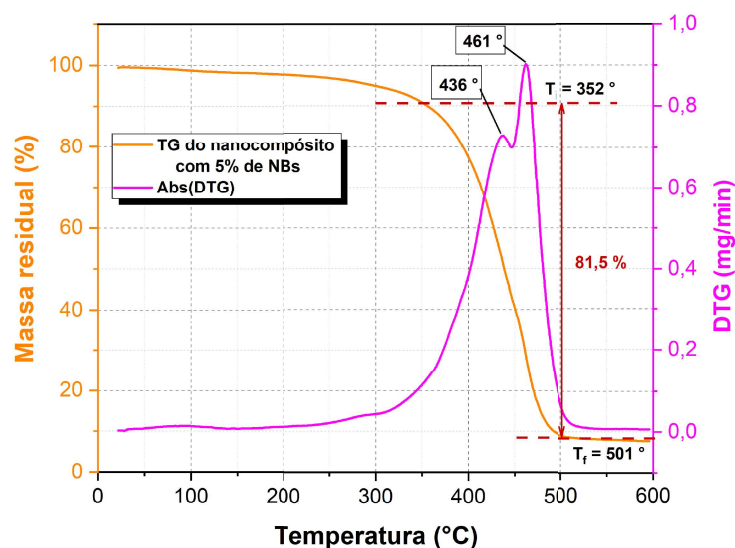
5.3.3.2 TGA dos NC5 e NC6

A figura 109 mostra a curva TG e DTG, em que se observa uma degradação inicial que começa em torno de 100 °C e vai até cerca de 350 °C, com uma perda de massa aproximada de 8 % (99,5 % - 91,5 %). Após 352 °C (T_i), a degradação acelera até estabilizar-se em torno de 10 % de massa residual em 501 °C (T_f), sugerindo que os componentes mais estáveis (provavelmente os nanobastões e resíduos de carbono) resistem à decomposição térmica até essa temperatura. A perda pode ser atribuída à volatilização da umidade, solventes residuais ou componentes orgânicos (ou seja, polímeros da matriz do nanocompósito), enquanto a porção restante indica a presença de um material inorgânico refratário (como magnetita).

Na curva de DTG, os principais picos estão em 436°C e 461°C, indicando que há múltiplas etapas de decomposição, sugerindo uma degradação envolvendo diferentes componentes do nanocompósito (o mais provável é que sejam partes provenientes da R_{ECO}).

O comportamento do nanocompósito, assim como ocorreu nos anteriores, continua seguindo o comportamento térmico característico da R_{ECO} visto na figura 102. A razão disso ocorre devido ao maior percentual de resina (95%) na composição.

Figura 109: Gráficos de TG e DTG de NC5 com 5% de NB1. Taxa de aquecimento de 10 °C/min; fluxo de N₂ sintético = 50 mL/min



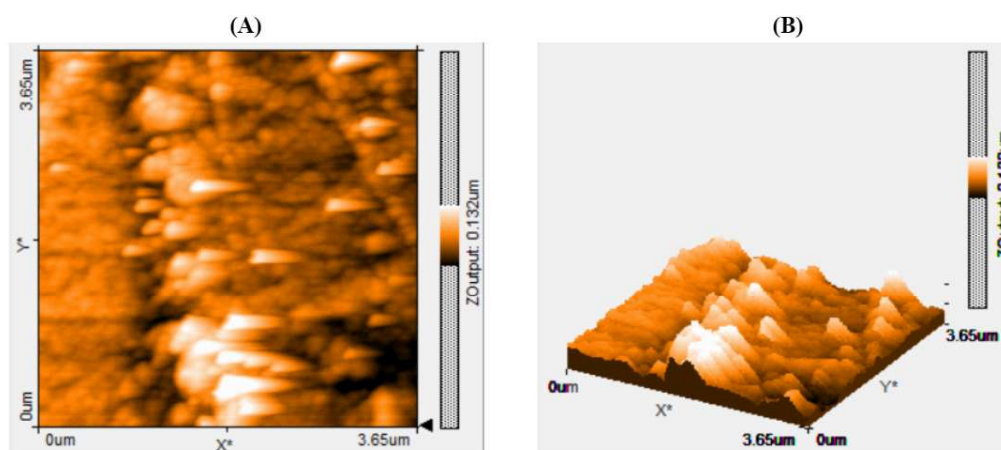
Fonte: o autor (2025).

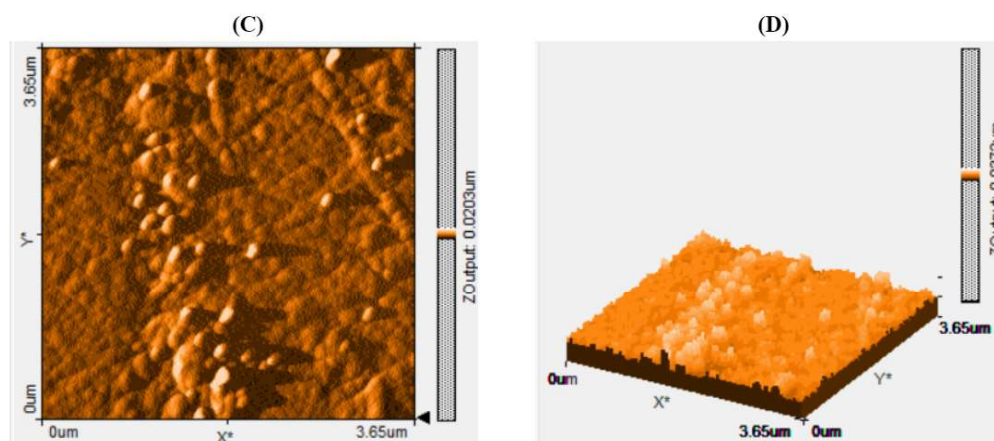
5.3.3.3 MFM do NC5 e NC6

Em uma gota de NC5 solidificada, semelhante às amostras da subseção 4.4.3, foi submetida à caracterização de MFM, usando o cantilever magneticmulti75-G descrito na subseção 4.6.1.2.

A figura 110 exibe os resultados obtidos pelo AFM, com imagens de tons de âmbar associadas à cota em Z. A figura 110(A) mostra a imagem da topografia a partir da vista superior, e nela é possível observar uma região mais elevada do nanocompósito.

Figura 110: Imagens de MFM da superfície do NC2: (A) topografia com vista superior, (B) imagem 3D, (C) imagem da vista superior com combinação dos dados das derivadas e (D) imagem 3D baseada nos dados da imagem C





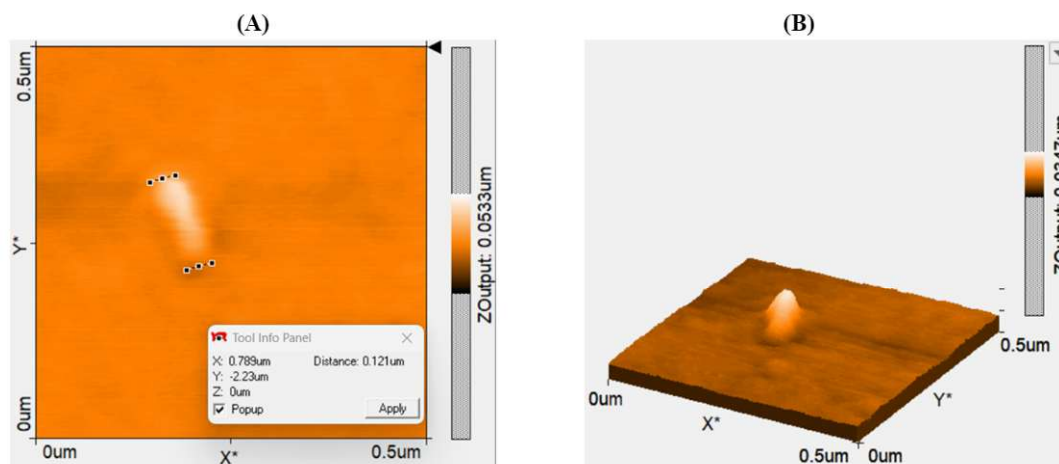
Fonte: o autor (2025).

Essa região alta no centro da imagem ocorreu devido às ranhuras presentes na fita de cobre, quando o NC5 foi irradiado pelo laser, o nanocompósito replicou essas ranhuras (elas também são observadas na figura 112). Já a superfície 3D na imagem (B) da figura 110, obtida no software EasyScan DFM versão 2.3 com os dados da imagem 110(A), evidencia as partes mais elevadas dessa área e deixa mais nítida a diferença de altura entre os picos e a base da superfície. As figuras 110(C) e (D) são imagens feitas no EasyScan combinando os dados das curvas topográficas com suas respectivas derivadas.

A imagem na Figura 110(C) fornece uma visualização da vista superior da superfície como se houvesse uma iluminação vinda da esquerda. Em complemento, a imagem 110(D) de formato tridimensional, evidencia bem as nuances dos níveis de altura da superfície, destacando as posições dos picos, que com esse cantilever (que possui uma camada de filme de cobalto) podem ser pontos com a presença de materiais magnéticos.

A Figura 111 mostra imagens de AFM de uma nanoestrutura isolada, um nanobastão magnético, na superfície de um corpo de prova de NC5. A estrutura mede aproximadamente 121 nm de comprimento e 40 nm de largura; essas dimensões, estreitamente alinhadas com as obtidas para os nanobastões na caracterização de MET e AFM dos NB1 (5.1.3.3), apontam para a mesma orientação da localização do ímã durante o processo de impressão.

Figura 111: (A) AFM do NC5 impresso contendo um nanobastão magnético isolado e (B) visualização em 3D com o bastão destacado emergindo da superfície

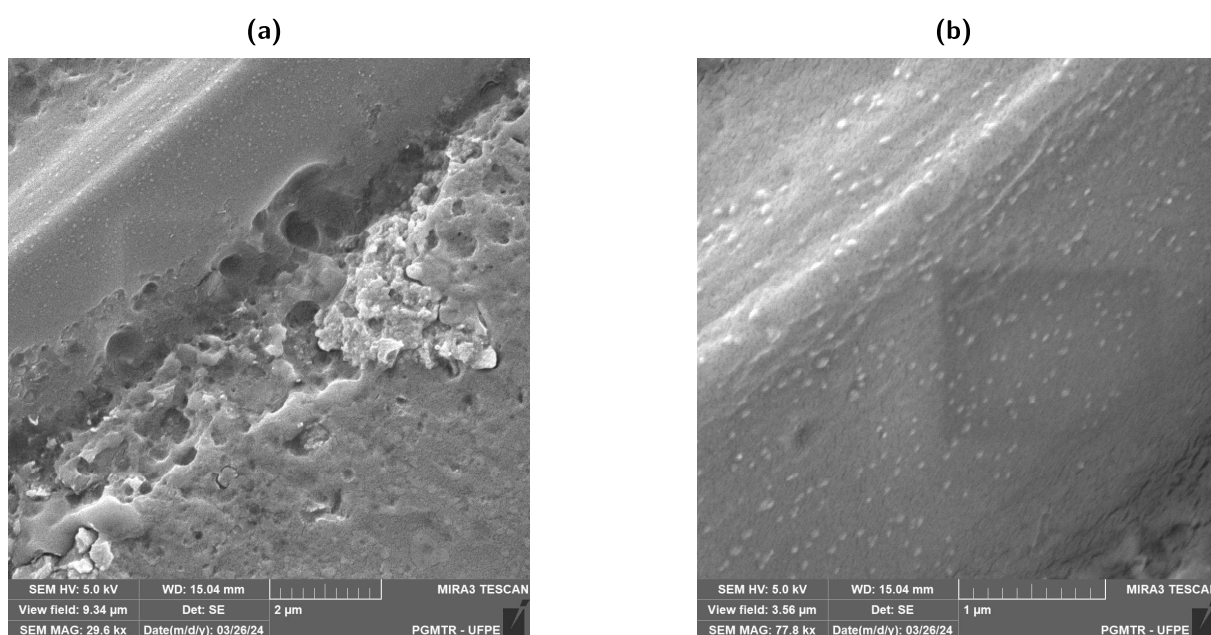


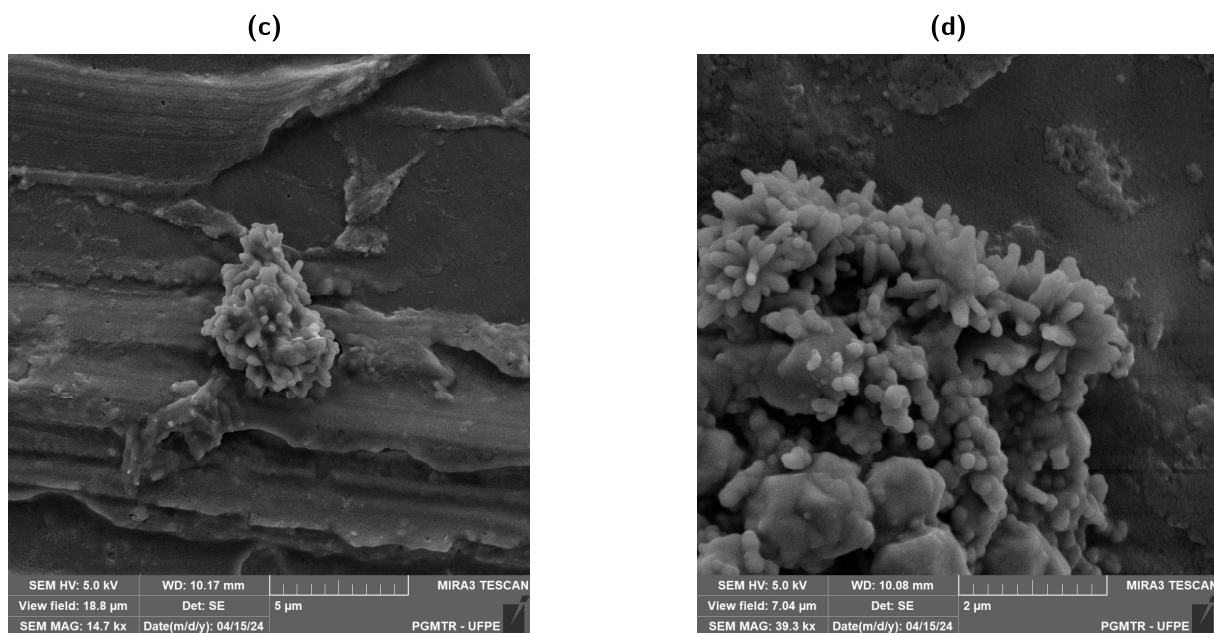
Fonte: o autor (2025).

5.3.3.4 MEV do NC5 e NC6

Nas figuras 112 a 113 são exibidas imagens de MEV da superfície do NC5 (NB1 + R_{ECO} - homogeneizado com ultra-turrax) impresso. As fig. 112(a) e 112(b) apresentam a superfície de nanocompósito com as pontas dos nanobastões na iminência de romper a resina, já na fig. 112(c) e 112(d) os bastões conseguiram emergir um pouco da superfície.

Figura 112: Imagens de MEV da superfície do nanocompósito NC5 solidificado. Pontas dos nanobastões (a e b) rentes e (c e d) rompendo a superfície

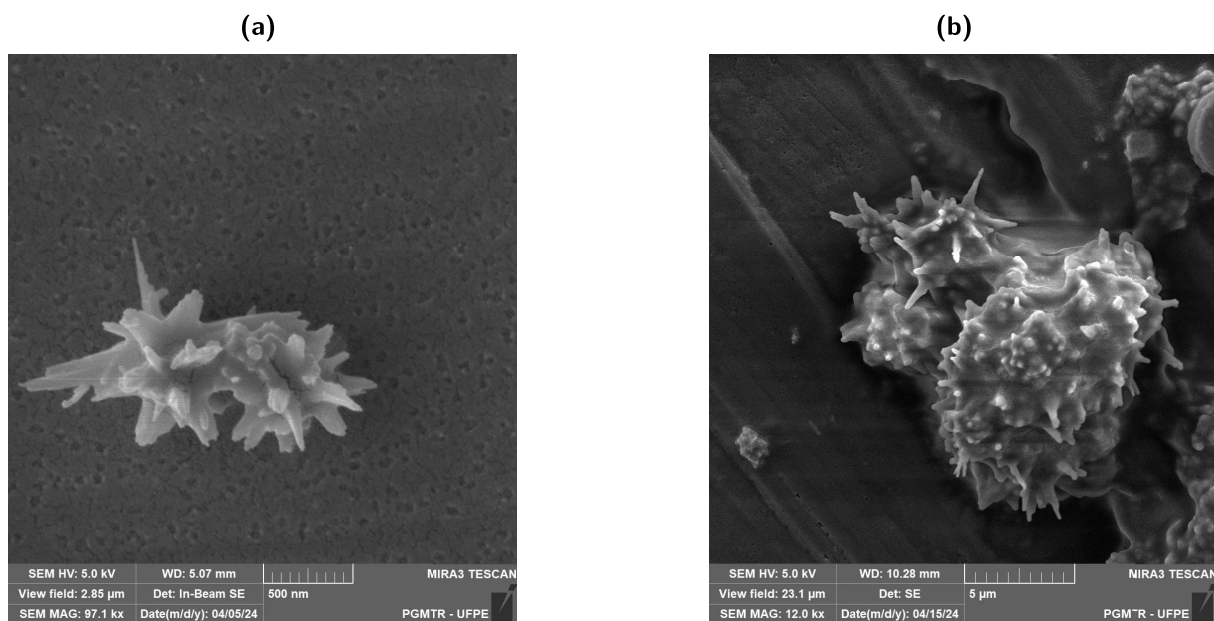


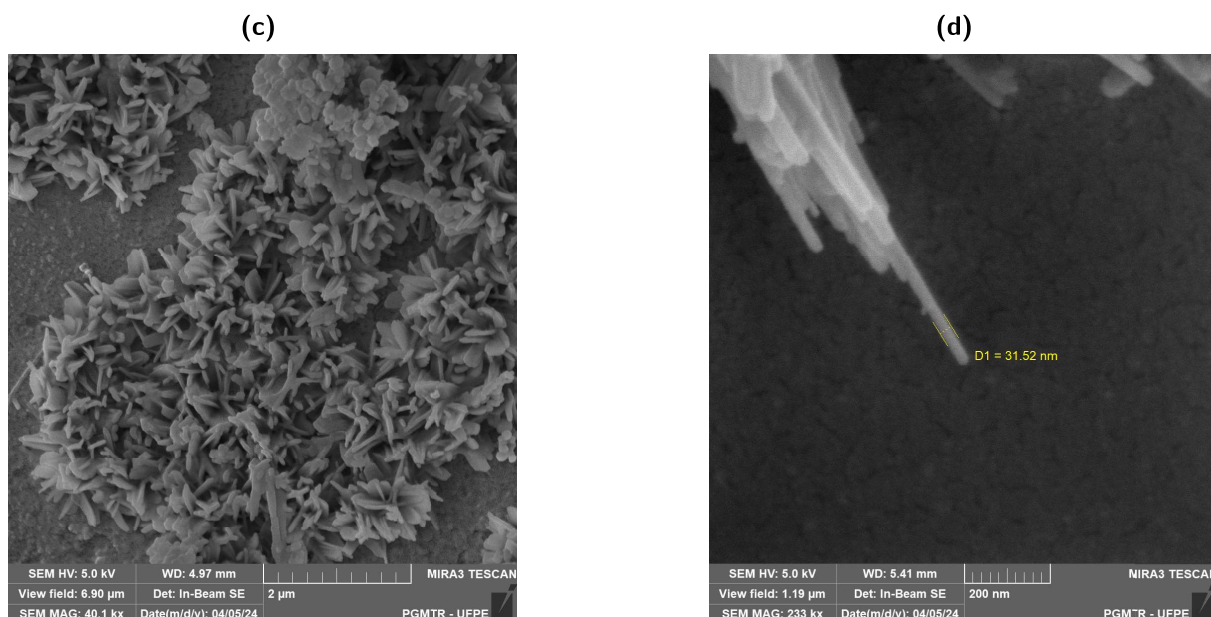


Fonte: o autor (2025).

Nas micrografias mostradas na figura 113, da superfície do nanocompósito NC5 solidificado com a presença dos nanobastões de magnetita, eles estão claramente expostos para fora.

Figura 113: Nanocompósito NC5: "Superfície Beam Drop Inhotim (SBDI)". (a e b) As pontas dos nanobastões rompendo a superfície solidificada, (c) uma com vários nanobastões sobre a superfície e (d) a medida do diâmetro de um nanobastão presente na imagem (c)





Fonte: o autor (2025).

As imagens 113(a) e 113(b) apresentam a superfície do nanocompósito com as pontas dos nanobastões que romperão a linha da superfície do NC5, já na figura 113(c) estão vários bastões que emergiram durante o processo de cura e formam um padrão de nanotextura singular. Tal formação se caracteriza por ter uma tendência de alinhamento quase vertical, mesmo que os ângulos formados sejam aleatórios, enquanto a figura 113(d) traz a medida de um nanobastão presente na nanotextura.

À nanotextura formada na superfície do NC5, deu-se o nome de "Superfície Beam Drop Inhotim (SBDI)", em referência ao padrão de organização presente na obra do artista americano Chris Burden, a fonte inspiradora para a tentativa de montagem da superfície nanotexturizada com os nanobastões em resina, em lugar das vigas de aço em cimento.

Desta forma, o material apresentado aqui como SBDI - "Superfície Beam Drop Inhotim", mostrado na figura acima, apresenta nanoespículas com características morfológicas que o tornam um promissor revestimento para peças impressas 3D, com vistas à inativação viral induzida por danos que essas nanoestruturas possam provocar na estrutura do capsídeo viral. Esse mecanismo leva a um potencial extravasamento do material genético viral e, assim, sua inativação, evitando que a peça impressa atue como fômite, superfície que promove contaminação cruzada.

6 CONCLUSÕES

As primeiras etapas dessa pesquisa foram destinadas a testes de produção e caracterização das nanoestruturas, sendo essas etapas essenciais para o desenvolvimento do nanocompósito magnético imprimível proposto.

As primeiras nanoestruturas testadas na pesquisa foram as nanopartículas magnéticas (NP-FeO e NPNi), elas serviram para verificar como o nanocompósito apresenta alterações em sua cor e em sua resposta magnética à medida que as nanopartículas são incorporadas às resinas fotopolimerizáveis, conferindo também a possibilidade de atrair o material magnético para a superfície durante o processo de impressão 3D MSLA, o que foi confirmado tanto visualmente quanto por medidas de AFM com contraste de fase para nanocompósito com as NPNi.

A segunda nanoestrutura preparada foi o recobrimento com dióxido de silício, em que as imagens obtidas por microscopia eletrônica (MET) confirmaram a formação de estruturas core-shell, com o diâmetro médio de 200 nm, porém o formato alcançado não foi o planejado, pois a sílica ficou esférica mesoporosa e não estrelada.

Os nanobastões, a terceira nanoestrutura, foram sintetizados através de duas rotas: Refluxo e Hidrotermal, ambas realizadas com soluções de cloreto férrico, sulfato ferroso e ureia, sendo a temperatura 95 °C por 12 e 18 h (respectivamente). Após a síntese, os NBs apresentaram uma razão de aspecto de 1:10, calculada com base nas dimensões obtidas por microscopias (STEM e AFM), já a caracterização magnética VSM das nanoestruturas revelou o comportamento ferrimagnético. Ao contrário da histerese das NPFeO, que indicou uma coercividade quase zero, o que é típico de material superparamagnético.

Quanto à preparação do nanocompósito, a incorporação das nanoestruturas à resina fotopolimerizável foi realizada com o auxílio de um homogeneizador (4 opções foram apresentadas), resultando em um nanocompósito homogêneo, no entanto, com o tempo, as nanoestruturas sedimentam no fundo do recipiente. Tal característica acaba por demandar uma nova agitação antes de utilizar os nanocompósitos nas impressoras 3D.

Entre os objetivos alcançados, destaca-se a imprimibilidade do nanocompósito. As análises realizadas nas peças impressas revelaram que os nanocompósitos mantiveram as propriedades e parâmetros de impressão inalterados em comparação às resinas comerciais puras. Os testes de impressão incluíram padrões de calibração como discos simples e a torre de Ameralabs, que avaliam diversos parâmetros de qualidade de impressão MSLA predefinidos. Tendo os NCs até

5 % da massa do total em nanoestruturas, não houve alteração significativa na resolução da impressão. Logo, mudanças nos parâmetros de impressão só são necessárias com percentual acima de 5 % da massa (em peças mais detalhadas), quando comparado com os parâmetros originais da resina.

Nos nanocompósitos (NC5) impressos com um campo magnético induzido, nele os NBs apareceram distribuídos na superfície, porém eles manifestaram orientação com tendência à verticalidade em relação ao vetor normal da superfície, mas com uma certa aleatoriedade do ângulo de inclinação para cada bastão em relação à normal, o que sugere que o alinhamento ocorreu em decorrência do campo magnético aplicado durante a cura da camada.

Tal fato forma um revestimento nanotexturizado exclusivo, que se assemelha à distribuição de vigas de aço presentes na obra de arte *Beam Drop Inhotim*, do artista Chris Burden (acervo do Instituto Inhotim, MG), sendo esses resultados denominados de "Superfície Beam Drop Inhotim (SBDI ou BDIS em inglês)", pois tal padrão de superfície não possui relato na literatura científica, e apresenta morfologia promissora para danos ao capsídeo proteico dos vírus, com vistas à inativação viral. Como isto sugere, o procedimento adotado na pesquisa propõe um novo método para produzir nanoestruturas exclusivas em superfícies impressas em 3D, com vistas à redução de contaminação viral cruzada. O uso de campo magnético para montar nanotexturas, também é um fato novo não relatado em outras pesquisas.

Além de seus avanços técnicos, a nanotextura BDIS apresenta um elevado impacto social, por oferecer uma solução acessível e sustentável para a descontaminação de superfícies em ambientes críticos. Em hospitais, ambientes escolares e transportes públicos, superfícies equipadas com BDIS poderiam reduzir dramaticamente a transmissão de patógenos virais (caso os testes confirmem a ação antiviral). Esse caráter autodescontaminante e de baixo custo, quando comparado com outras técnicas de preparação de nanotexturas, como no caso da ablação a laser, pode tornar o acesso a espaços mais seguros, protegendo pessoas em situação de vulnerabilidade e diminuindo custos com controle de infecções.

Por fim, o trabalho demonstra o perfil da superfície nanotexturizada, validado por caracterizações FTIR, TGA, MEV, EDS, AFM e MFM. Esses resultados revelam um novo método para produzir peças impressas em 3D com superfícies nanotexturizadas exclusivas, tais superfícies oferecem um potencial significativo para várias aplicações, especialmente na descontaminação de superfícies, devido à morfologia dos revestimentos nanoestruturados. Portanto, esta tese contribui para a Ciência de Materiais com a introdução de uma metodologia inovadora - a aplicação de um campo magnético direto durante o processo de fotocurar na impressão

3D MSLA -, que produz um novo perfil de nanotextura (BDIS) e abre novos caminhos para avanços que serão mais detalhados na seção seguinte, de perspectivas de trabalhos futuros.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Há outros aspectos do trabalho que podem resultar em novas pesquisas, tais aspectos incluem a aplicação das peças impressas com SBDI (nanotextura) em sua superfície em testes envolvendo diferentes tipos de vírus, buscando avaliar o desempenho dessas estruturas no contexto de interações antivirais. Para isto, iniciou-se o desenvolvimento de dispositivo para testes em câmara de controle de biossegurança NB3 em parceria com a Fiocruz. Além disso, propõe-se testar as nanoestruturas impressas SBDI sob um campo magnético variável. O objetivo é observar o aumento de temperatura induzido pelas nanopartículas magnéticas, puras ou funcionalizadas. Esse comportamento térmico pode ser analisado em interação com microrganismos para investigar se a elevação da temperatura altera suas propriedades antimicrobianas, ampliando a potencialidade de uso desses materiais em aplicações biomédicas.

Adicionalmente, pretende-se avaliar o desenvolvimento da técnica para aplicar campos magnéticos controlados durante o processo de impressão, utilizando eletroímãs. Essa abordagem permitirá ajustar a direção do campo magnético camada por camada na peça impressa, oferecendo maior controle sobre as propriedades magnéticas das estruturas montadas. Outro objetivo é a montagem de SBDI com nanobastões recobertos com outras substâncias para avaliar seu potencial antimicrobiano. Essa abordagem permitirá investigar a eficácia das superfícies recobertas em inibir o crescimento de microrganismos, possibilitando avanços em materiais funcionais com propriedades antimicrobianas.

Por fim, destaca-se a necessidade de desenvolver métodos que possibilitem a homogeneização eficiente das NPFeO com resinas fotopolimerizáveis, para que elas funcionem como um ferrofluido, visando prolongar a estabilidade do nanocompósito magnético ao longo do tempo. Essa abordagem objetiva minimizar a decantação das nanopartículas no fundo da cuba de impressão, garantindo a uniformidade do material e permitindo a produção de peças maiores sem redução da concentração nas camadas finais. Essas iniciativas buscam expandir as possibilidades de aplicação e otimizar o desempenho do nanocompósito em processos de manufatura aditiva.

REFERÊNCIAS

- ABO-ZEID, Y.; WILLIAMS, G. R. The potential anti-infective applications of metal oxide nanoparticles: A systematic review. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Wiley-Blackwell, v. 12, 3 2020. ISSN 19390041.
- AHN, T.; KIM, J. H.; YANG, H.-M.; LEE, J. W.; KIM, J.-D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *The journal of physical chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 10, p. 6069–6076, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp211843g>>.
- AL-HARBI, N.; ABD-ELRAHMAN, N. K. Physical methods for preparation of nanomaterials, their characterization and applications: a review. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences*, Springer, v. 26, p. 22, 2024.
- ALAM, M. W.; BAQAIS, A.; MIR, T. A.; NAHVI, I.; ZAIDI, N.; YASIN, A. Effect of mo doping in nio nanoparticles for structural modification and its efficiency for antioxidant, antibacterial applications. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 1328, 2023. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-023-28356-y>>.
- AMARAL, M.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. d. Pozzolanic activity of silica fume: analysis in cement pastes with different substitution levels. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 26, p. e13023, 2021.
- ANGONESE, B. P. *Estudo teórico comparativo entre as técnicas de manufatura aditiva, estereolitografia e sinterização seletiva a laser, para produção de scaffolds*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.
- ANYCUBIC. *Anycubic Photon S User Manual*. 1. ed. Shenzhen, Guangdong, China, 2018. Disponível em: <<https://impressoras.com.br/anycubic/anycubic-photon-s.html>>. Acesso em: 16 jun. 2022.
- ANYCUBIC. *Wash and Cure: User Manual*. 1. ed. Shenzhen, Guangdong, China, 2019. Disponível em: <<https://impressoras.com.br/anycubic/anycubic-photon-s.html>>. Acesso em: 16 jun. 2022.
- ARGÔLO, I. F. T. d. *et al.* Caracterização térmica e mecânica de materiais impressos pelo processo de estereolitografia. 2019.
- ATTALLAH, O. A.; GIRGIS, E.; ABDEL-MOTTALEB, M. M. S. A. Synthesis of non-aggregated nicotinic acid coated magnetite nanorods via hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 399, p. 58–63, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.059>>.
- BAAZIZ, W. e. a. Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 7, p. 3795–3810, 2014. .
- BATHLA, A.; PAL, B. Catalytic selective hydrogenation and cross coupling reaction using polyvinylpyrrolidone-capped nickel nanoparticles. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 17, p. 4738–4744, 2018. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201800699>>.

BLACK, J. G.; BLACK, L. J. *Microbiologia: fundamentos e perspectivas*. 10^a. ed. [S.l.]: Guanabara Koogan, 2021. ISBN 978-85-277360-3-9.

BOS, K. H. W. van den; ALTANTZIS, T.; BACKER, A. D.; AERT, S. V.; AND, S. B. Recent breakthroughs in scanning transmission electron microscopy of small species. *Advances in Physics: X*, Taylor & Francis, v. 3, n. 1, p. 1480420, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/23746149.2018.1480420>>.

BRUKER. *ALPHA II Compact FTIR Spectrometer*. Billerica, MA, USA: [s.n.], 2017. Bruker Optics Specification Document. Acesso em: 15 jan. 2024. Disponível em: <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/compact-ftir/alpha-ii.html>>.

BUDGETSENSORS. *AFM Probes Catalogue: MagneticMulti75-G*. Sofia, Bulgaria, 2019. 19–20 p. Disponível em: <<https://www.budgetsensors.com/pdf/budgetsensors-brochure.pdf>>. Acesso em: 16 nov 2023.

CALLISTER, W. D. J.; RETHIWISH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2012. 817 p. Callister e Rethiwish (2012). ISBN 978-85-216-2124-9.

CAMILO, R. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.

CANEVAROLO, S. V. J. *et al. Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo-SP: Artliber, 2004. 448 p.

CAPES. *Programa Estratégico Emergencial de Prevenção e Combate a Surtos, Endemias, Epidemias e Pandemias: Edital nº 9/2020*. Brasília: Diário Oficial da União de 02/04/2020 (nº 64, Seção 3, p. 53), 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/capes/pt-br/centrais-de-conteudo/16072020-edital-9-2020-resultado-final-pdf>>.

CHAUDHARY, V.; ROYAL, A.; CHAVALI, M.; YADAV, S. K. Advancements in research and development to combat covid-19 using nanotechnology. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, v. 6, 5 2021. ISSN 23656387.

CHIKAZUMI, S. *Physics of ferromagnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997. v. 506.

CHO, H.; LEE, N.; KIM, B. H. Synthesis of highly monodisperse nickel and nickel phosphide nanoparticles. *Nanomaterials*, v. 12, n. 18, 2022. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/12/18/3198>>.

CHOKPRASOMBAT, K. Synthesis of patterned media by self-assembly of fept nanoparticles. *Walailak Journal of Science and Technology*, v. 8, p. 87–96, 06 2011.

CHOPRA, D.; GUO, T.; JAYASREE, A.; GULATI, K.; IVANOVSKI, S. Bioinspired, bioactive, and bactericidal: Anodized nanotextured dental implants. *Adv. Funct. Mater.*, v. 34, n. 30, p. 2314031, 2024.

COEY, J. M.; AOGAKI, R.; BYRNE, F.; STAMENOV, P. Magnetic stabilization and vorticity in submillimeter paramagnetic liquids tubs. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 106, p. 8811–8817, 2009.

COMBA, F. N.; GUTIERREZ, F.; HERRASTI, P.; RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A. Effect of the incorporation of proteins on the performance of carbon paste electrodes modified with electrogenerated magnetite nanoparticles towards the reduction of hydrogen peroxide. *Electroanalysis*, v. 24, n. 7, p. 1541–1546, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/elan.201200176>>.

CUI, W.; WANG, S.; PENG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, G. Catechol-functionalized nanosilica for adsorption of germanium ions from aqueous media. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, v. 77, p. 666–674, 2016.

CUNICO, M. W. M. *Desenvolvimento de nova tecnologia de manufatura aditiva baseado em formação seletiva de compósito*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013.

DANIEL, J. S. P.; BRONDI, A. M.; CASTRO, V. X. M. de; GARCIA, J. S.; TREVISAN, M. G. Caracterização térmica de ácidos húmicos e fúlvicos em amostras de biofertilizantes. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 3, n. 3-4, p. 49–54, 2014.

DAOU, T. J.; BEGIN-COLIN, S.; GRENECHE, J.-M.; THOMAS, F.; DERORY, A.; BERNHARDT, P.; LEGARÉ, P.; POURROY, G. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 19, n. 18, p. 4494–4505, 2007.

DEON, M. *Sistemas combinados de magnetita e sílica: mobilidade magnética e porosidade elaboradas para bioaplicações*. Tese (Tese (Doutorado em Química)) — Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, aug 2019.

DIEM, M. *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. New York: Wiley-Interscience, 1993.

DOLCI, M. *Design of magnetic iron oxide nanoparticle assemblies supported onto gold thin films for SPR biosensor applications*. Tese (Doutorado) — Strasbourg, 2018.

DREXLER, K. E. Nanotechnology: from feynman to funding. In: *Nanotechnology*. [S.l.]: Routledge, 2013. p. 25–34.

FEI. *Tecnaï G2 Spirit: Next Generation Microscopy for Life Sciences*. Hillsboro-OR, USA, 2004. 6 p. Acesso em: 14 jan. 2024. Disponível em: <https://www.microscop.ru/uploads/2006_06_tecnaï_g2_spirit_pb.pdf>.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz. *Balanço de dois anos da pandemia Covid-19: Janeiro de 2020 a janeiro de 2022*. Rio de Janeiro: Observatório Covid-19 / Informação para ação, 2022. Citado na página 5.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. [S.l.]: Springer, 2010.

GIBSON, I.; WANG, X. Generalized artificial finger joint design process employing reverse engineering. *Advanced Manufacturing Technology for Medical Applications: Reverse Engineering, Software Conversion and Rapid Prototyping*, Wiley Online Library, p. 123–162, 2005.

- GOLAN, D. E. *et al.* Princípios de farmacologia antimicrobiana e antineoplásica: Vírus. In: *Princípios de Farmacologia: A Base Fisiopatológica da Farmacologia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Grupo Gen - Guanabara, 2009. cap. 31, p. 534–535. ISBN 978-85-2771-520-1.
- GONÇALVES, I. C. *Síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobalto dopada com cério*. 58 p. Tese (Tese (Doutorado)) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020.
- GONÇALVES, M. C.; MARGARIDO, F. *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*. 1. ed. Portugal: IST Press, 2012. 1058 p. ISBN 978-98-9848-117-7.
- GUERRA, A. J. *et al.* Photopolymerizable resins for 3d-printing solid-cured tissue engineered implants. *Current Drug Targets*, v. 20, n. 8, p. 823–838, 2019.
- GUIMARÃES, A. P. *Principles of nanomagnetism*. [S.l.]: Springer, 2009. v. 7.
- HUANG, J. *et al.* A survey of design methods for material extrusion polymer 3d printing. *Virtual and Physical Prototyping*, v. 15, n. 2, p. 148–162, 2020.
- HUPFFER, H. M.; LAZZARETTI, L. L. Nanotecnologia e sua regulamentação no brasil. *Revista Gestão e Desenvolvimento*, v. 16, n. 3, p. 153–177, 2019.
- IACOVITĂ, C.; FIZEŞAN, I.; NITICA, S.; FLOREA, A.; BARBU-TUDORAN, L.; DUDRIC, R.; POP, A.; VEDEANU, N.; CRISAN, O.; TETEAN, R. *et al.* Silica coating of ferromagnetic iron oxide magnetic nanoparticles significantly enhances their hyperthermia performances for efficiently inducing cancer cells death in vitro. *Pharmaceutics*, MDPI, v. 13, n. 12, p. 2026, 2021.
- IKA Works GmbH & Co. KG. *ULTRA-TURRAX® Tube Drive*. Staufen, Germany, 2021. Operating instructions for ULTRA-TURRAX® Tube Drive with details on usage, maintenance, and technical specifications. Disponível em: <<https://www.ika.com/en/Products-LabEq/Single-Use-Crushing-IVD-pg925/ULTRA-TURRAX-Tube-Drive-3646000/Downloads-cpdl.html>>.
- INSTRUMENTS, O. *Wave Spectrometer in Combination with Ultim Max EDS Detectors*. Abingdon, Oxfordshire, England,, 2018. 1–3 p.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- KAYANI, Z. N.; BUTT, M. Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis of nio nanoparticles by sol-gel technique. *Materials Science-Poland*, Walter de Gruyter GmbH, v. 36, n. 4, p. 547–552, 2018.
- KEYSER, W. D. Differential thermobalance: a new research tool. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 172, n. 4373, p. 364–365, 1953.
- KHALAJI, A. D.; DAS, D. Synthesis and characterizations of nio nanoparticles via solid-state thermal decomposition of nickel(ii) schiff base complexes. *International Nano Letters*, v. 4, 08 2014. ISSN 2228–5326. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40089-014-0117-4>>.
- KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fullprof*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

KOLE, M.; KHANDEKAR, S. Engineering applications of ferrofluids: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 537, p. 168222, 2021.

KOULI, M.-E.; BANIS, G.; SAVVIDOU, M. G.; FERRARO, A.; HRISTOFOROU, E. A study on magnetic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using magnetite/zeolite-x composite particles as adsorbing material. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI, Zografou, Greece, v. 21, n. 8, p. 2707, apr 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijms21082707>>.

Lake Shore Cryotronics. *Model 7404 Vibrating Sample Magnetometer*. Westerville, Ohio—USA. 1–3, 2006. 1–3 p. <https://www.lakeshore.com/about-us/press-releases/2006/07/14/new-higher-field-strength-vibrating-sample-magnetometer>.

LIAN, S. *et al.* Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods. *Solid State Communications*, v. 129, n. 8, p. 485–490, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.043>>.

LIU, J. *et al.* Controlled synthesis of uniform and monodisperse upconversion core/mesoporous silica shell nanocomposites for bimodal imaging. *Chemistry - A European Journal*, v. 18, n. 8, p. 2335–2341, 2012.

LIU, X.; KENT, N.; CEBALLOS, A.; STREUBEL, R.; JIANG, Y.; CHAI, Y.; KIM, P. Y.; FORTH, J.; HELLMAN, F.; SHI, S.; FISCHER, P.; RUSSELL, T. P. Reconfigurable ferromagnetic liquid droplets. *Science*, v. 365, p. 264–267, 2019. página 18.

LOIOLA, M.; SHIBASAKI, W.; LIMA, L.; SEIXAS, M. C.; RIBEIRO, S.; POLETI, T. M.; COTRIM-FERREIRA, F. Impressão 3d: materializando o virtual. *OrtodontiaSPO*, v. 51, n. 3, p. 344–349, 2018.

LOURO, H.; BORGES, T.; SILVA, M. J. Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública. *Revista Portuguesa de Saúde Pública*, v. 31, n. 2, p. 188–200, 2013.

LUCAS, C.; WONG, P.; KLEIN, J.; CASTRO, T. B.; SILVA, J.; SUNDARAM, M.; ELLINGSON, M. K.; MAO, T.; OH, J. E.; ISRAELOW, B. *et al.* Longitudinal analyses reveal immunological misfiring in severe covid-19. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 584, n. 7821, p. 463–469, 2020.

LöWA, N.; FABERT, J.-M.; GUTKELCH, D.; PAYSEN, H.; KOSCH, O.; WIEKHORST, F. 3d-printing of novel magnetic composites based on magnetic nanoparticles and photopolymers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 469, p. 456–460, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531831905X>>.

MAH, S. W.; LINKLATER, D. P.; TZANOV, V.; LE, P. H.; DEKIWADIA, C.; MAYES, E.; SIMONS, R.; EYCKENS, D. J.; MOAD, G.; SAITA, S. *et al.* Piercing of the human parainfluenza virus by nanostructured surfaces. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 1404–1419, 2023.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro-RJ: Editora E-papers, 2002. 221 p.

MANSOORI, G. A.; SOELAIMAN, T. F. *Nanotechnology—An introduction for the standards community*. [S.l.]: ASTM International Chicago, IL, USA, 2005.

MARQUES, G. N.; MOREIRA, A. J.; NóbREGA, E. T. D.; BRAGA, S.; ARGENTIN, M. N.; da Cunha Camargo, I. L.; AZEVEDO, E.; PEREIRA, E. C.; BERNARDI, M. I. B.; MASCARO, L. H. Selective inhibitory activity of multidrug-resistant bacteria by zinc oxide nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 1, p. 111870, 2024. ISSN 2213-3437. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334372302609X>>.

MOLINARO, L. et al. Virologia. In: *Conceitos e métodos para a formação de profissionais em laboratórios de saúde*. 1. ed. Rio de Janeiro: EPSJV, IOC, 2009. v. 4, cap. 2, p. 125–220. ISBN 978-85-98768-41-0.

MORAIS, W.; VASQUES, M.; NOBRE, R.; GOMES, F. Proposal of a procedure to estimate the stiffness in textured metals through ebsd data analysis (in portuguese). *Unisantia Science and Technology*, v. 9, n. 1, p. 38–49, 08 2020. ISSN 2317-1316.

MOURITZ, A. P.; GALOS, J.; LINKLATER, D. P.; LADANI, R. B.; KANDARE, E.; CRAWFORD, R.; IVANOVA, E. P. Towards antiviral polymer composites to combat covid-19 transmission. *Nano Select*, v. 2, p. 2061–71, 2021.

MUNIZ, I. de A. F.; LINDEN, L. V. der; SANTOS, M. E.; RODRIGUES, R. C. da S.; SOUZA, J. R. de; OLIVEIRA, R. A. D. S.; CASTELLANO, L. R. C.; BONAN, P. R. F. Sars-cov-2 and saliva as a diagnostic tool: A real possibility. *Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada*, Association of Support to Oral Health Research (APESB), v. 20, p. 1–7, 2020. ISSN 19834632.

NANOSURF. *EasyScan DFM: Operating Instructions*. Liestal, Switzerland, 2003.

NANOSURF. *EasyScan DFM: Software Reference*. Liestal, Switzerland, 2003.

NAVARRETE-SEGADO, P.; TOURBIN, M.; FRANCES, C.; GROSSIN, D. Masked stereolithography of hydroxyapatite bioceramic scaffolds: From powder tailoring to evaluation of 3d printed parts properties. *Open Ceramics*, v. 9, p. 100235, 2022. ISSN 2666-5395. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539522000189>>.

NEELAMEGAN, H.; YANG, D.-K.; LEE, G.-J.; ANANDAN, S.; SORRENTINO, A.; WU, J. J. Synthesis of magnetite-based polymers as mercury and anion sensors using single electron transfer-living radical polymerization. *ACS Omega*, v. 5, p. 7201–7210, 04 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03653>>.

NETO, D. M.; CARNEIRO, S. V.; FECHINE, P. B. A. *Avanços no desenvolvimento de nanomateriais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica*, v. 44, n. 290, p. 212–219, 1998. Acesso em: 5 de Agosto de 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600002>>.

NEVES, J.; MOHALLEM, N.; VIANA, M. Materiais autolimpantes: conceitos, propriedades e aplicações. *Rev. Virtual de Química*, v. 13, n. 2, 2021.

NOTAROŠ, B. M. *Eletromagnetismo*. 1. ed. São Paulo–SP: Pearson Education do Brasil, 2011. 606 p. ISBN-10 8-564-57426-8. ISBN 978-8-56-457426-7.

ORIVES, J. *Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de $CdFe_2O_4$, $CoPt$ e $Fe_{3-x}O_4$ protegidas por uma camada de SiO_2* . Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química, Aquarara, 2018.

ORIVES, J. R.; PICHON, B. P.; MERTZ, D.; SARTORI, K.; BEGIN-COLIN, S.; VIALI, W. R.; RIBEIRO, S. J. L.; NALIN, M. Phosphate glasses containing monodisperse $Fe_{3-\delta}O_4@SiO_2$ stellate nanoparticles obtained by melt-quenching process. *Ceramics International*, Elsevier Ltd, v. 46, p. 12120–12127, 6 2020. ISSN 02728842.

O'HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000. 740 p. ISBN-10 0-471-15566-7.

PAGAC, M. *et al.* A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3d printing. *Polymers*, v. 13, n. 4, p. 598, 2021.

PEDROSO, G. Trabalho de Conclusão de Curso, *Microscópio de Força Atômica: Uma ferramenta útil no universo nanométrico*. Fortaleza: [s.n.], 2022. 36 p.

PELAES, M. L. W.; MASINI, E. A. F. S. Revelando a produção artística contemporânea do instituto inhotim, sob o olhar da fenomenologia da percepção de merleau-ponty. *Simbiótica. Revista Eletrônica*, v. 7, n. 2, p. 181–197, 2020. Disponível em: <<https://periodicos.ufes.br/simbiotica/article/view/32599>>.

PENZ, I. d. L. *Manufatura aditiva MSLA: estudo da variação do tempo de exposição em parâmetros superficiais e dimensionais visando aplicações em steam*. Trabalho de Diplomação — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

PERTON, F.; TASSO, M.; MEDINA, G. A. M.; MÉNARD, M.; BLANCO-ANDUJAR, C.; PORTIANSKY, E.; RAAP, M. B. van; BÉGIN, D.; MEYER, F.; BEGIN-COLIN, S.; MERTZ, D. Fluorescent and magnetic stellate mesoporous silica for bimodal imaging and magnetic hyperthermia. *Applied Materials Today*, Elsevier Ltd, v. 16, p. 301–314, 9 2019. ISSN 23529407.

PHROZEN. *Sonic Mini 4K: Manual de instruções*. 1. ed. Hsinchu City, Taiwan, 2020. Disponível em: <<https://phrozen3d.com/pages/manual>>. Acesso em: 20 ago. 2022.

PHROZEN. *User Manual: Phrozen Sonic Mini 8K*. 1. ed. Hsinchu City, Taiwan, 2021. Disponível em: <<https://phrozen3d.com/pages/manual>>. Acesso em: 20 ago. 2022.

PIROTA, K. R.; NAVAS, D.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M.; NIELSCH, K.; VÁZQUEZ, M. Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 369, n. 1-2, p. 18–26, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.040>>.

PLOWMAN, B. J. *et al.* Capping agent promoted oxidation of gold nanoparticles: cetyl trimethylammonium bromide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 39, p. 26054–26058, 2015.

PRINZ, F. B.; ATWOOD, C. L.; AUBIN, R. F.; BEAMAN, J. J.; BROWN, R. L.; FUSSELL, P. S.; LIGHTMAN, A. J.; SACHS, E.; WEISS, L. E.; WOZNY, M. J. Rapid prototyping in europe and japan. *Center for Advanced Technology*, v. 102, p. 148, 1997.

QIAN, H.; ZHU, Y.; JIN, R. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 3, p. 696–700, 2012. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1115307109>>.

RAHMAN, A.; ASHRAF, A.; XIN, H.; TONG, X.; SUTTER, P.; EISAMAN, M. D.; BLACK, C. T. Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 5963, 2015.

RODRIGUES, W. *Meus Poemas Luso-Tocantinenses*: livro eletrônico. [S.l.]: Editora da Universidade Federal do Norte do Tocantins – EDUFNT, 2024. Livro eletrônico. ISBN 978-65-270-2103-2.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 7, p. 583–583, 2006. Acesso em: 28 de Junho de 2022. Citado na página 8.

SALAMON, J.; SATHISHKUMAR, Y.; RAMACHANDRAN, K.; LEE, Y. S.; YOO, D. J.; KIM, A. R.; Gnana Kumar, G. One-pot synthesis of magnetite nanorods/graphene composites and its catalytic activity toward electrochemical detection of dopamine. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 64, n. 269-276, p. 215, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.085>>.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. *Nanotecnologia aplicada a polímeros*. São Paulo-SP: Blucher, 2022. 614 p. ISBN 978-65-5550-252-7.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. *Nanotecnologia aplicada a polímeros*. São Paulo: Blucher, 2022. 31 p.

SANTO, L.; MIRANDA, s. d. a. a. In vivo demonstration of microvascular thrombosis in severe covid-19. *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, Wiley Online Library, v. 18, n. 11, p. 2676–2676, 2020.

SAORÍN, J.; ALEMÁN, M.; CANTERO, J.; MEIER, C.; CONESA, I. Design and validation of an open source 3d printer based on digital ultraviolet light processing (dlp), for the improvement of traditional artistic casting techniques for microsculptures. *Applied Sciences*, v. 11, p. 3197, 04 2021.

SCHERER, C.; NETO, A. M. F. Ferrofluids: Properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil, v. 35, n. 3A, p. 718–727, sep 2005.

SHACKELFORD, J. F. *Introdução a Ciência dos Materiais para Engenheiros*. 6. ed. São Paulo-SP: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

SILVA, A. C. d. *Início de uma nova ótica: Localização da luz com desenvolvimento de simulações numéricas*. 32 p. Monografia (Licenciatura em Física) — UEPB, 2020. Acesso em: 03 de novembro de 2022.

SILVA, D. G. d.; TOMA, H. E. *Nanotecnologia para todos: cartilha educativa para divulgação e ensino da nanotecnologia*. São Paulo: Pró-Reitoria de Cultura e Extensão da USP, 2018. Acesso em: 29 fev. 2024. Disponível em: <<https://www.ensinano.com.br/>>.

SIM, S.; WONG, N. K. Nanotechnology and its use in imaging and drug delivery. *Biomedical reports*, DA Spandidos, v. 14, n. 5, p. 42, 2021.

SOARES, s. d. a. a. *et al.* Detection of a sars-cov-2 sequence with genosensors using data analysis based on information visualization and machine learning techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 888, p. 113490, 2021.

STOBER, W.; FINK, A. Controlled growth of monodispersed silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62–69, 1968.

SUN, H.; CHEN, B.; JIAO, X.; JIANG, Z.; QIN, Z.; CHEN, D. Solvothermal synthesis of tunable electroactive magnetite nanorods by controlling the side reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 9, p. 5476–5481, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp211986a>>.

SUN, J.; XU, Z.; LI, W.; SHEN, X. Effect of nano-sio₂ on the early hydration of alite-sulphoaluminate cement. *Nanomaterials*, MDPI, v. 7, n. 5, p. 102, 2017.

TAKBIRGOU, H.; SALAMI, M.; EMAM-DJOMEH, Z.; ASKARI, G. 11 - microscopic characterization techniques of bionanocomposites. In: AHMED, S.; HUSSAIN, C. M. (Ed.). *Characterization Techniques in Bionanocomposites*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2025, (Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering). p. 271–300. ISBN 978-0-443-22067-8.

TEIXEIRA, D. d. A. *Microbiologia básica*. Teófilo Otoni: Faculdade Presidente Antônio Carlos de Teófilo Otoni, 2020. ISBN 978-65-992205-0-0.

TESCAN, O. H. *MIRA3: 3rd Generation of MIRA FE-SEMs*. Brno–Czechia, 2018. 2–8 p.

TOMA, H. E.; SILVA, D. G.; CONDOMITTI, U. *Nanotecnologia experimental*. São Paulo: Editora Blucher, 2016. 168 p. ISBN 978-85-212-1066-5.

URQUIJO, J. P.; MORALES, A. L.; CASANOVA, H.; GARCES, J. Preparación y caracterización de un ferrofluido. *Revista Colombiana de Física*, Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, v. 41, n. 1, p. 99, jan 2009.

WEE, J. L.; LAW, M. C.; CHAN, Y. S.; CHOY, S. Y.; TIONG, A. N. T. The potential of fe-based magnetic nanomaterials for the agriculture sector. *ChemistrySelect*, v. 7, n. 17, p. e202104603, 2022.

WEST, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014.

YARI, P.; CHUGH, V. K.; SAHA, R.; TONINI, D.; REZAEI, B.; MOSTUFA, S.; XU, K.; WANG, J.-P.; WU, K. Static and dynamic magnetization models of magnetic nanoparticles: an appraisal. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 98, n. 8, p. 082002, jul 2023. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1402-4896/ace8d1>>.

YE, F. *et al.* Uniform mesoporous silica coated iron oxide nanoparticles as a highly efficient, nontoxic mri t₂ contrast agent with tunable proton relaxivities. *Contrast Media and Molecular Imaging*, v. 7, n. 5, p. 460–468, 2012.

ZHANG, B.; SCHLÜTER, A. D. Non-charged, water soluble dendronized polymers. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 36, p. 414–418, 2012. ISSN 13699261.

ZHANG, K.; XU, L. L.; JIANG, J. G.; CALIN, N.; LAM, K. F.; ZHANG, S. J.; WU, H. H.; WU, G. D.; ALBELA, B.; BONNEVIOT, L.; WU, P. Facile large-scale synthesis of monodisperse mesoporous silica nanospheres with tunable pore structure. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 2427–2430, 2013. ISSN 00027863.

APÊNDICES

Nas próximas páginas são apresentadas as primeiras páginas de cada trabalho publicado durante o doutorado, segue as descrições resumidas de deles:

APÊNDICE A – Artigo Nº 1 (Vinculado ao tema da TESE)

Título: "3D-Printable nanocomposite for the production of unique nanotextured surfaces: art-inspired distribution of magnetic nanorods";

Autores: Vieira, A. G.; Santa-Cruz, P. d'A. e Pavão, A. C.;

Periódico: Journal of Materials Science: Materials in Engineering;

DOI: *10.1186/s40712-025-00268-x*.

APÊNDICE B – Artigo Nº 2

Título: "Novel Terpene-Reinforced Photopolymerizable Resins Derived from Methacrylate Salts of Imidazole";

Autores: Lins, Ilária MS; Vieira, Anderson G; Ribeiro, Rubson PS; Santos, Dayane KDN; Maciel, Larissa G; Santa-Cruz, Petrus A; Alves, Severino e Anjos, Janaína V dos;

Periódico: Journal of the Brazilian Chemical Society;

DOI: *10.21577/0103-053.20240201*.

APÊNDICE C – Artigo Nº 3

Título: "Hierarchical anti-fomite coatings based on bioinspiration in 3D-printed Dragon Flower microstructures with copper nanocomposites"

Autores: Lima, Tamires; Vieira, Anderson G.; Albuquerque, Alisson; Makiyama, Lays de A. e Santa-Cruz, Petrus d'A.;

Periódico: Journal of Coatings Technology and Research;

DOI: *10.1007/s11998-025-01133-4* (ainda não foi publicado).

APÊNDICE A – ARTIGO Nº 1

Vieira et al. *J Mater. Sci: Mater Eng.* (2025) 20:60
<https://doi.org/10.1186/s40712-025-00268-x>

Journal of Materials Science:
Materials in Engineering

ORIGINAL PAPER

Open Access



3D-printable nanocomposite for the production of unique nanotextured surfaces: art-inspired distribution of magnetic nanorods

Anderson Gomes Vieira^{1,2*} , Petrus d'Amorim Santa-Cruz^{2*} and Antonio Carlos Pavão^{2*}

Abstract

This study reports the development of printable magnetic nanocomposites designed with a novel nanotextured surface, featuring nanospikes—composed of iron oxide magnetic nanorods—distributed with a subtle vertical alignment tendency, inspired by the Beam Drop Inhotim artwork, termed here “Beam Drop Inhotim Surfaces” (BDIS). The nanorods were synthesized via reflux and hydrothermal routes, then incorporated into a commercial photopolymerizable resin, forming a printable magnetic nanocomposite. It was printed using masked stereolithography (MSLA) 3D printing process, with real-time application of a neodymium magnet-induced magnetic field during photopolymerization—an innovative approach compared to plasma or laser surface treatments used in other studies. Characterizations of the nanorods, photosensitive resin, and nanocomposite, conducted via Fourier-transform infrared spectroscopy, magnetic force microscopy, scanning electron microscopy, and vibrating sample magnetometry, confirmed successful nanocomposite production without compromising printability, enabling a unique nanotextured surface.

Keywords Magnetic nanorods, Nanotextured surface, 3D printing, Beam Drop Inhotim Surfaces

*Correspondence:

Anderson Gomes Vieira
anderson.vieira@ufpe.br
Petrus d'Amorim Santa-Cruz
petrus.santacruz@ufpe.br
Antonio Carlos Pavão
antonio.pavao@ufpe.br



© The Author(s) 2025. **Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

APÊNDICE B – ARTIGO Nº 2

Article

Journal of
the Brazilian
Chemical
Society<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240201>*J. Braz. Chem. Soc.* **2025**, 36, 5, e-20240201, 1-10
©2025 Sociedade Brasileira de Química

Novel Terpene-Reinforced Photopolymerizable Resins Derived from Methacrylate Salts of Imidazole

Ilária M. S. Lins,^a Anderson G. Vieira,^a Rubson P. S. Ribeiro,^a Dayane K. D. N. Santos,^a
Larissa G. Maciel,^a Petrus A. Santa-Cruz,^a Severino Alves Júnior^a and Janaina V. dos Anjos^{a,*}^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560 Recife-PE, Brazil

This research aims to develop new 3D (three-dimensional) printable resins made from methacrylate salts of imidazole, 2-methyl-imidazole, and 1-methyl-imidazole, with glycerol trimethacrylate serving as a crosslinking agent. With their backbone structure, these resins are easy and rapid to prepare, offering an alternative to conventional ones. Reinforced with terpene-based additives such as α -pinene, (*R*)-limonene, *trans*-ethyl cinnamate, and saffrole, they present a diverse range of fifteen resin formulations. Each resin underwent printability tests, including printing tests, which revealed accuracy, precision, and dimensional stability compared to a commercial resin and its respective digital 3D models. Mechanical tests further demonstrated that adding α -pinene and (*R*)-limonene enhanced hardness, while saffrole had the opposite effect. Resins containing α -pinene and (*R*)-limonene as additives showcased an elasticity modulus comparable to the commercial resin. According to mechanical tests, a cytocompatibility assay was conducted for the best resin, showing that this resin holds potential for developing drug delivery systems and other biomedical devices.

Keywords: additive manufacturing, imidazole salts, glycerol methacrylate, terpenes, drug delivery systems

Introduction

Additive manufacturing (AM), ordinarily known as 3D (three-dimensional) printing, covers a range of processes enabling the (3D) fabrication of objects by adding material layer by layer directly from computer-generated model data.^{1,2} AM eliminates typical steps in traditional manufacturing methods, such as cutting, casting, forging, and mold-making.³ This technology opens new possibilities for complex geometries and mass customization of parts at commercially viable costs. Additionally, it allows for incorporating new features into medical devices,⁴ which can benefit patient care across various therapeutic areas.⁵

Stereolithography (SLA) enables the production of objects from a photosensitive resin using an LED (light emitting diode) source. The localized photopolymerization process is triggered by digitally projecting light patterns onto the liquid surface.⁶ Among the available 3D printing technologies, those based on liquid resins, such as stereolithography, offer higher resolution and precision

than others. The selective and rapid conversion of liquid monomers or oligomers into solid polymers after light curing forms the basis of these techniques.⁷

The MSLA, or masked stereolithography apparatus, is a modified version of SLA 3D printing that operates on a similar principle of curing liquid resin with light. However, the MSLA method differs slightly in using a more prominent light source selectively masked with an LCD (liquid crystal display) screen to create the desired object. Unlike traditional SLA 3D printers that rely on the number of layers and material in each layer to be cured with a laser, MSLA technology depends solely on the number of printed layers. This gives MSLA printers an advantage in curing speed, particularly when printing multiple objects simultaneously. In SLA machines, the laser beam diameter determines the resolution, while MSLA resolution depends on the resolution of the LCD screen.⁸ The liquid containing the polymerizable material is commonly referred to as resin. An SLA resin must contain two essential components: monomers or oligomers and a photoinitiator, which can be either cationic or free radical. Some resins may contain additives such as plasticizers, dyes, flavorings, or substances to confer additional functionalities like drugs or natural products.⁹

*e-mail: janaina.anjos@ufpe.br

Editor handled this article: Célia M. Ronconi (Associate)

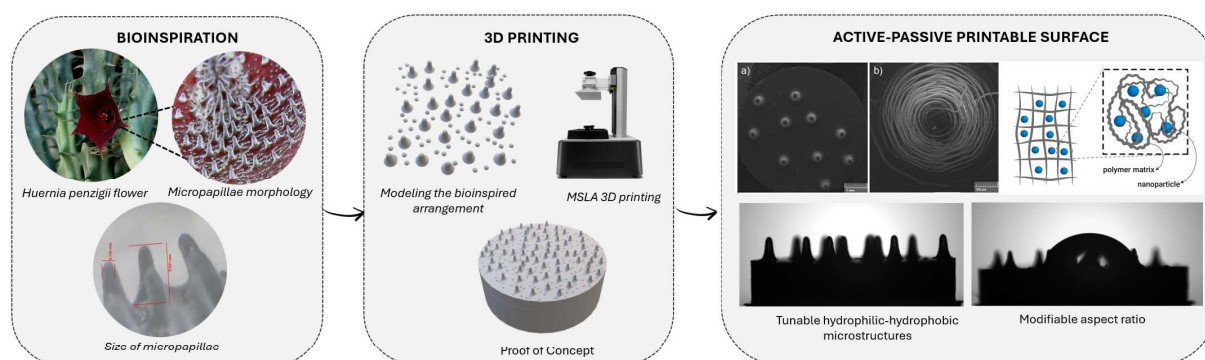


This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

APÊNDICE C - ARTIGO Nº 3

O artigo "Hierarchical anti-fomite coatings based on bioinspiration in 3D-printed Dragon Flower microstructures with copper nanocomposites", já foi aceito para publicação, mas ainda não foi publicado (futuro DOI: 10.1007/s11998-025-01133-4), por esse motivo apenas o graphical abstract será apresentado aqui. Quando for publicado, a primeira página será colocada neste apêndice C.

Figura 114: Graphical abstract do artigo número 3



Fonte: Lima *et al.* (2025).

ANEXO A – DATA SHEET DO FERROFLUIDO EFH-1



Issue Date: 2014-05-29
Revision Date and Letter: 2018-11-15, Rev. 6(F)
Product Name: EFH Series Ferrofluid

SAFETY DATA SHEET

[SECTION 1]: PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

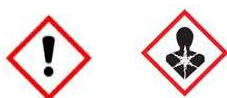
Product Trade Name	: EFH Series Ferrofluid
Chemical Name	: Proprietary Product
Chemical Formula	: Mixture
Chemical Family	: Colloidal Dispersion
Relevant Identified Use	: Educational/Research/Artistic Applications
Uses Advised Against	: Loudspeaker Applications and any app. that requires long fluid life
Manufacturer's Name	: Ferrotec Corporation
Importers / Distributor	: Ferrotec (USA) Corporation, 33 Constitution Dr., Bedford, NH 03110, USA
Telephone Number	: (603) 472-6800
Emergency Tel. Number	: +1 (800)424-9300 (CHEMTREC – US only) +1 (703)527-3887 (CHEMTREC – International)
Other safety information	: +81-479-73-6752 (FERROTEC CORP. – Japan) +49-7022-9270-0 (FERROTEC GmbH – Germany)

[SECTION 2]: HAZARD IDENTIFICATION

Skin Corrosion / Irritation: Category 2
Severe Eye Damage / Irritation: Category 2
Target Organs : Not Established
Aspiration Toxicant: Category 1

GHS Label Elements, including precautionary statements -

Pictogram:



Signal word: Danger

Hazard statement(s):

H315 Cause skin irritation
 H319 Cause serious eye irritation
 H304 May be fatal if swallowed and enters airways

Precautionary statement(s):

-Prevention

P264 Wash thoroughly after handling

ANEXO B – DATA SHEET DAS NPNI



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Data da Revisão 19-Fev-2021

Número da Revisão 4

SECÇÃO 1: IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA

1.1. Identificador do produto

Nome do produto **Nickel powder**
 Cat No. : **45505**
 No. CAS 7440-02-0
 Fórmula molecular Ni(core)/NiO(shell)

1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilização recomendada Produtos químicos de laboratório.
 Utilizações desaconselhadas Não existe informação disponível

1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Empresa Thermo Fisher (Kandel) GmbH
 Erlenbachweg 2
 76870 Kandel
 Germany
 Tel: +49 (0) 721 84007 280
 Fax: +49 (0) 721 84007 300

Endereço eletrónico tech@alfa.com
 www.alfa.com
 Departamento de segurança do produto Tel. +049(0)7275 988687-0

1.4. Número de telefone de emergência

Carechem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-lingua, número de emergência 24 horas)
 Universität Mainz / Veneno Centro de informação Mainz
 www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240

SECÇÃO 2: IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

2.1. Classificação da substância ou mistura**CLP classificação - Regulamento (CE) n. o 1272/2008****Perigos físicos**

Sólidos inflamáveis Categoria 2 (H228)

Perigos para a saúde

Sensibilização Cutânea Categoria 1 (H317)
 Carcinogenicidade Categoria 2 (H351)
 Toxicidade sistêmica de órgão-alvo - (exposição repetida) Categoria 1 (H372)

ALFAA45505

Página 1 / 12