

Elisa Dardengo Mendes Glória

**Nanopartículas Janus formadas pela deposição  
da multicamada Ag/NiFe/Ag sobre  
microesferas de SiO<sub>2</sub>**

Vitória - ES, Brasil

2023

Elisa Dardengo Mendes Glória

**Nanopartículas Janus formadas pela deposição da multicamada Ag/NiFe/Ag sobre microesferas de SiO<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em física.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Valberto Pedruzzi

Vitória - ES, Brasil

2023

Elisa Dardengo Mendes Glória

## **Nanopartículas Janus formadas pela deposição da multicamada Ag/NiFe/Ag sobre microesferas de SiO<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em física.

Aprovado em:

Comissão Examinadora:

---

**Prof. Dr. Valberto Pedruzzi**  
Orientador

---

**Professor Dr. Edson Passamani**  
Convidado 2

---

**Professor Dr. Flávio Garcia**  
Convidado 3

Vitória - ES, Brasil



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

**“Nanopartículas Janus formadas pela deposição da multicamada  
Ag/NiFe/Ag sobre microesferas de SiO<sub>2</sub>”**

**Elisa Dardengo Mendes Glória**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por videoconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.  
Aprovada por:

---

Prof. Dr. Flavio Garcia  
(CBPF)

---

Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento  
(Orientador - PPGFis)

---

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano  
(PPGFIS/UFES)

---

Prof. Dr. Ricardo Pinto Schuenck  
(PPGDI/UFES)

Vitória-ES, 13 de março de 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
RICARDO PINTO SCHUENCK - SIAPE 1768893  
Departamento de Patologia - DPA/CCS  
Em 14/03/2023 às 15:03

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/667723?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
EDSON PASSAMANI CAETANO - SIAPE 1217335  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 14/03/2023 às 15:30

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/667756?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
VALBERTO PEDRUZZI NASCIMENTO - SIAPE 1545401  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 14/03/2023 às 18:06

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/667927?tipoArquivo=O>

*Em memória de meu pai, Fábio Mendes Glória.*



*Ele é a imagem do Deus invisível  
Ele é Senhor sobre a criação  
Pois n'Ele foram criadas todas as coisas  
Nos Céus e na Terra  
Sejam tronos, soberanias, poderes ou autoridades.  
Ele é, antes de tudo, e a todos sustenta pela Palavra,  
Pois foi do agrado de Deus que em tudo Ele tenha supremacia.  
Colossenses 1 - Projeto Sola*

# Agradecimentos

Agradeço, primeiro a Deus, que tem me sustentado em meus momentos mais difíceis e que me mostra o quão grande é o Seu amor e Sua misericórdia. Sem Ele eu não teria chegado até aqui, pois sem Ele eu nada sou.

Agradeço a minha mãe, Kétsia, pelo apoio e incentivo em minha educação, que sempre foi prioridade para ela. Graças a seu esforço eu pude me dedicar exclusivamente a meus estudos até hoje. Agradeço a meu falecido pai, Fábio, por todo o apoio em minha formação. Sua doença foi grande inspiração para eu querer estudar algo aplicado a medicina. Infelizmente ele não está mais aqui para ver o estudo que eu fiz. Agradeço a toda a minha família, em especial a minha tia Gareth que me ajudou na revisão deste trabalho.

Agradeço ao meu namorado Gabriel pelo apoio e amor recebido durante todo o mestrado. Agradeço também a meus amigos de graduação Julhiana, Júlia e Lucas pela amizade e carinho recebidos. Agradeço aos meus amigos da pós-graduação que me ajudaram neste trabalho: João Vitor, Darlene e Breno.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Valberto Pedruzzi, por aceitar me orientar nessa área e por ter conseguido ótimas parcerias para o desenvolvimento dessa pesquisa. Agradeço também a todo o grupo de pesquisa que faço parte em especial ao Prof. Dr. Edson Passamani. Agradeço também aos professores que aceitaram fazer parte desta banca. Agradeço ao PPG-Fis da UFES pelo amparo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Flávio Garcia, do CBPF, e sua equipe, por terem me recebido no Rio de Janeiro e por sua colaboração com este trabalho. Em especial, gostaria de citar seus alunos Evelyn e Wesley, que me acompanharam o tempo todo em que estive no CBPF e tiraram minhas dúvidas sempre que precisei. Também agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Schuenk, da UFES de Maruípe, e a sua equipe, em especial sua aluna Ana Paula Nilo, a qual eu acompanhei durante todo o experimento com as bactérias. Ambos também sempre estiveram disponíveis para sanar minhas dúvidas.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

# Resumo

O foco principal deste trabalho é a sintetização e caracterização de nanopartículas Janus  $\text{SiO}_2$  (face 1)/tricamada  $\text{Ag}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Ag}$  (face 2) para aplicação em hipertermia magnética e extrusão de bactérias. Microesferas de  $\text{SiO}_2$  (face 1) com diâmetro de 500 nm foram depositadas sobre um substrato de  $\text{Si}(100)$ , através da técnica de spin coating. A face 2 (tricamada) foi depositada por magnetron sputtering sobre o substrato com as microesferas, resultando nas partículas JANUS. As partículas foram removidas do substrato com o auxílio do ultrassom. A espessura da camada de Ag foi mantida constante (5 nm), enquanto aquela do  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  variou de 10 nm a 50 nm. A microscopia eletrônica de varredura, bem como a de transmissão, comprovaram a formação das partículas JANUS desejadas. Do ponto de vista magnético, os ciclos de histerese das partículas são característicos de um material magneticamente mole. Para a espessura de 30 nm de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , o estado de vórtices foi observado em campos magnéticos baixos. O experimento de hipertermia magnética não teve sucesso, pois a sílica tem uma densidade muito maior do que a da água e até mesmo do que a glicerina, de forma que as partículas precipitaram, inviabilizando a medida. A superfície de prata foi eficaz para esterilizar as bactérias *E. coli* cepa DH5 $\alpha$ . Em um trabalho futuro, pretende-se fazer ensaios de esterilização de bactérias combinando, de uma forma sistematizada, os efeitos da prata, de agentes que possam ser agregados à superfície porosa da sílica e do movimento que possa ser gerado nas partículas e, conseqüentemente, sobre as bactérias, através de campos magnéticos alternados.

**Palavras-chave:** Nanopartículas Janus, vórtice magnético, permalloy, prata.

# Abstract

The main focus of this work is the synthesis and characterization of Janus nanoparticles SiO<sub>2</sub> (face 1)/Ag/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Ag trilayer (face 2) for application in magnetic hyperthermia and extrusion of bacteria. SiO<sub>2</sub> microspheres (side 1) with a diameter of 500 nm were deposited on a Si(100) substrate using the spin coating technique. the face 2 (trilayer) was deposited by the magnetron sputtering on the substrate with the microspheres, resulting in JANUS particles. The particles were removed from the substrate using ultrasound. The thickness of the Ag layer was held constant (5 nm) and the thickness of the Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> varied from 10 nm to 50 nm. Scanning electron microscopy, as well as transmission, confirmed the formation of the intended JANUS particles. From the magnetic point of view, the particle hysteresis cycles are characteristic of a magnetically soft material. The particle with a 30 nm thick Ni80Fe20 layer, the state of vortices was observed in low magnetic fields. The magnetic hyperthermia experiment was unsuccessful, since silica has a much higher density than water and even glycerin, so that the particles precipitated, making the measurement unfeasible. The silver surface was effective for sterilize bacteria E coli strains 25922 and DH5 $\alpha$  and S. aureus strains 29213 and MU50. In future work, it is intended to do new bacteria sterilization tests should be carried out combining, in a systematic way, the effects of silver, of sterilants that can be added to the porous surface of silica and the movement that can be generated in the particles and, consequently, on the bacteria through alternating magnetic fields.

**Keywords:**Janus nanoparticles, magnetic vortex, permalloy, silver.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – (a) Ciclo de histerese de um filme fino de NiFe (30 nm) sobre kapton (material magneticamente mole). $M_S$ é a magnetização de saturação, $M_r$ é a magnetização remanente e $H_c$ é o campo coercivo. (b) Curva de histerese de um filme fino de NdFeB (material magneticamente duro) (KAPUSTIN et al., 2003). . . . .	17
Figura 2 – Configuração de domínios em função da dimensão. SP é superparamagnetismo, MOD é a configuração de monodomínio, onde todos os momentos magnéticos estão alinhados em uma mesma direção. V é o estado de vórtice, adquirido quando o objeto tem seção circular. MUD é a configuração de multidomínios, onde, em cada domínio, os momentos se organizam sempre na mesma direção. . . . .	20
Figura 3 – Ilustração de um vórtice magnético em um disco. Percebemos que os momentos se organizam de maneira circular no plano do disco. Ao se aproximarem do centro, os momentos começam a adquirir uma componente perpendicular ao disco. No núcleo do vórtice, os momentos são perpendiculares ao plano do disco. (GUIMARÃES, 2009) . . . . .	21
Figura 4 – Ilustração dos quatro estados degenerados de um vórtice magnético na ausência de um campo externo. (BOHLENS et al., 2008) . . . . .	21
Figura 5 – Ciclo de histerese de um vórtice magnético. Os pontos (a), (b), (c), (d) e (e) marcados no gráfico estão ilustrados abaixo, onde podemos ver o deslocamento do núcleo do vórtice até que o material se torne um monodomínio em (a) e (e). (COEY, 2009) . . . . .	22
Figura 6 – Substrato de Silício com as esferas de sílica depositadas. . . . .	25
Figura 7 – Câmara principal onde ocorre o processo de deposição com 6 fontes magnetron sputtering numa configuração de ímãs capaz de aprisionar o plasma em baixas pressões. . . . .	26
Figura 8 – Visão de topo da câmara principal com os alvos e chaminés já posicionados. . . . .	27
Figura 9 – Desenho das linhas de campo das bases onde colocamos os alvos (na cor vinho). O círculo maior é a base de um ferromagneto mole e os menores são os ímãs. . . . .	27
Figura 10 – Visão lateral da câmara principal. . . . .	28
Figura 11 – Antecâmara aberta. Nela podemos ver este "braço" com um porta-amostra, onde a amostra está virada para baixo. . . . .	28
Figura 12 – Amostras colocadas no Magnetron Sputtering para as deposições de diferentes espessuras. . . . .	30

Figura 13 – Eppendorf principal ao fim do processo de retirada das nanopartículas Janus das placas de silício. . . . .	31
Figura 14 – Imagem das nanopartículas no MEV. Podemos observar no relevo da amostra, através da diferença do contraste, devido aos elétrons secundários nas bordas das partículas. Também podemos ver claramente a camada de prata que está mais clara na imagem, devido aos elétrons retroespalhados, que têm maior emissão na prata do que na sílica, uma vez que a prata tem o número atômico maior que a sílica. . . . .	32
Figura 15 – Equipamento da Ambrell, Easy Heat, para medidas de hipertermia. Uma corrente alternada em uma bobina oca gera um campo $\vec{H}$ oscilante. A bobina é resfriada por um chiller. O isopor é colocado dentro da bobina para dar suporte ao tubo de ensaio com a solução das partículas em água Mili-Q. Um termômetro foi inserido no tubo de ensaio sem que houvesse contato com sua parede. . . . .	33
Figura 16 – Resultado do experimento de hipertermia realizado no tubo de ensaio com água pura e outro tubo com a solução de 1 mg de partículas em 1 ml de água Mili-Q, com a corrente 351 A. Não foi observado uma diferença entre as duas curvas na região ascendente de interesse da hipertermia, por exemplo, de 40 °C a 45 °C para o tratamento de câncer, indicando que o aquecimento estava sendo causado por condução através do isopor e não por efeito das partículas. Isto foi causado pelo fato das partículas terem se precipitado devido à densidade alta da sílica em relação à prata. Testamos várias intensidades de corrente, mas os testes fracassaram. Para correntes de até 120 °C não havia condução de calor (pelo menos dentro de uns 10 minutos), mas também não havia aumento de temperatura. . . . .	34
Figura 17 – Esquema da preparação das placas: cada cepa de bactérias possuía duas placas iguais a essas e mais uma placa de controle, onde não colocamos as nanopartículas. . . . .	35
Figura 18 – Foto dos substratos de silício, antes da edição. . . . .	36
Figura 19 – Foto já editada de todos os substratos de silício e usada no programa ImageJ. . . . .	37
Figura 20 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 10 nm de permalloy. . . . .	40
Figura 21 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 20 nm de permalloy. . . . .	40
Figura 22 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 30 nm de permalloy. No inset da figura a aplicação da parte central do laço mostra o estado de vórtices das calotas (tricamada) das partículas. . . . .	41

Figura 23 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 50 nm de permalloy. No inset da figura a aplicação da parte central do laço mostra o estado de vórtices das calotas (tricamada) das partículas. . . .	41
Figura 24 – Ciclo de histerese do KAPTON que contêm a camada de 30 nm de permalloy. No inset da figura, a aplicação da parte central do laço, mostra que a multicamada depositada em substrato plano não possui estado de vórtices. . . . .	42
Figura 25 – Imagem feita no MEV das microesferas de sílica depositadas no substrato por spin coating. . . . .	42
Figura 26 – Imagem feita no MEV da ponta inferior do substrato, ampliado 1.000 vezes. Antes da deposição das camadas de prata e permalloy. . . . .	43
Figura 27 – Imagem feita no MEV da ponta inferior do substrato, ampliada 25.000 vezes antes da deposição das camadas de prata e permalloy. . . . .	43
Figura 28 – Imagem feita no MEV das partículas Janus recobertas com as tricamadas com ampliação. . . . .	44
Figura 29 – Imagem feita no MEV das partículas Janus recobertas com as tricamadas com ampliação. . . . .	44
Figura 30 – Imagem feita no MEV com ampliação das partículas Janus, onde podemos ver claramente a tricamada Ag/NiFe/Ag depositada sobre a microesfera de sílica. . . . .	45
Figura 31 – Imagem da nanopartícula Janus, feita no microscópio eletrônico de transmissão (MET). Podemos ver o formato circular (em azul) da microesfera de sílica e o que se parece o "cabelo" da mesma, é na verdade, a calota da tricamada depositada. . . . .	45
Figura 32 – Imagem que mostra o controle do experimento biológico. Nela podemos ver o crescimento normal das bactérias <i>E. coli</i> DH5 $\alpha$ . . . . .	46
Figura 33 – Imagem que mostra a inibição do crescimento das bactérias <i>E. coli</i> DH5 $\alpha$ na presença das partículas Janus. As concentrações podem ser lidas em cada quadrante da placa. 1 $^{\circ}$ quadrante: 512 $\mu$ g/ml; 2 $^{\circ}$ quadrante: 256 $\mu$ g/ml; 3 $^{\circ}$ quadrante: 128 $\mu$ g/ml; 4 $^{\circ}$ quadrante: 64 $\mu$ g/ml. . . . .	47
Figura 34 – Imagem que mostra a inibição do crescimento das bactérias <i>E. coli</i> DH5 $\alpha$ na presença das partículas Janus. As concentrações podem ser lidas em cada quadrante da placa. 1 $^{\circ}$ quadrante: 32 $\mu$ g/ml; 2 $^{\circ}$ quadrante: 16 $\mu$ g/ml; 3 $^{\circ}$ quadrante: 8 $\mu$ g/ml; 4 $^{\circ}$ quadrante: 4 $\mu$ g/ml. . . . .	47
Figura 35 – Imagem feita no MEV da UFES de Maruípe que mostra a bactéria <i>E. coli</i> DH5 $\alpha$ depois do contato com as nanopartículas. . . . .	48

# Sumário

	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS E INFORMATIVOS</b> . . . . .	<b>15</b>
1.1	Magnetismo na matéria . . . . .	15
1.2	Nanomagnetismo . . . . .	19
1.3	Vórtice Magnético . . . . .	20
1.4	O permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) . . . . .	23
1.5	A prata (Ag) . . . . .	23
1.6	Tricamada Ag/NiFe/Ag . . . . .	24
1.7	Partículas Janus $\text{SiO}_2$ /Tricamada Ag/NiFe/Ag. . . . .	24
<b>2</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> . . . . .	<b>25</b>
2.1	Preparando o Substrato de Silício . . . . .	25
2.2	Magnetron Sputtering . . . . .	26
2.3	Calibração do Magnetron Sputtering . . . . .	29
2.4	Primeiras Amostras . . . . .	29
2.5	Experimento Magnético . . . . .	30
2.6	Produção do pó . . . . .	30
2.7	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) . . . . .	31
2.8	Experimento de Hipertermia . . . . .	32
2.9	Experimento biológico . . . . .	34
2.10	Área dos substratos de silício . . . . .	35
2.11	Recobrimento dos substratos de silício . . . . .	36
2.12	Estimativa da massa . . . . .	37
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>40</b>
3.1	Ciclo de Histerese . . . . .	40
3.2	Microscopia . . . . .	42
3.3	Bactericida . . . . .	45
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>50</b>



# Introdução

Partículas Janus recebem esse nome devido ao deus romano de duas faces. São compostas por duas partes distintas entre si, com diferentes estruturas, composições e propriedades físicas e químicas, e recebem esse nome do deus romano Janus. Por sua característica única, que junta superfícies com duas propriedades diferentes, partículas Janus têm grande potencial para aplicações em diversas áreas, como óptica, catálise e biomedicina. Na área de biomedicina, algumas aplicações das partículas Janus são: transporte de drogas, diagnóstico de imagem e biossensores. (LE et al., 2019)

Em (LE et al., 2019), nanopartículas Janus (NPJ), formadas dos polímeros: óxido de polietileno (PEO) e ácido poliacrilamida-co-acrílico em um hemisfério e copolímero reticulado de dextrana e ácido poliacrilamida-co-acrílico no outro hemisfério, foram usadas para o transporte de várias drogas. Para testarem a eficácia do transporte das drogas pelas nanopartículas, células de câncer de pulmão humano foram injetadas em pulmões de ratos. O tratamento ocorreu através da inalação das nanopartículas com diversas combinações de medicamentos. A combinação que se mostrou mais eficaz foi a de cloridrato de doxorrubicina (DOX) com drogas anticancerígenas curcumina (CUR). O tratamento durou 4 semanas e as nanopartículas carregadas com DOX e CUR, inibiram completamente o crescimento dos tumores pulmonares. (LE et al., 2019)

Outro uso de NPJ é mostrado em (WANG et al., 2020), onde NPJ a base de copolímeros catiônicos de acrilatos (PAMs) foram usadas como revestimentos antimicrobianos de paredes interiores de edifícios. As NPJ se mostraram eficientes para combater o crescimento das bactérias.

Um grande problema atual em saúde é o surgimento de superbactérias resistentes aos antibióticos convencionais. Frente a esse desafio, vemos a necessidade de investimento no desenvolvimento de biomateriais para o uso no combate a essas bactérias resistentes. A ação bactericida da prata já é amplamente conhecida, por ser considerada tóxica à vários microrganismos (MORONES et al., 2005). A prata vem sendo utilizada como bactericida no tratamento de água, em suplementos dietéticos, em aplicações médicas e na produção de revestimentos e produtos antimicrobianos. (SILVESTRY-RODRIGUEZ et al., 2007)

Muito já sabemos sobre a eficácia dos íons de prata no combate a bactérias, porém, graças às propriedades únicas, nanopartículas de prata têm se mostrado uma alternativa melhor que micropartículas. Por causa de sua razão entre área de superfície e volume, nanopartículas de prata acabam tendo maiores áreas de superfície de contato com as bactérias do que partículas maiores, tornando-as mais eficientes (LIAO; LI; TJONG, 2019).

Essa toxicidade da prata também pode afetar os seres humanos. Em (FERDOUS;

[NEMMAR, 2020](#)), foi feito um estudo que conclui, dentre outras coisas, que nanopartículas de prata, administradas por várias vias: inalação, oral, dérmica e intravenosa, são tóxicas para vários órgãos. Eles também perceberam que os efeitos nos órgãos são influenciados pelo tamanho da partícula, revestimento, rota e duração de exposição. Já ([KORANI et al., 2015](#)) nos diz que a exposição a prata ocorre em três principais órgãos: pele, intestino e pulmão. Uma vez que as nanopartículas de prata são absorvidas, elas podem ser distribuídas pelo sangue até outros órgãos, como o cérebro, coração e rins. As nanopartículas de prata tendem a se agregar e inibir o sistema imunológico. Esse artigo também diz que o acúmulo das nanopartículas de prata no baço podem ser eficazes contra doenças inflamatórias.

Um dos objetivos deste trabalho foi desenvolver uma nanopartícula Janus que fosse bactericida e, para isso, usamos prata em uma das faces e na outra sílica, que possui superfície porosa e pode facultar o transporte de agentes bactericidas ou drogas. Nossas NPJ também possuem um componente magnético mole com estrutura de vórtice, uma fina camada de uma liga de níquel-ferro, conhecida como permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ). Materiais ferromagnéticos como o permalloy, geralmente formam domínios magnéticos, porém como a nossa camada é muito fina e o diâmetro de nossas esferas é da ordem de micrômetros, as paredes de domínio não se tornam energeticamente favoráveis, sendo formado assim, um estado de vórtice, melhor explicado na sessão 1.3 ([SHINJO et al., 2000](#)). Introduzimos um material magnético em nossas NPJs com o objetivo de obtermos a hipertermia magnética através da aplicação de campos magnéticos oscilantes ([DIAS; GARCIA; PIROTA, 2014](#)). Porém, o experimento de hipertermia fracassou devido à alta densidade volumétrica da sílica que tem uma densidade muito superior a da água e, até mesmo, do que a glicerina, que culminou na precipitação das partículas durante o experimento.

De todos os causadores de intoxicações alimentares conhecidos, alguns dos mais comuns são: *E. coli*, *Listeria spp.*, *Salmonella spp.*, *Campylobacter spp.* e *S. aureus* ([SCALLAN et al., 2011](#)). Dentre os mais comuns causadores de intoxicação alimentar, destacam-se os patógenos *S. aureus* e *E. coli*, pois sua capacidade de formar biofilmes em uma variedade de superfícies dificulta sua eliminação ([SONG et al., 2019](#)). Neste trabalho, nós fizemos ensaios de esterilização com duas cepas de cada uma dessas bactérias.

As bactérias *S. aureus* são capazes de gerar uma ampla gama de exotoxinas ([ZHANG et al., 2022](#)). São bactérias Gram-positivas, onipresentes na natureza, distribuídas por água, ar, solo e poeira e têm forte capacidade patogênica, podendo causar, além de intoxicação alimentar, pneumonia, enterite pseudomembranosa, pericardite, síndrome de choque tóxico e sepse. *S. aureus* também são as principais causas de infecções hospitalares, com mortalidade e morbidade substanciais. ([LEE et al., 2022](#))

As cepas de *S. aureus* usadas neste trabalho foram: ATCC 29213 e Mu50. A primeira é sensível a meticilina ([CAMPANINI-SALINAS et al., 2021](#)) e a oxacilina. Seu nível de biossegurança é 2; é um fraco produtor de beta-lactamase ([MICROBIOLOGICS,](#)

2023b). A segunda cepa também possui nível de biossegurança 2 e é resistente a meticilina (MICROBIOLOGICS, 2023c).

As cepas de *E. coli* que usamos foram: ATCC 25922 e DH5 $\alpha$ . A primeira delas tem nível de biossegurança 1 e é usada em controle CLSI e EUCAST para teste de sensibilidade antimicrobiana (MICROBIOLOGICS, 2023a). Já a segunda cepa é comum de laboratório que fornece uma plataforma importante para uso rotineiro em clonagem e aplicações de biologia sintética. Ela contém um único cromossomo circular e é composta por 4.534.037 bases, sendo 50,7% de teores de G + C (SONG et al., 2015).

No primeiro capítulo desta dissertação, discutimos aspectos teóricos do magnetismo na matéria, do nanomagnetismo e apresentamos propriedade do Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> e da Ag, esclarecendo o porquê da sua escolha para formar a tricamada.

No segundo capítulo explicamos os procedimentos para produção e caracterização das NPJs.

No terceiro capítulo, discutimos os resultados obtidos.

E, por fim, fizemos uma breve conclusão.

# 1 Aspectos teóricos e informativos

## 1.1 Magnetismo na matéria

Do ponto de vista das interações fundamentais, a força magnética que pode agir sobre um meio material, ocorre através de um campo produzido por uma corrente elétrica  $i$  ou por um ímã permanente. Assim, a intensidade do campo magnético  $\vec{H}$  (unidade A/m no SI) gera uma indução magnética  $\vec{B}$  (unidade T no SI) sobre o material (GUIMARÃES, 2009). A relação entre essas grandezas pode ser expressa da seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \text{ (SI)} \quad (1.1)$$

Onde  $\mu$  é a permeabilidade do meio (“facilidade” com que  $\vec{H}$  permeia o meio material para induzir  $\vec{B}$ ). Sua unidade no SI é Henry/metro.

A quantidade elementar do magnetismo na matéria é o momento magnético atômico total  $\vec{m}$  que surge em átomos que possuem orbitais incompletos em sua camada de valência. O momento magnético total é a soma do momento magnético orbital (resultante do movimento relativo entre os elétrons e o núcleo) e do momento magnético de spin (propriedade relativística intrínseca do elétron). Estamos considerando que a contribuição nuclear, neste caso, pode ser desprezada. O momento  $\vec{m}$  de átomos multieletrônicos pode ser obtido experimentalmente (dicroísmo circular magnético, magnetização, etc.) (STÖHR, 1995) ou estimado teoricamente através de cálculos de primeiros princípios (MENOUEUR et al., 2021), entretanto este assunto não será abordado em detalhes neste trabalho. O momento  $\vec{m}$  geralmente é fornecido em unidades de magneton de Bohr  $\mu_B$ , uma constante física com valor aproximado de  $9,27 \times 10^{-24}$  J/T. Quando a soma vetorial dos momentos  $\vec{m}$  é não nula, uma magnetização  $\vec{M}$  (soma vetorial dos momentos  $\vec{m}$  por unidade de volume da amostra) se instala no material. Assim:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{m}_i \quad (1.2)$$

Um campo  $\vec{H}$  pode alterar o valor de  $\vec{M}$ . A relação entre essas duas grandezas é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \text{ ou } \vec{M} = \chi \vec{H} \text{ (SI)} \quad (1.3)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo (“facilidade” com que  $\vec{H}$  permeia o vácuo produzindo um  $\vec{B}$ , mesmo sem existir matéria) e  $\chi$  é a susceptibilidade magnética (adimensional). A

razão entre  $\mu$  e  $\mu_0$  é chamada de permeabilidade relativa  $\mu_r$ .

A ordem magnética na matéria é devida a existência dos momentos  $\vec{m}$  e da interação entre esses momentos, através da interação de troca.

Abordaremos aqui somente três tipos de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo (HURD, 1982). No diamagnetismo e no paramagnetismo não existem interações entre os momentos  $\vec{m}$  (magnetismo não-cooperativo), enquanto o ferromagnetismo possui magnetismo cooperativo (interação entre os  $\vec{m}$ ).

O diamagnetismo só surge quando o campo  $\vec{H}$  é aplicado, que por sua vez, induz momentos  $\vec{m}$  que se opõem a ação do campo, resultando em uma  $\chi$  pequena e negativa independente da temperatura. Como  $\chi = \mu_r - 1$ , o  $\vec{B}$  no interior de um diamagneto é menor do que no vácuo. Todo material possui diamagnetismo, no entanto, ele é majoritário no diamagneto perante aos outros tipos de magnetismo. Exemplos de diamagnetos: NaCl, Hg, Au e Ag.

No paramagnetismo, existem momentos  $\vec{m}$  espontâneos, no entanto a  $\vec{M}$  para  $\vec{H} = 0$  é nula devido a agitação térmica. Em outras palavras, a energia térmica desorienta os momentos magnéticos de forma que a soma vetorial dos  $\vec{m}$  é nula para  $\vec{H} = 0$ . A  $\vec{M}$ , por sua vez, varia linearmente com  $\vec{H}$  e tende à saturação para altos valores. Neste caso, a  $\chi$  é positiva e  $\frac{1}{\chi}$  cresce com o aumento da temperatura (Lei de Curie). Os paramagnetos são aqueles materiais em que o paramagnetismo impera em toda faixa de temperatura mensurável. Exemplos de paramagnetos: Al, ClCr, Zr e Ti. Entretanto, um material ordenado magneticamente como um ferromagneto, por exemplo, pode entrar no estado paramagnético acima de uma temperatura de ordem.

No magnetismo cooperativo existe uma interação entre os momentos magnéticos chamada de interação de troca.

A interação de troca é um efeito quântico sem analogia clássica e está baseada na indistinguibilidade dos elétrons e no princípio de Pauli. É uma interação entre dois spins contíguos  $S_i$  e  $S_j$ . Sua hamiltoniana é dada por:

$$H = - \sum_{i,j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.4)$$

Onde  $J$  é a constante de troca.

A energia de troca é dada por:

$$E_{partroca} = -2JS^2 \cos \theta \quad (1.5)$$

A interação de troca pode ser direta quando envolve íons suficientemente próximos para que aconteça a superposição das funções de ondas, ou indireta, quando os íons estão

distantes e a interação ocorre através de um agente: elétrons itinerantes no metal (RKKY) ou átomos ligantes nos isolantes (supertroca).

No ferromagnetismo, a constante  $J$  é positiva, de forma que os momentos  $\vec{m}$  se acoplam paralelamente com uma ordem de longo alcance e o material apresenta uma  $\vec{M}$  espontânea (local ou global) mesmo para  $\vec{H} = 0$ . A  $\vec{M}$  atinge um valor máximo (saturação) com o aumento de  $\vec{H}$ . Para temperaturas acima da temperatura de ordenamento do sistema (temperatura de Curie) o sistema entra no estado paramagnético. Os metais 3d Fe, Co, Ni e o terra-rara Gd são exemplos de materiais magnéticos, bem como suas ligas, NiFe, SmCo, NdFeB, etc.

O ferromagnetismo encontrado nos metais 3d é chamado de magnetismo dos elétrons itinerantes. Pela regra de Hund esperaríamos que os momentos  $\vec{m}$  dos metais Fe, Co e Ni fossem  $4\mu_B$ ,  $3\mu_B$  e  $2\mu_B$  (desconsiderando a contribuição orbital apagada), no entanto, isto não acontece experimentalmente. A razão disso reside no fato de que os elétrons 3d não são localizados e suas funções de onda eletrônicas são alteradas pela presença dos elétrons 4s, dando origem ao magnetismo dos elétrons itinerantes (HURD, 1982). Nesse caso, os elétrons 3d e 4s podem passar de um íon ao outro, levando informação diretamente e, assim, participando da ordem magnética.

O ciclo de histerese é uma curva que mostra como  $\vec{M}$  varia com  $\vec{H}$  ( $\vec{M} \times \vec{H}$ ). Abaixo, mostramos o ciclo de histerese de um material mole como o NiFe, na figura 1(a), e duro como o NdFeB, figura 1(b), (KAPUSTIN et al., 2003). As figuras mostram 3 grandezas muito importantes que aparecem nas curvas  $\vec{M} \times \vec{H}$ : (i) a magnetização de saturação  $M_S$ , que é o valor máximo de  $\vec{M}$  que não aumenta mesmo que o  $\vec{H}$  continue aumentando; (ii) a magnetização remanente  $M_R$  que é a magnetização encontrada a  $\vec{H} = 0$ , após a amostra voltar da saturação e o (iii) campo coercivo ou coercitivo  $H_C$  é o campo reverso necessário para reduzir  $\vec{M}$ , desde o valor de saturação até zero.

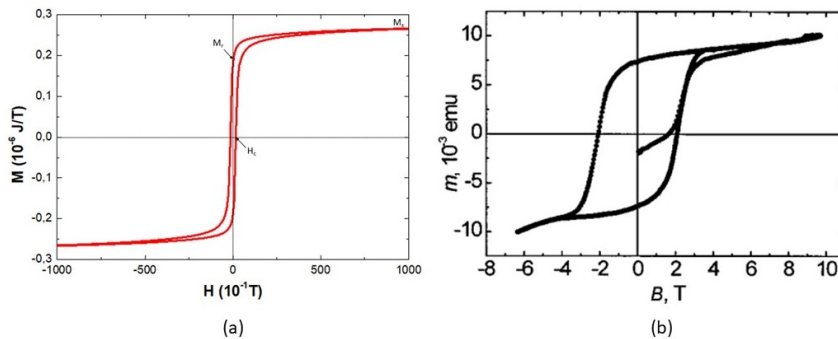


Figura 1 – (a) Ciclo de histerese de um filme fino de NiFe (30 nm) sobre kapton (material magneticamente mole).  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $M_r$  é a magnetização remanente e  $H_c$  é o campo coercivo. (b) Curva de histerese de um filme fino de NdFeB (material magneticamente duro) (KAPUSTIN et al., 2003).

Na realidade, o campo interno dentro de um material ferromagnético é a diferença entre o  $\vec{H}$  externo aplicado e o campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$ , que surge dentro do material, em oposição à ação do  $\vec{H}$  externo, devido ao aparecimento de polos na superfície (GUIMARÃES, 2009). No ferromagneto, na ausência de o  $\vec{H}_d$  é:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} \quad (1.6)$$

Onde  $N_d$  é o fator de desmagnetização, depende do formato da amostra e da direção de magnetização.

A energia magnetostática é medida pela energia magnética de uma amostra sob a ação de  $\vec{H}_d$  que produz uma  $\vec{M}$  de equilíbrio e vale:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_o \int_{allspace} H_d^2 dV \quad (1.7)$$

No caso de amostras no formato de elipsoide, podemos escrever  $E_{ms}$  como:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_o V (N_a M_a^2 + N_b M_b^2 + N_c M_c^2) \quad (1.8)$$

Sendo  $N_i$  as componentes de  $N_d$  relativas aos eixos a, b e c, assim como  $M_i$  são as componentes de  $\vec{M}$  relativas aos eixos a, b e c. Para um filme fino ( $c \ll a = b$ ), por exemplo,  $N_c = 1$  (perpendicular ao plano do filme) e  $N_a = N_b = 0$  (plano do filme). E a energia magnetostática pode ser escrita:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_o V M_S^2 \sin^2 \theta \quad (1.9)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a normal ao plano do filme.

Para minimizar a  $E_{ms}$  da amostra ferromagnética, com dimensões acima de um valor crítico, se divide em domínios magnéticos (multidomínios). Dentro de cada domínio, todos os momentos  $\vec{m}$  estão alinhados na mesma direção resultando em uma  $\vec{M}$  local não nula. Assim, para  $\vec{H} = 0$ , as  $\vec{M}$  locais dos domínios podem resultar vetorialmente em uma  $\vec{M}$  global nula (amostra desmagnetizada), ou não nula (amostra com magnetização remanente). Durante o ciclo de histerese, conforme  $\vec{H}$  aumenta, os domínios tendem a rotacionar e/ou coalescer, tendendo a alinhar os momentos  $\vec{m}$  com o campo  $\vec{H}$  até que a amostra seja formada por um único domínio alinhado na direção do campo  $\vec{H}$  (condição de saturação). Se o ciclo regressar até  $\vec{H} = 0$ , a configuração de domínios não é mais igual àquela que existia naturalmente antes de se chegar à saturação, ou seja, o processo é irreversível. Neste caso, pode haver uma remanência forte nos materiais duros (ímãs permanentes como NdFeB), ou remanência nula, ou pequena (materiais moles como o NiFe). Para retornarmos à condição de  $\vec{M} = 0$ , precisa-se aplicar um campo reverso  $H_C$

e, portanto, existe um atraso para que a magnetização se anule. Daí o termo histerese que significa atraso. O ciclo continua no ramo descendente, até a saturação em campos reversos. A partir daí, retomando o ramo ascendente ocorrerá o processo inverso em um processo irreversível. Materiais duros possuem alta remanência, coercividade, e baixa permeabilidade inicial, enquanto, os materiais moles têm o oposto.

Os sólidos têm um eixo, ao longo do qual, sua energia é mínima. Vamos chamar de  $E_{Aeff}$ , a energia devida a ordenação magnética da amostra em relação a um eixo de referência. Essa energia será em função do ângulo  $\theta$  da magnetização em relação ao eixo de menor energia (eixo de fácil magnetização). Para uma anisotropia uniaxial, em primeira ordem, temos:

$$\frac{E_{Aeff}}{V} = K_{eff} \sin^2 \theta \quad (1.10)$$

Onde  $K_{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva. Esta anisotropia efetiva pode ter contribuições magnetocristalinas, magnetoelásticas, de superfície, entre outras.

A competição entre a energia anisotrópica e a energia de troca para que ocorra a minimização da energia, define a largura das paredes de domínios (região que separa os domínios). (GUIMARÃES, 2009)

## 1.2 Nanomagnetismo

O nanomagnetismo busca estudar os fenômenos de materiais com, ao menos, uma dimensão nanométrica (de 1 a 100 nm). Como muitos fenômenos físicos possuem comprimento característico dessa ordem, materiais dessa dimensão precisam de um estudo mais aprofundado sobre seu comportamento. (GUIMARÃES, 2009)

A configuração de domínios em materiais está bem relacionada com seu tamanho, indo desde o superparamagnetismo (que não será estudado nesse trabalho), até os multidomínios. Podemos ver uma representação dessa configuração na Figura 2.



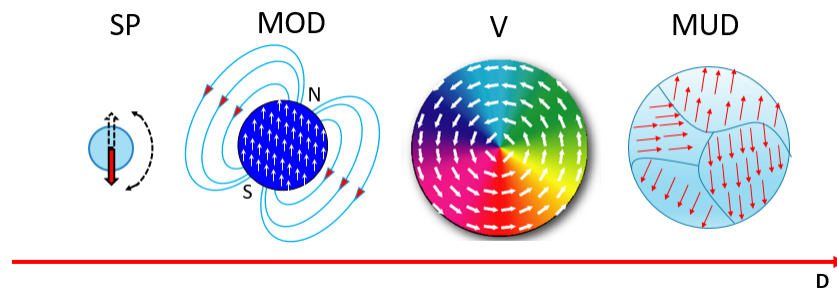


Figura 2 – Configuração de domínios em função da dimensão. SP é superparamagnetismo, MOD é a configuração de monodomínio, onde todos os momentos magnéticos estão alinhados em uma mesma direção. V é o estado de vórtice, adquirido quando o objeto tem seção circular. MUD é a configuração de multidomínios, onde, em cada domínio, os momentos se organizam sempre na mesma direção.

### 1.3 Vórtice Magnético

Nesse trabalho, estudamos mais profundamente o estado de vórtice, pois é o estado em que buscamos encontrar nossas nanopartículas. Ele aparece como o estado fundamental de nanopartículas de material magnético mole, com seção circular, como nanodiscos, nanotubos, nanoesferas, entre outros. Por questões didáticas, vamos estudar o vórtice na superfície de um disco.

Na ausência de um campo externo,  $\vec{H} = 0$ , a magnetização resultante no plano do disco é nula. No centro do disco está o núcleo do vórtice, nele os momentos magnéticos estão perpendiculares ao plano do disco, podemos ver uma ilustração de um vórtice magnético na Figura 3. Ainda na ausência de um campo externo, temos quatro estados degenerados para o vórtice: dois quanto a sua polaridade  $p$  e dois quanto a sua quiralidade  $c$ . (GUIMARÃES, 2009)

A polaridade  $p$  de um vórtice depende do sentido de sua singularidade no eixo- $z$   $p=1$  ou  $p=-1$ . Já a quiralidade  $c$  depende do sentido de rotação dos momentos magnéticos no plano do disco:  $c=-1$  se os momentos estão em sentido horário, ou  $c=1$  se os momentos estão em sentido anti-horário. Podemos ver a representação dos quatro estados do vórtice magnético na ausência de um campo externo na Figura 4.

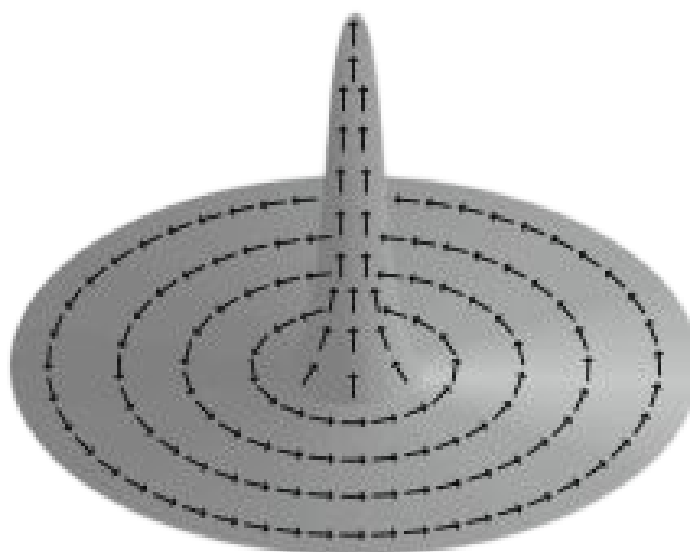


Figura 3 – Ilustração de um vórtice magnético em um disco. Percebemos que os momentos se organizam de maneira circular no plano do disco. Ao se aproximarem do centro, os momentos começam a adquirir uma componente perpendicular ao disco. No núcleo do vórtice, os momentos são perpendiculares ao plano do disco. (GUIMARÃES, 2009)

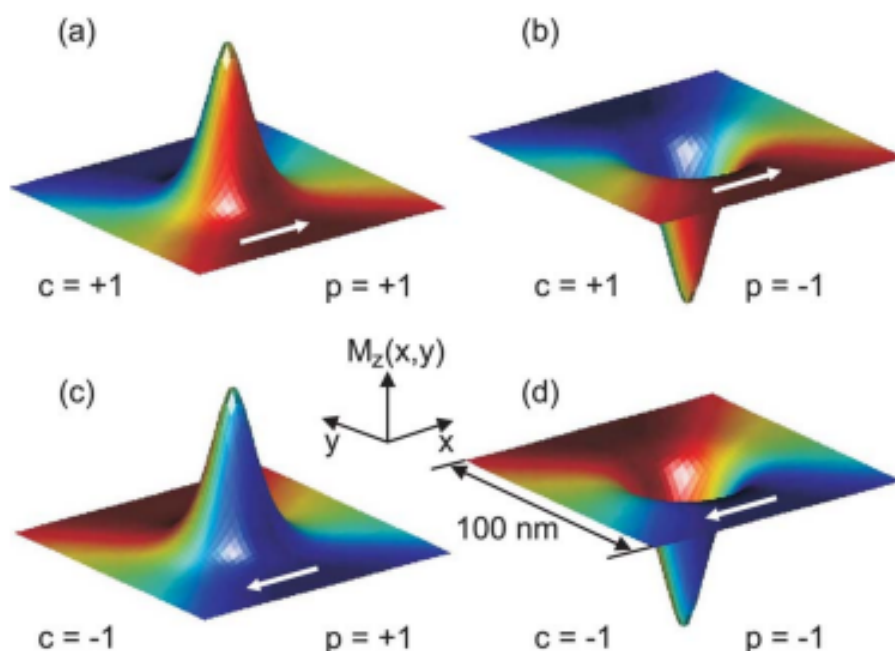


Figura 4 – Ilustração dos quatro estados degenerados de um vórtice magnético na ausência de um campo externo. (BOHLENS et al., 2008)

Na presença de um campo externo  $\vec{H}$ , o núcleo do vórtice tende a se alinhar com o campo. O núcleo vai se deslocando radialmente a medida que o campo vai aumentando até ser totalmente expulso do disco. O material, então, se torna um monodomínio. Quando o campo externo é desativado, o estado de vórtice é recuperado, voltando assim a configuração inicial.

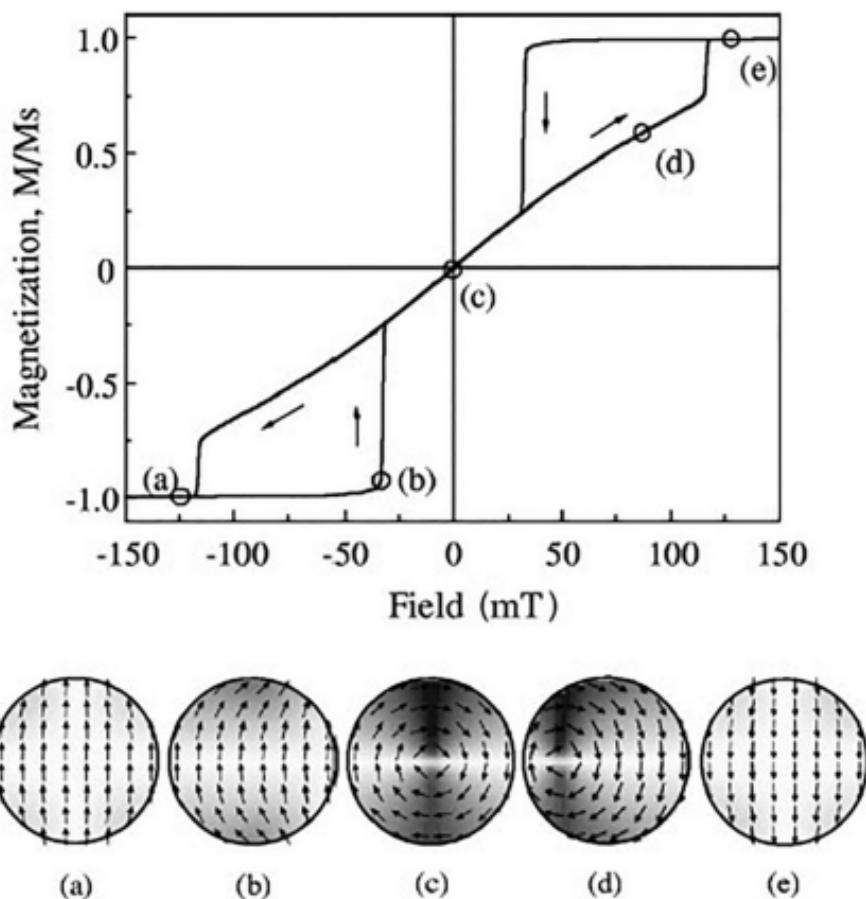


Figura 5 – Ciclo de histerese de um vórtice magnético. Os pontos (a), (b), (c), (d) e (e) marcados no gráfico estão ilustrados abaixo, onde podemos ver o deslocamento do núcleo do vórtice até que o material se torne um monodomínio em (a) e (e). (COEY, 2009)

A Figura 5 nos mostra o gráfico do ciclo de histerese de um vórtice magnético. Ao compararmos a Figura 5 com a Figura 1, percebemos que num estado de vórtice magnético não há magnetização remanente. Ou seja, quando aplicamos um campo externo, o vórtice adquire uma magnetização resultante. Porém, quando o campo externo é desligado, o vórtice volta ao seu estado fundamental, com magnetização nula em seu plano.

## 1.4 O permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ )

O permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  - at.%) possui alta permeabilidade, baixa coercividade, alta magnetoresistência anisotrópica e uma magnetoestricção próxima de zero, sendo classificado como uma material magneticamente mole (NAHRWOLD et al., 2010) (ARNOLD; ELMEN, 1923). Sua  $\mu_r$  assume valores em torno de 100.000 e seu  $H_c$  é da ordem de 1 Oe, o que garante sua aplicação em lâminas de núcleos de transformadores, relés, amplificadores, alto falantes e cabeças de gravação de dados, com perdas mínimas de histerese. Ele possui uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede 3,54 Å (MCKEEHAN, 1923) e sua densidade é de 8,7 g/cm<sup>3</sup>. Ele é muito utilizado em válvulas de spins para cabeças leitoras devido a sua rapidez e facilidade na reversão da magnetização atuando como camada livre (CAMLEY; BARNAŚ, 1989). Além disso, devido à sua magnetoestricção baixa, ele é muito utilizado em sistemas de filmes finos que tenham suas propriedades magnéticas degradadas por estresses (LACHEISSERIE; PEUZIN, 1994). Várias propriedades magnética do permalloy podem ser alteradas em dimensões nanométricas como filmes finos e nanopartículas (OHNUMA et al., 1996) (MUNAKATA et al., 2001), no entanto, iremos ressaltar aqui os vórtices magnéticos que podem surgir em nanodiscos, nanoanéis, nano retângulos, entre outros (TOSCANO et al., 2011). Devido ao fato desses vórtices apresentarem polos espontâneos que podem possuir orientação “para cima” ou “para baixo”, as nanoestruturas que possuem vórtices no seu estado fundamental podem atuar como uma base binária em memórias magnéticas e discos rígidos de alta densidade (TOSCANO et al., 2011). Importante frisar que a estrutura de vórtice sempre aparece em dimensões menores daquelas que possuem estruturas com monodomínios, favorecendo a alta densidade dos dispositivos. Neste trabalho, buscamos estruturas de vórtices magnéticos, pois estes são revertidos facilmente sob ação de  $\vec{H}$  alternados (medidas de hipertermia) e garantem a redução da magnetização quando o campo é removido.

## 1.5 A prata (Ag)

A prata é um metal diamagnético de transição nobre com densidade 10,49 g/cm<sup>3</sup> e estrutura cfc com parâmetro de rede 4,085 Å (TORO; SCHLEGEL; GIRALDO, 2018). A prata possui várias outras propriedades, mas foi utilizada neste trabalho por três razões: servir como camada emente para diminuir a discordância entre os parâmetros de rede do NiFe e da sílica ( $\text{SiO}_2$ ); servir como camada protetora para evitar processos reativos no NiFe e possuir ação bactericida.

## 1.6 Tricamada Ag/NiFe/Ag

Várias propriedades já foram estudadas neste sistema magnético, como por exemplo, o acoplamento magnético oscilatório que aparece na forma de multicamadas com várias repetições (STOBIECKI et al., 2000). Entretanto, visamos uma nanoestrutura que tivesse efeitos combinados que servissem para estudos de hipertermia magnética e efeito bactericida com a possibilidade de gerar movimento entre as bactérias sob ação de campos externos  $\vec{H}$ .

## 1.7 Partículas Janus SiO<sub>2</sub>/Tricamada Ag/NiFe/Ag.

Ter uma partícula Janus com essa estrutura abre a possibilidade para juntar os efeitos da tricamada com a possibilidade conjunta de carregar drogas na superfície porosa da sílica. Assim, pode-se estudar, por exemplo, os efeitos da hipertermia e da droga em um determinado tecido animal, ou a ação conjunta da tricamada e de outro agente bactericida agregado à superfície da sílica.

## 2 Procedimentos Experimentais

### 2.1 Preparando o Substrato de Silício

Começamos preparando o substrato de silício Si (100) para receberem as microesferas de sílica. Cortamos o silício em quadrados de aproximadamente 1 cm para as deposições teste. E para produzirmos em larga escala, usamos pedaços maiores. Ambos substratos passaram pelo mesmo processo de limpeza e depois, de deposição.

A limpeza foi feita da seguinte forma: colocamos os substratos na acetona, então, deixamos eles no aparelho de ultrassom por 10 minutos. Repetimos esse processo trocando a acetona por álcool isopropílico (ipa) e finalizamos tirando e secando com um soprador de ar seco.

Para finalizar o processo de limpeza, deixamos os substratos por 30 minutos no aparelho plasma cleaner, que desbastou a superfície dos substratos de silício, por meio de plasma, tornando-o hidrofílico. Importante dizer que no plasma cleaner, regulamos apenas o tempo, pois o aparelho não informava pressão, potência e fluxo.

Depois do processo de limpeza do substrato de silício, fizemos a deposição das microesferas de sílica. A suspensão das esferas era de 500 nm em  $H_2O : EtOh$  1 : 1. Usamos a técnica de Spin Coating (auto-organização) (LOTITO; ZAMBELLI, 2017) para a deposição, com as seguintes especificações: velocidade  $v = 5000$  rpm, aceleração  $a = 3000$  rpm/s, por um tempo  $t = 1$  minuto. O volume de suspensão que colocamos nos substratos foi de  $V = 10 \mu l$ , para os substratos de  $1 \text{ cm}^2$  e  $V = 20 \mu l$ . Para os substratos maiores,  $\approx 2,5 \text{ cm}^2$ . A concentração era  $\approx 10\% \omega t$ .

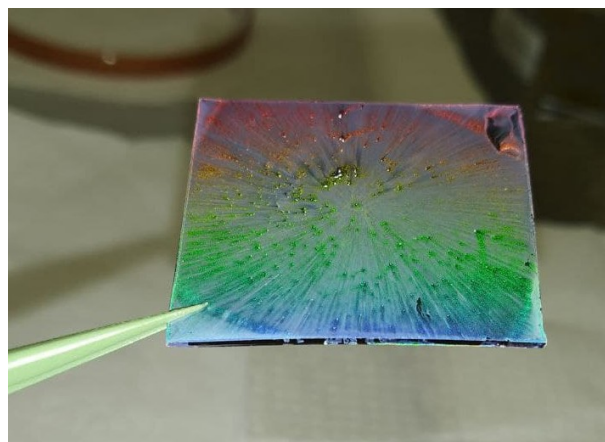


Figura 6 – Substrato de Silício com as esferas de sílica depositadas.

## 2.2 Magnetron Sputtering

O magnetron sputtering é um mecanismo de deposição cujo princípio é o bombardeamento dos alvos com íons. Os átomos das redes cristalinas dos alvos, são arrancados e sobem em forma de vapor até a nossa amostra (JALIL; GARCIA, 2018). A Figura 7 mostra o local onde os alvos são colocados. Cada torre contém uma base com ímãs. Por cima desses ímãs, colocamos os alvos que usaremos em nossas amostras. A Figura 8 mostra as fontes magnetron sputtering com os alvos.



Figura 7 – Câmara principal onde ocorre o processo de deposição com 6 fontes magnetron sputtering numa configuração de ímãs capaz de aprisionar o plasma em baixas pressões.

Depois que fechamos a câmara, duas bombas de vácuo retiram o ar de dentro dela, enquanto aquecemos sua parede, fazendo com que a umidade que poderia se formar nela evapore. Quando a pressão dentro da câmara fica em torno de  $7,1 \cdot 10^{-8}$  tor, injetamos argônio, até a pressão de trabalho ficar em  $5 \cdot 10^{-3}$  tor. Em seguida, fazemos a ignição nas fontes magnetron sputtering, ionizando o Ar, criando plasma. O campo magnético formado pelos ímãs, embaixo de cada alvo, acelera e prende os elétrons, devido a força de Lorentz, próximos aos alvos, aumentando assim a densidade de ionização e as colisões com

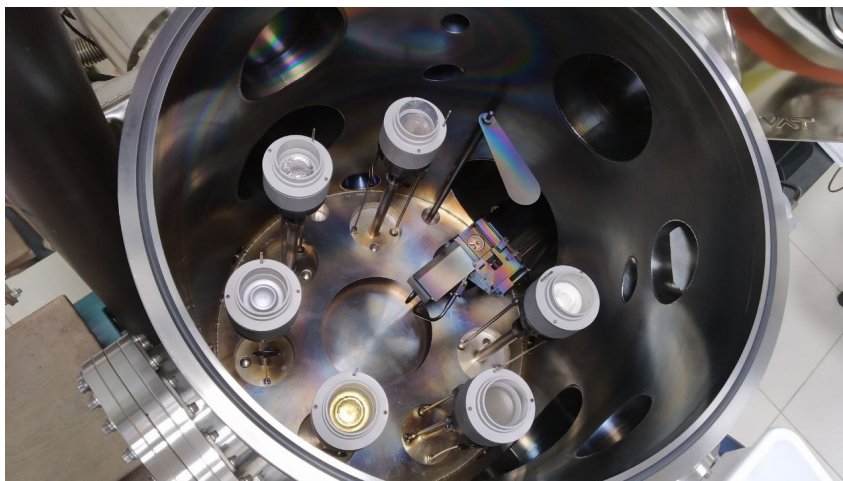


Figura 8 – Visão de topo da câmara principal com os alvos e chaminés já posicionados.

as redes cristalinas. A Figura 9 mostra as linhas do campo magnético que são formadas embaixo de cada alvo.

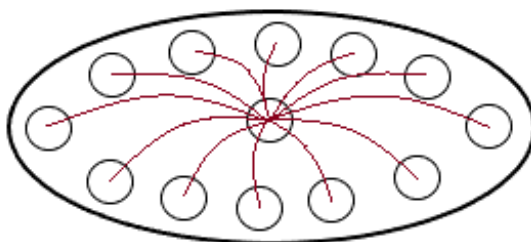


Figura 9 – Desenho das linhas de campo das bases onde colocamos os alvos (na cor vinho). O círculo maior é a base de um ferromagneto mole e os menores são os ímãs.

Uma antecâmara está acoplada à câmara principal, através de um braço transferidor, que usamos para realizar as trocas das amostras. Esta antecâmara é muito útil, pois dispensa a necessidade de desfazer o vácuo da câmara principal e abri-la toda vez que é feita a troca das amostras. Figura 11.





Figura 10 – Visão lateral da câmara principal.



Figura 11 – Antecâmara aberta. Nela podemos ver este "braço" com um porta-amostra, onde a amostra está virada para baixo.

## 2.3 Calibração do Magnetron Sputtering

Antes de começarmos a deposição de nossas amostras, foi necessário fazer a calibração para sabermos a taxa de deposição de cada alvo. Essa taxa pode ser obtida através da análise de medidas de refletividade de raios-X (RRX). Os resultados obtidos estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Valores de taxa e tempo da deposição do permalloy e da prata no magnetron sputtering.

Alvo	Taxa (Å/s)	Tempo (s)
Py	1,3	266,6
Ag	1,6	31,9

## 2.4 Primeiras Amostras

Antes de fazermos as amostras em larga escala para a produção do nosso pó, fizemos quatro recobrimentos testes para otimizarmos a melhor condição de deposição. Fizemos quatro deposições diferentes, todas contendo duas camadas de prata com espessura de 5 nm, com uma camada de permalloy com as seguintes espessuras: 10, 20, 30, 50 nm.

O porta-amostras inserido no sputtering continha, cada um, quatro placas de silício com as microesferas depositadas, de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>, e quatro tiras de Kapton sem as microesferas. Então, fizemos quatro deposições, variando as espessuras, em quatro amostras diferentes.

Depositamos em todas as quatro amostras, camadas de Ag/ NiFe/ Ag, em espessuras diferentes em cada amostra. Depois, usamos dois métodos diferentes: um sem e outro com as microesferas de sílica, para, enfim, prepararmos as medidas de magnetização no PPMS (physical proprieties measurement sistem).

Os KAPTONs sem as microesferas, foram cortados em pedaços menores, sobrepostos num total de dezesseis camadas cada. No segundo método, colamos as fitas KAPTONs sobre as amostras com as microesferas, para retirá-las do substrato de silício. Então, cortamos esses KAPTONs em pedaços menores e colamos um sobre o outro, totalizando oito camadas cada. Após a realização desses dois processos, levamos todas as amostras para o PPMS.

O motivo de usarmos os dois métodos, com e sem as microesferas, foi comparar os gráficos magnéticos, nos certificando, assim, da presença de vórtices magnéticos. Após os resultados, escolhemos a amostra que continha a camada de permalloy de 30 nm para a produção em larga escala.

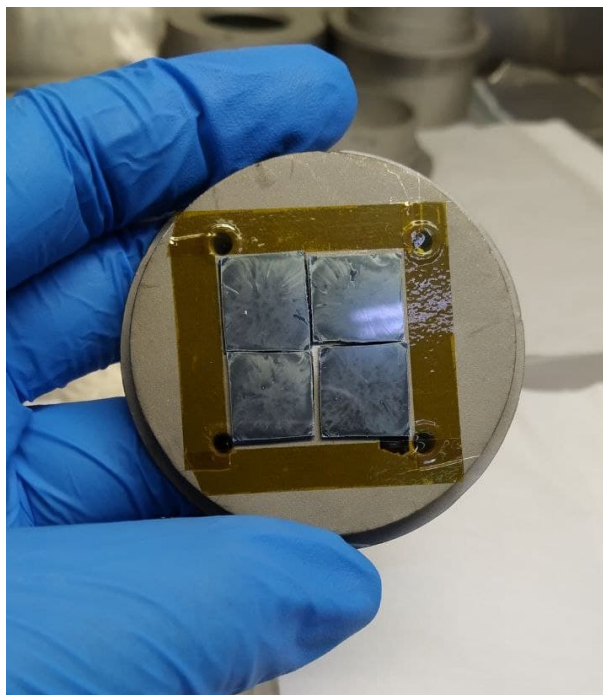


Figura 12 – Amostras colocadas no Magnetron Sputtering para as deposições de diferentes espessuras.

## 2.5 Experimento Magnético

Para as medidas de magnetização, feitas no laboratório do CBPF, nós usamos o modelo Versalab da Quantum Design. Esse modelo possui a maioria dos recursos do PPMS, porém sendo mais compacto (DESIGN, 2023a). Este equipamento foi usado, para obtermos o ciclo de histerese de nossa amostra.

Já o módulo VSM (Vibrating Sample Magnetometer) possui um conjunto de bobinas de gadiômetro de primeira ordem, baseado em disco e motor de transporte linear de alta resolução, o que permite que o Versalab opere como um magnetômetro sensível. Isso faz com que o momento magnético estático da amostra em função do campo possa ser medido. (DESIGN, 2023b)

## 2.6 Produção do pó

Para começar, fizemos todo o processo de limpeza e deposição nos substratos de silício de tamanho maior, e preparamos amostras para colocarmos no Magnetron Sputtering. Depois de depositarmos em todos os substratos, clivamos em pedaços menores, de forma que coubessem em eppendorfs. Usamos três eppendorfs no processo de retirada das microesferas dos substratos de silício. Em cada eppendorf colocamos água mili-Q, dois pedaços pequenos de silício e deixamos no ultrassom por 16 minutos.

Quando terminamos esse processo com todos os substratos, escolhemos um eppendorf para ser o principal (o que aparentava conter mais partículas) e colocamos na centrífuga por dez minutos, na velocidade de 10.000 rpm. Após esse tempo, o eppendorf ficou sobre um ímã por 5 minutos. Com uma pipeta, tiramos o excesso de água. Ainda com o auxílio da pipeta, despejamos todo o conteúdo de outro eppendorf no principal e repetimos todo o procedimento novamente. Fizemos isso com os dois eppendorfs. No final, tiramos o excesso de água e ficamos com as nanopartículas Janus soltas no fundo do nosso eppendorf principal, conforme mostrado na figura 13.



Figura 13 – Eppendorf principal ao fim do processo de retirada das nanopartículas Janus das placas de silício.

## 2.7 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

No MEV, um feixe de elétrons coerente e com alto brilho é incidido sobre a amostra e isso faz com que a interação elétron matéria gera diferentes sinais, como por exemplo: elétrons secundários, raios-X característicos, entre outros. Por fim, os detectores do MEV recebem esses sinais, nos dando informações da superfície da amostra.

As imagens no MEV mostram a superfície de nossas amostras, seu relevo e topografia. Esse tipo de imagem é gerada a partir da detecção de elétrons secundários que são elétrons emitidos devido a perda de energia do feixe de elétrons que ocorre devido sua interação inelástica com a amostra. Essa energia perdida se converte em elétrons secundários.

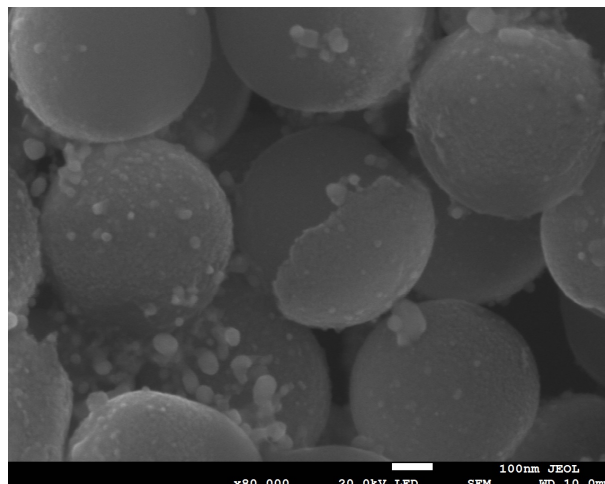


Figura 14 – Imagem das nanopartículas no MEV. Podemos observar no relevo da amostra, através da diferença do contraste, devido aos elétrons secundários nas bordas das partículas. Também podemos ver claramente a camada de prata que está mais clara na imagem, devido aos elétrons retroespalhados, que têm maior emissão na prata do que na sílica, uma vez que a prata tem o número atômico maior que a sílica.

É importante ressaltar que os elétrons secundários são elétrons da banda de valência e que, devido a sua baixa energia, só escapam da amostra caso estejam na superfície. Quanto mais inclinada for a superfície da amostra, mais elétrons secundários serão emitidos. Quanto mais elétrons chegam ao detector, mais clara a região fica, então quanto mais inclinada a região, mais clara ela fica na imagem. Dessa forma a emissão de elétrons secundários nos dão a informação do relevo da amostra. A posição do detector também influencia na imagem: o lado em que o detector se encontra, tende a ficar mais claro.

Outro sinal importante para a formação de nossas imagens são os elétrons retroespalhados. Esses elétrons são do próprio feixe emitido pelo MEV, que, devido a sua perda de energia na formação dos elétrons secundários, são detectados com energia menor à sua energia de emissão. A quantidade de elétrons retroespalhados é diretamente proporcional ao número atômico da amostra, ou seja, quanto maior o número atômico, maior a quantidade de elétrons retroespalhados. Novamente, quanto maior a quantidade de elétrons detectados, mais clara a região fica na imagem feita pelo MEV. Então, quanto maior o número atômico da amostra, mais clara a região fica na imagem (figura14).

## 2.8 Experimento de Hipertermia

Para o experimento de Hipertermia magnética, usamos o LEMAG da UFES, com a montagem mostrada na figura 15. Nela podemos ver o equipamento da Amabrell

EasyHeat, que contém uma bobina oca por onde passa água para seu resfriamento. Uma corrente alternada de frequência fixa passava pela bobina gerando um campo magnético. Nossas nanopartículas foram postas em um tubo de ensaio de vidro com água Mili-Q no meio da bobina, isolado termicamente por isopor. Um termômetro foi colocado na suspensão, com cuidado para não encostar nas paredes do tubo.

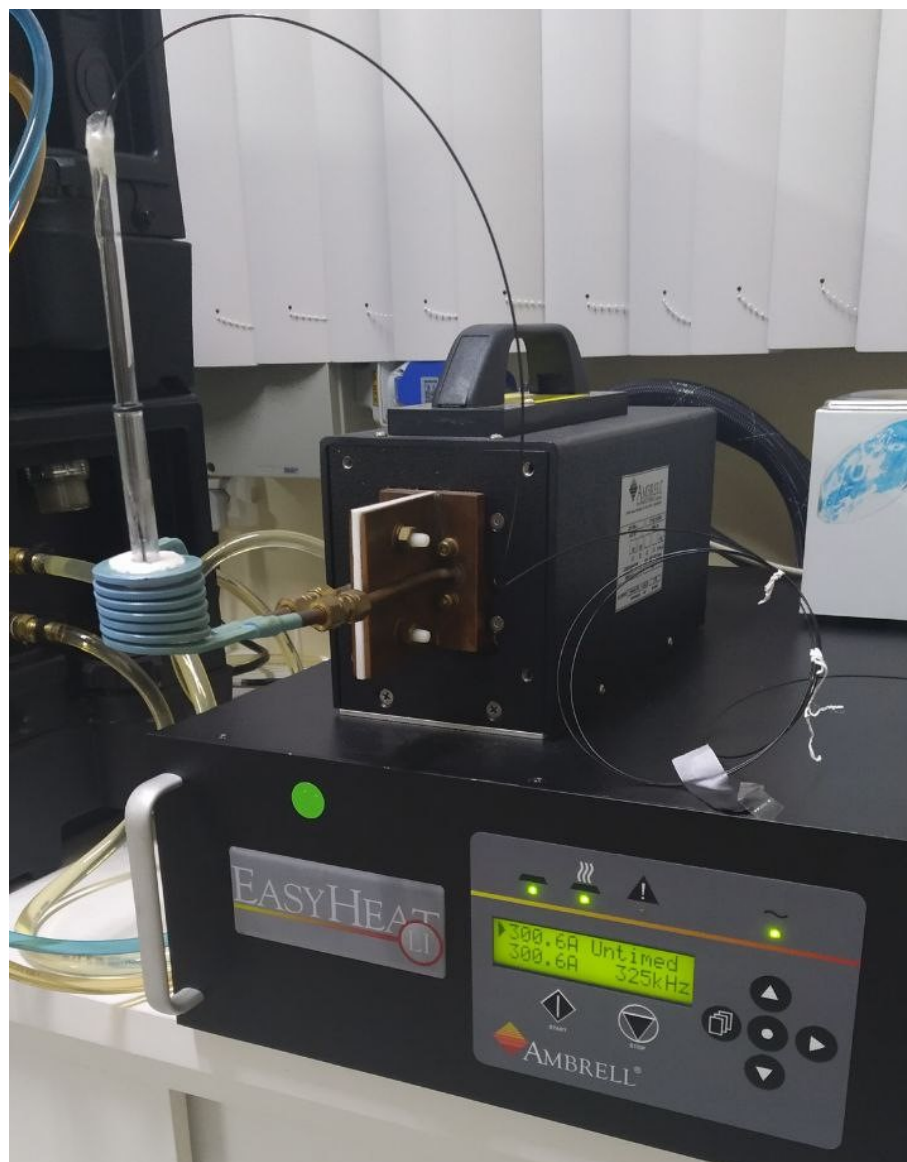


Figura 15 – Equipamento da Ambrell, Easy Heat, para medidas de hipertermia. Uma corrente alternada em uma bobina oca gera um campo  $\vec{H}$  oscilante. A bobina é resfriada por um chiller. O isopor é colocado dentro da bobina para dar suporte ao tubo de ensaio com a solução das partículas em água Mili-Q. Um termômetro foi inserido no tubo de ensaio sem que houvesse contato com sua parede.

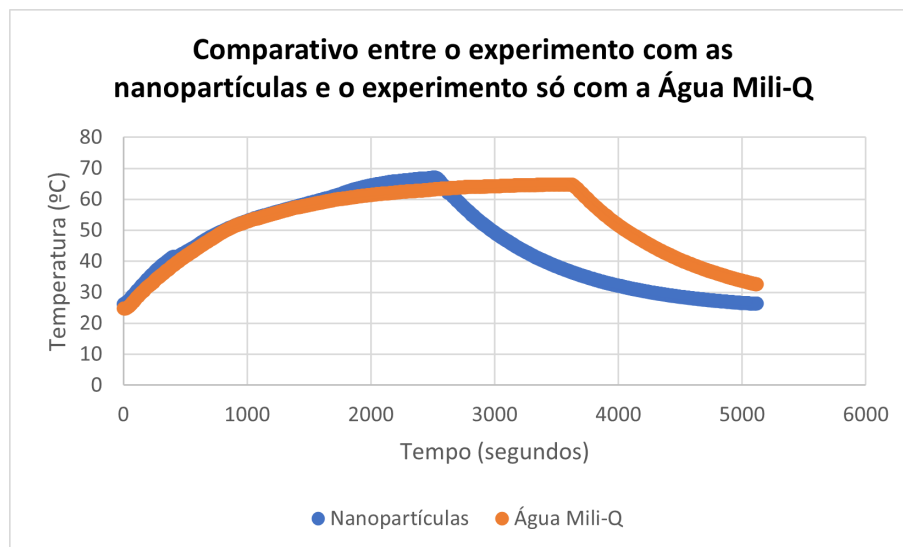


Figura 16 – Resultado do experimento de hipertermia realizado no tubo de ensaio com água pura e outro tubo com a solução de 1 mg de partículas em 1 ml de água Milli-Q, com a corrente 351 A. Não foi observada uma diferença entre as duas curvas na região ascendente de interesse da hipertermia, por exemplo, de 40 °C a 45 °C para o tratamento de câncer, indicando que o aquecimento estava sendo causado por condução através do isopor e não por efeito das partículas. Isto foi causado pelo fato das partículas terem se precipitado devido à densidade alta da sílica em relação à prata. Testamos várias intensidades de corrente, mas os testes fracassaram. Para correntes de até 120 °C não havia condução de calor (pelo menos dentro de uns 10 minutos), mas também não havia aumento de temperatura.

## 2.9 Experimento biológico

Para este experimento, utilizamos o laboratório da UFES de Maruípe, onde fizemos a semeadura por método de esgotamento das bactérias. Usamos as bactérias *S. aureus* (cepas 29213 e MU50) e *E. coli* (cepas 25922 e DH5 $\alpha$ ) (XU *et al.*, 2018). Depois da semeadura, colocamos as mesmas na estufa a, aproximadamente, 37 °C, por 24 horas. Devido a alguns imprevistos, só conseguimos realizar a experiência uma semana depois, então guardamos as bactérias na geladeira e um dia antes do experimento, as colocamos na estufa novamente. Ainda neste dia, preparamos os meios de cultura, colocando caldo Mueller Hinton autoclavado em 15 placas descartáveis. Assim resfriou, o caldo solidificou.

No dia seguinte, inoculamos as colônias em em solução salina, até obtermos o padrão de turbidez 0,5 na escala McFarland. Então, retiramos 100  $\mu$ l do inóculo ajustado e depositamos na placa contendo ágar Mueller-Hinton. Utilizamos a alça de drigalski (alça em forma de L) para a técnica de semeadura em tapete, que consiste em espalhar o inóculo de maneira uniforme sobre a placa.

Reconstituímos as partículas em água destilada estéril, de forma que obtivemos a

solução-mãe com concentração de 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Depois de adicionarmos água destilada, colocamos a solução no ultrassom, até obtermos um resultado homogêneo. Preparamos um eppendorf com 244  $\mu\text{l}$  de água destilada estéril e 7 eppendorfs contendo 250  $\mu\text{l}$ .

Retiramos 256  $\mu\text{l}$  da solução-mãe e diluímos no eppendorf com 244  $\mu\text{l}$  de água destilada estéril, alcançando assim, a concentração de 512  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Levamos o eppendorf até o agitador, para homogenizar. Depois de termos o eppendorf com concentração de 512  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , retiramos 250  $\mu\text{l}$  dele e colocamos num eppendorf com 250  $\mu\text{l}$  de água destilada estéril, alcançando a concentração de 256  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Levamos o eppendorf ao agitador para homogenizar e repetimos o processo de diluição seriada, até alcançarmos a concentração de 4  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , descartando 250  $\mu\text{l}$  deste último eppendorf, obtendo assim, 250  $\mu\text{l}$  de cada concentração.

Com o auxílio de uma pipeta de precisão, depositamos 3 gotas de 10  $\mu\text{l}$  de cada diluição em suas respectivas divisões nas placas, como esquematizado na figura 17. Sendo 2 placas para cada amostra de bactéria, totalizando 8 placas, mais 4 placas de controle, onde também fizemos a técnica de sementeira tapete para cada cepa de bactéria, porém não colocamos nenhuma solução das nanopartículas. Por fim, colocamos todas as 12 placas na incubadora a 37°C por 24 horas.

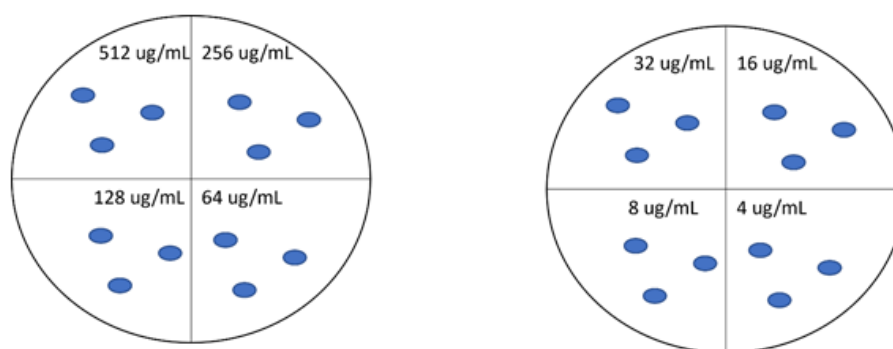


Figura 17 – Esquema da preparação das placas: cada cepa de bactérias possuía duas placas iguais a essas e mais uma placa de controle, onde não colocamos as nanopartículas.

## 2.10 Área dos substratos de silício

A área usada dos substratos de silício na fabricação das partículas Janus foi medida com o auxílio do programa ImageJ. Pegamos uma imagem contendo todos os substratos e uma régua usada como escala. Usando o editor de fotos do Windows, cortamos e editamos as configurações de brilho e contraste da foto, para auxiliar na hora da medida. Também utilizamos o Paint para tirarmos os reflexos que haviam em alguns substratos.





Figura 18 – Foto dos substratos de silício, antes da edição.

Abrimos a imagem tratada no programa ImageJ e usamos a régua para ajustar a escala da imagem no programa (29 pixels/cm). Convertemos a imagem para 8 bits e, usando a opção Threshold, selecionamos todos os substratos. Para finalizar, fomos na opção Analyze/Analyze particles e o programa nos deu uma tabela com a área de cada substrato. Com o auxílio da planilha do Google, somamos todas as áreas e chegamos na área total que foi usada para a produção das nanoesferas: 96,949 cm<sup>2</sup>

## 2.11 Recobrimento dos substratos de silício

Usamos um substrato grande de silício para fazermos imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com o intuito de estimarmos quão recoberto ele foi. Obtivemos imagens em diferentes regiões do wafer. Usamos mesmo programa para calcular a área dos substratos. As imagens do MEV foram editadas no Power Point, de forma que



Figura 19 – Foto já editada de todos os substratos de silício e usada no programa ImageJ.

o contraste entre as nanoesferas e o substrato fosse satisfatório para a análise no ImageJ.

Após repetirmos os processos descritos na sessão 2.10, chegamos à seguinte porcentagem média de recobrimento das placas: 16,447%.

## 2.12 Estimativa da massa

Para estimarmos a massa das nanopartículas, consideramos que a área ocupada por elas foi de aproximadamente  $15,945 \text{ cm}^2$ . Chegamos a este valor, utilizando a regra de três da área total do substrato e a porcentagem do mesmo que estava recoberto pelas nanopartículas. Usamos essa área e a espessura de cada camada das nanopartículas para estimarmos os volumes de cada um, mostrado a seguir:

- Volume da Prata (duas camadas de 5 nm cada):

$$V_{Ag} = 15,945 \cdot (10^{-2})^2 \cdot \text{m}^2 \cdot 10 \cdot (10^{-9}) \text{ m}$$

$$V_{Ag} = 159,45 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \quad (2.1)$$

- Volume do Permalloy (uma camada de 30 nm):

$$V_{Py} = 15,945 \cdot (10^{-2})^2 \text{ m}^2 \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$V_{Py} = 478,35 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \quad (2.2)$$

- Volume de 1 nanoesfera (com raio de 250 nm):

$$V_e = \frac{4}{3} \pi (250 \cdot 10^{-9} \text{m})^3$$

$$V_e = 6,545 \cdot 10^{-14} \text{cm}^3 \quad (2.3)$$

- Volume total das nanoesferas:

Primeiro, vamos calcular o número de microesferas que será a razão entre a área recoberta do substrato e a área de uma microesfera. Com este valor, calculamos o volume total de microesferas, que é igual ao produto do volume de uma microesfera pela quantidade delas.

$$n_{\text{nanoesferas}}^o = \frac{15,945 \cdot 10^{-4} \text{m}^2}{\pi (250 \cdot 10^{-9} \text{m})^2}$$

$$n_{\text{nanoesferas}}^o = 8,121 \cdot 10^9 \quad (2.4)$$

$$V_{Te} = 8,121 \cdot 10^9 \cdot 6,545 \cdot 10^{-14} \text{cm}^3$$

$$V_{Te} = 0,00053152 \text{cm}^3 \quad (2.5)$$

Depois de estimarmos o volume de cada componente das nanopartículas, usamos os valores conhecidos da densidade de cada um para estimarmos as massas, e, por fim, somamos todos os valores achados para obtermos a massa total.

- Massa da Prata ( $\rho_{Ag} = 10,49 \text{ g/cm}^3$ ):

$$m_{Ag} = 10,49 \text{g/cm}^3 \cdot 159,45 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3$$

$$m_{Ag} = 0,000167 \text{g} \quad (2.6)$$

- Massa do Permalloy ( $\rho_{Py} = 8,7 \text{ g/cm}^3$ ):

$$m_{Py} = 8,7 \text{g/cm}^3 \cdot 478,35 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3$$

$$m_{Py} = 0,0004161\text{g} \quad (2.7)$$

- Massa das Nanoesferas ( $\rho_e = 2,65 \text{ g/cm}^3$ ):

$$m_e = 2,65\text{g/cm}^3 \cdot 0,00053152\text{cm}^3$$

$$m_e = 0,001408528\text{g} \quad (2.8)$$

- Massa Total:

$$m_T = 0,000167\text{g} + 0,0004161\text{g} + 0,001408528\text{g}$$

$$m_T \simeq 0,002\text{g} \quad (2.9)$$

## 3 Resultados e discussões

### 3.1 Ciclo de Histerese

Vejam nas figuras 20 à 23 os ciclos de histerese das nanopartículas que foram produzidas com duas camadas de 5 nm de prata, envolvendo uma camada de permalloy, com 10, 20, 30 e 50 nm, respectivamente. Essas imagens nos mostram a formação do vórtice magnético para as amostras com 30 nm de permalloy.

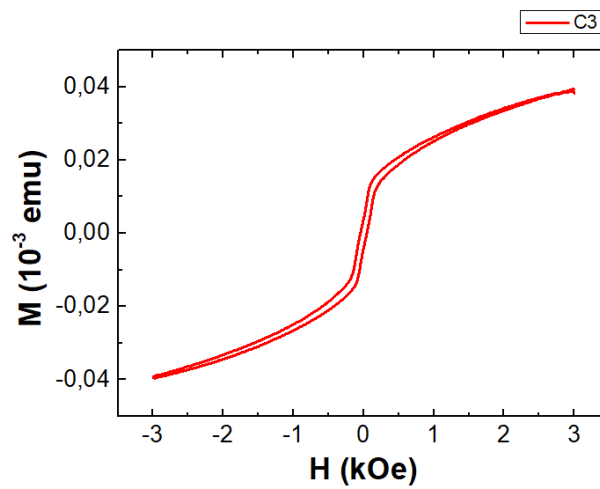


Figura 20 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 10 nm de permalloy.

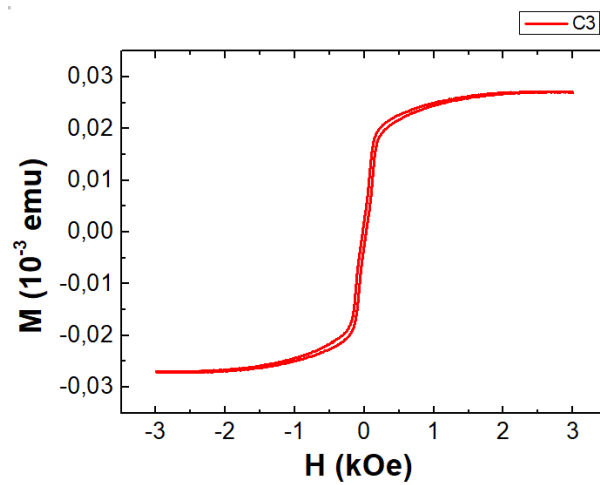


Figura 21 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 20 nm de permalloy.

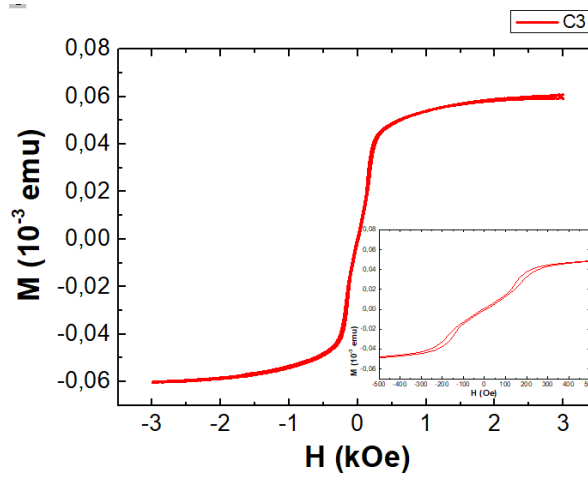


Figura 22 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 30 nm de permalloy. No inset da figura a aplicação da parte central do laço mostra o estado de vórtices das calotas (tricamada) das partículas.

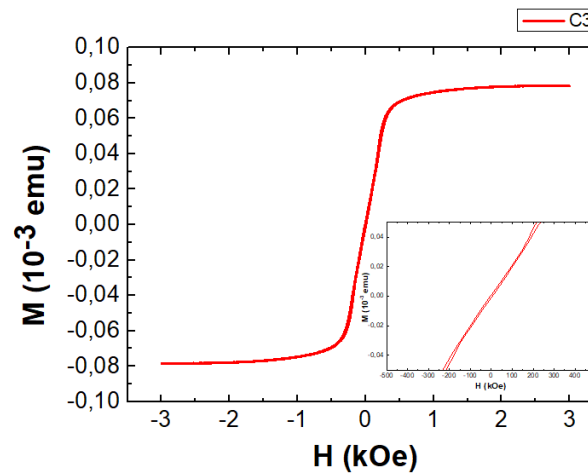


Figura 23 – Ciclo de histerese das nanopartículas que contêm a camada de 50 nm de permalloy. No inset da figura a aplicação da parte central do laço mostra o estado de vórtices das calotas (tricamada) das partículas.

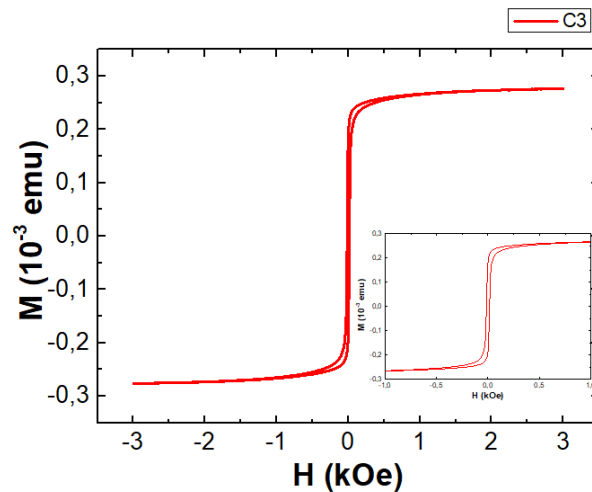


Figura 24 – Ciclo de histerese do KAPTON que contém a camada de 30 nm de permalloy. No inset da figura, a aplicação da parte central do laço, mostra que a multicamada depositada em substrato plano não possui estado de vórtices.

## 3.2 Microscopia

Da figura 25 até a figura 27, estão apresentadas as microesferas de sílica depositadas no substrato por spin coating, antes da deposição por sputtering. Essas imagens foram usadas para estimarmos o recobrimento dos substratos de silício.

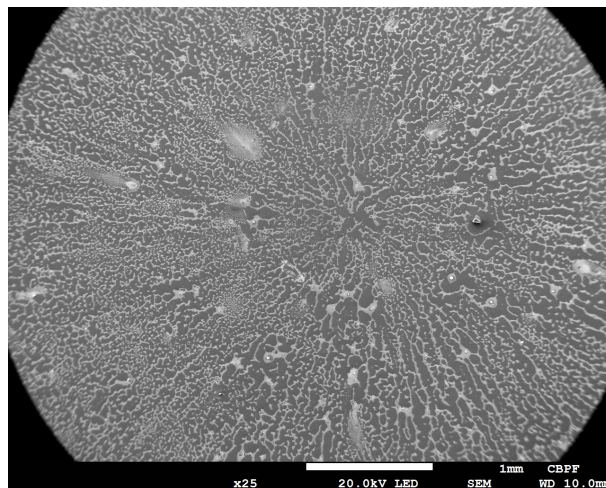


Figura 25 – Imagem feita no MEV das microesferas de sílica depositadas no substrato por spin coating.

A partir da figura 28, até a figura 30, podemos ver as imagens de MEV das nanopartículas Janus prontas.

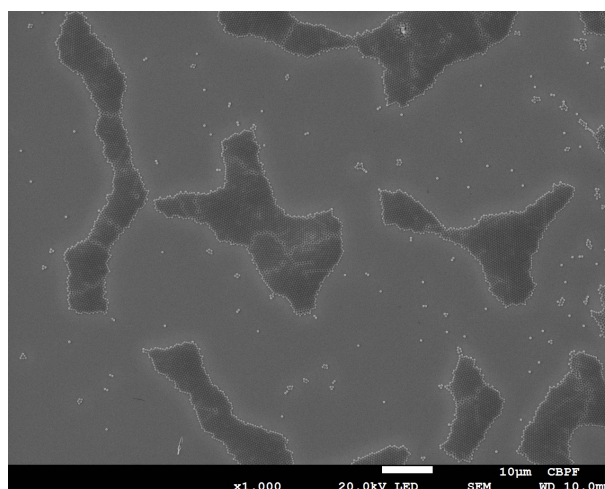


Figura 26 – Imagem feita no MEV da ponta inferior do substrato, ampliado 1.000 vezes. Antes da deposição das camadas de prata e permalloy.

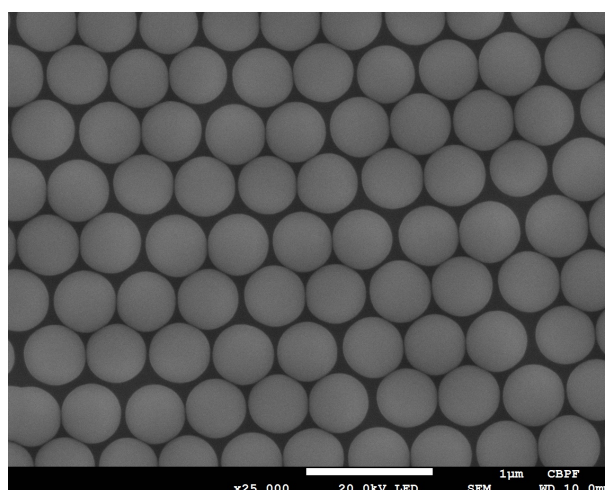


Figura 27 – Imagem feita no MEV da ponta inferior do substrato, ampliada 25.000 vezes antes da deposição das camadas de prata e permalloy.



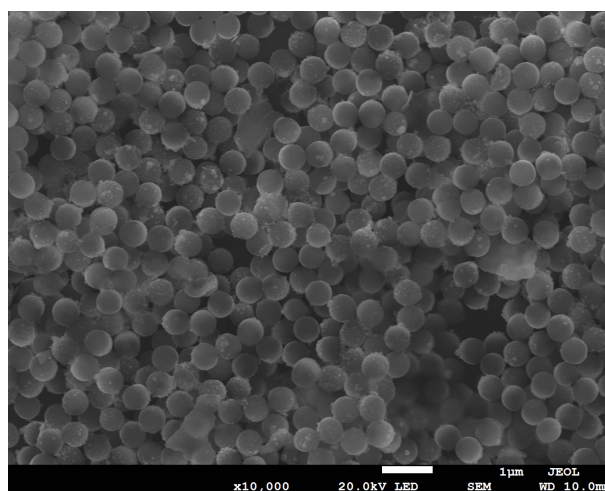


Figura 28 – Imagem feita no MEV das partículas Janus recobertas com as tricamadas com ampliação.

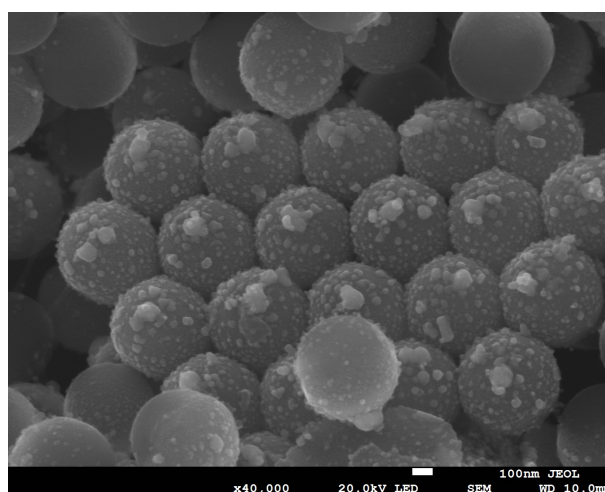


Figura 29 – Imagem feita no MEV das partículas Janus recobertas com as tricamadas com ampliação.

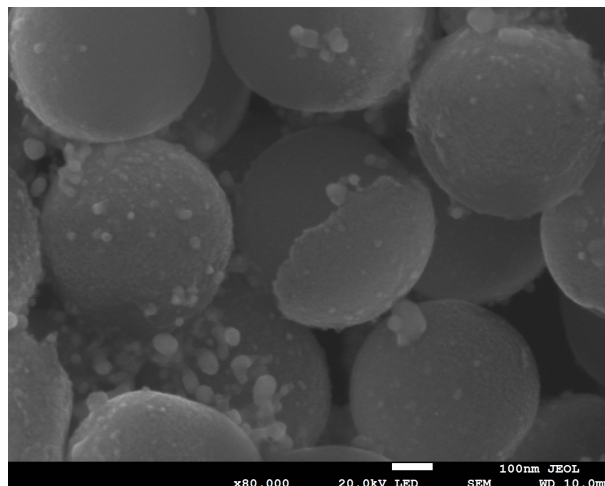


Figura 30 – Imagem feita no MEV com ampliação das partículas Janus, onde podemos ver claramente a tricamada Ag/NiFe/Ag depositada sobre a microesfera de sílica.

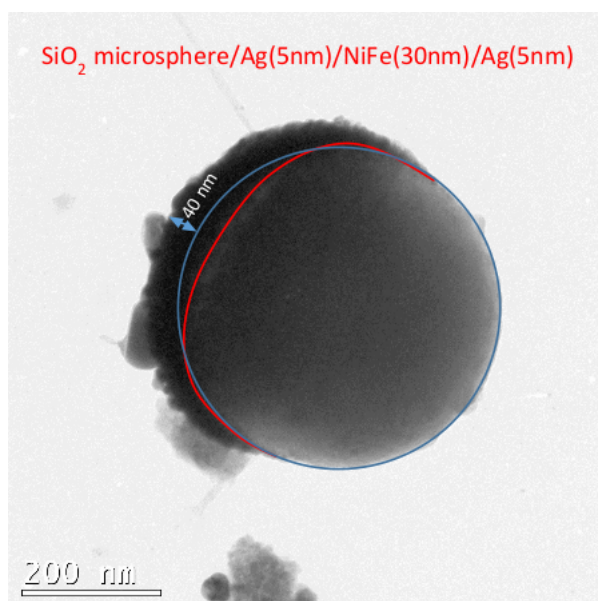


Figura 31 – Imagem da nanopartícula Janus, feita no microscópio eletrônico de transmissão (MET). Podemos ver o formato circular (em azul) da microesfera de sílica e o que se parece o "cabelo" da mesma, é na verdade, a calota da tricamada depositada.

### 3.3 Bactericida

De todas as quatro cepas de bactérias, *S. aureus* (cepas 29213 e MU50) e *E. coli* (cepas 25922 e DH5 $\alpha$ ) que usamos no experimento, as nanopartículas só se mostraram inibidoras de crescimento de uma delas: a *E. coli* DH5 $\alpha$ . Na figura 32 podemos observar o controle utilizado para essa cepa. Nele podemos ver o crescimento normal das bactérias ao

serem cultivadas nas mesmas condições que as placas que contêm as partículas Janus. A figura 33 e a figura 34 mostram o crescimento das bactérias na presença das gotas contendo as partículas Janus. Percebemos que a inibição de crescimento foi mais presente nas maiores concentrações de nanopartículas, podendo ser vista mais claramente na concentração de 512  $\mu\text{g/ml}$ .

Fizemos algumas imagens das bactérias no MEV da UFES de Maruípe, com o intuito de ver a extrusão das bactérias. As imagens, no entanto, não mostraram extrusão, como mostra a figura 35.

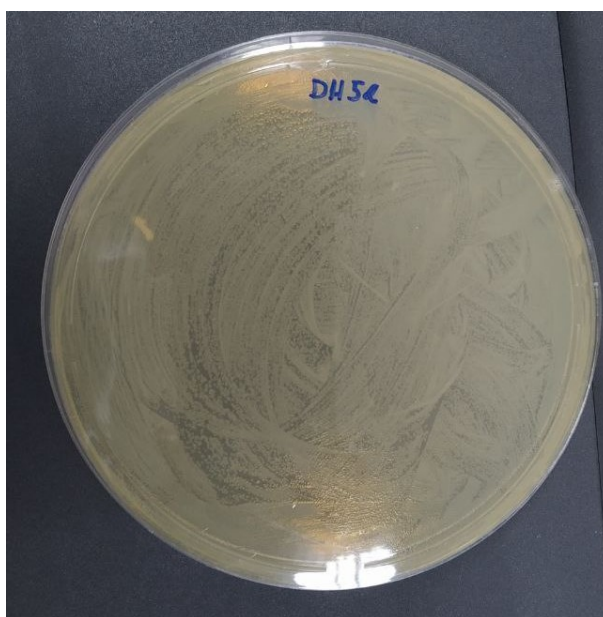


Figura 32 – Imagem que mostra o controle do experimento biológico. Nela podemos ver o crescimento normal das bactérias *E. coli* DH5 $\alpha$

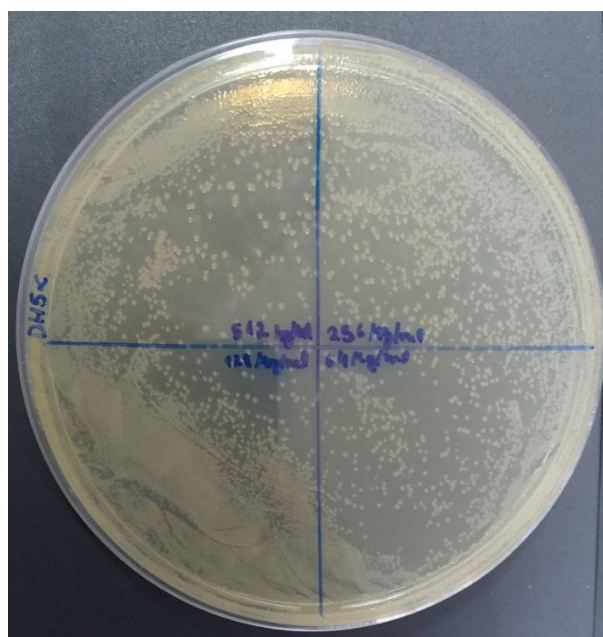


Figura 33 – Imagem que mostra a inibição do crescimento das bactérias *E. coli* DH5 $\alpha$  na presença das partículas Janus. As concentrações podem ser lidas em cada quadrante da placa. 1<sup>o</sup> quadrante: 512  $\mu\text{g/ml}$ ; 2<sup>o</sup> quadrante: 256  $\mu\text{g/ml}$ ; 3<sup>o</sup> quadrante: 128  $\mu\text{g/ml}$ ; 4<sup>o</sup> quadrante: 64  $\mu\text{g/ml}$ .

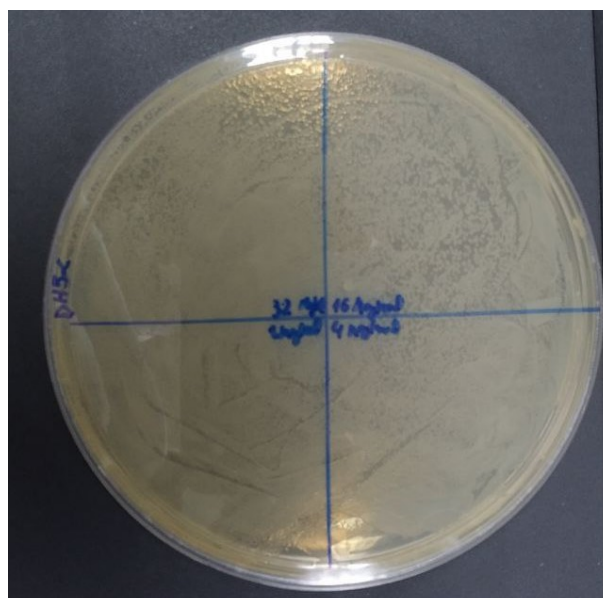


Figura 34 – Imagem que mostra a inibição do crescimento das bactérias *E. coli* DH5 $\alpha$  na presença das partículas Janus. As concentrações podem ser lidas em cada quadrante da placa. 1<sup>o</sup> quadrante: 32  $\mu\text{g/ml}$ ; 2<sup>o</sup> quadrante: 16  $\mu\text{g/ml}$ ; 3<sup>o</sup> quadrante: 8  $\mu\text{g/ml}$ ; 4<sup>o</sup> quadrante: 4  $\mu\text{g/ml}$ .

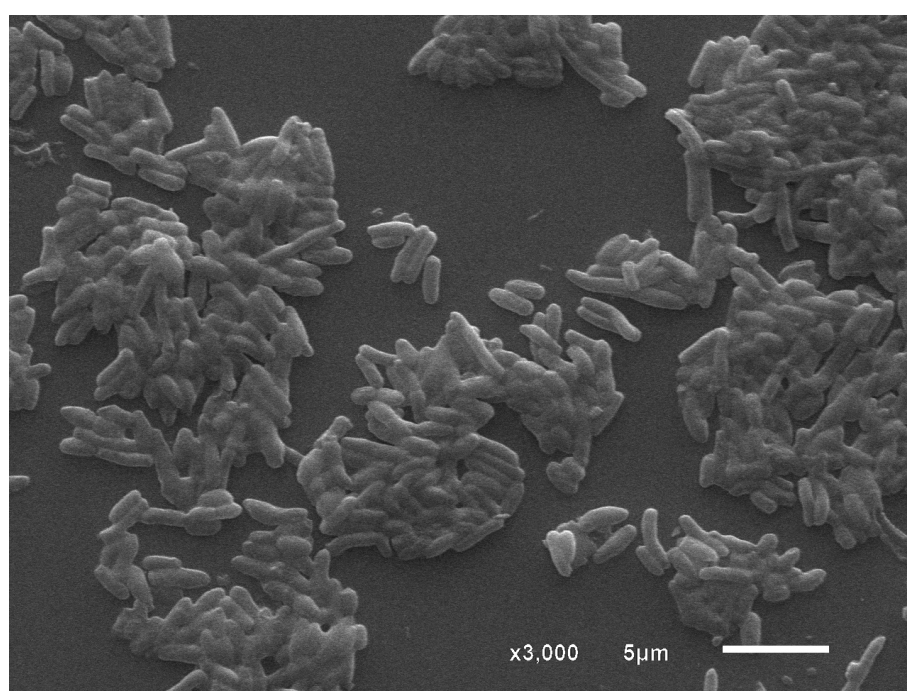


Figura 35 – Imagem feita no MEV da UFES de Maruípe que mostra a bactéria *E. coli* DH5α depois do contato com as nanopartículas.

## 4 Conclusão

Medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão comprovaram que partículas Janus  $\text{SiO}_2$  (face 1)/tricamada Ag (5 nm)/ $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (t nm)/Ag (5 nm) (face 2), onde  $t = 10, 20, 30$  e  $50$  nm, foram preparadas pela combinação das técnicas spin coating, magnetron sputtering e remoção por ultrassom das partículas de um substrato de Si(100). As partículas com 30 nm de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  apresentam um ciclo de histerese à temperatura ambiente com características de que uma estrutura de vórtices magnéticos se forma na ausência de um campo magnético externo. As medidas de hipertermia magnética fracassaram devido à precipitação das partículas no fundo do recipiente durante a medida, visto que a sílica ( $2,65 \text{ g/cm}^3$ ) possui uma densidade muito maior do que a da água ( $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ ). Os ensaios de cultura das bactérias com a adição das partículas Janus nas proporções 64 a  $512 \mu\text{g/ml}$  mostraram que a toxicidade da prata inibiu o crescimento da cepa DH5 $\alpha$  das bactérias E. coli, enquanto, o processo não foi eficaz para conter o crescimento das cepas E. coli 25922 e S. aureus 29213 e MU50.

Em um trabalho futuro, deseja-se continuar com este estudo, adicionando outras variáveis ao processo de esterilização das bactérias. Especificamente, pretende-se agregar uma substância esterilizante à superfície porosa da sílica e/ou aplicar um campo magnético alternado para agitar as partículas durante o experimento da cultura em solução de ágar-ágar.

## Referências

- ARNOLD, H.; ELMEN, G. Permalloy, a new magnetic material of very high permeability. Bell System Technical Journal, Wiley Online Library, v. 2, n. 3, p. 101–111, 1923. Citado na página 23.
- BOHLENS, S. et al. Current controlled random-access memory based on magnetic vortex handedness. Applied Physics Letters, v. 93, n. 14, p. 142508, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2998584>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 21.
- CAMLEY, R. E.; BARNAS, J. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. Physical review letters, APS, v. 63, n. 6, p. 664, 1989. Citado na página 23.
- CAMPANINI-SALINAS, J. et al. New quinone antibiotics against methicillin-resistant s. aureus. Antibiotics, v. 10, n. 6, 2021. ISSN 2079-6382. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-6382/10/6/614>>. Citado na página 13.
- COEY, J. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-511-68515-6, 978-0-521-81614-4. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=e33b426fce5c155198a1b9bd64732f1e>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 22.
- DESIGN, Q. The PPMS VersaLab. 2023. Acesso em 10 fevereiro 2023. Disponível em: <[https://www.qd-latam.com/\\_libs/dwns/1296.pdf](https://www.qd-latam.com/_libs/dwns/1296.pdf)>. Citado na página 30.
- DESIGN, Q. Vibrating Sample Magnetometer (VSM). 2023. Acesso em 10 fevereiro 2023. Disponível em: <[https://www.qd-latam.com/\\_libs/dwns/1294.pdf](https://www.qd-latam.com/_libs/dwns/1294.pdf)>. Citado na página 30.
- DIAS, C.; GARCIA, F.; PIROTA, K. Tese de doutorado. Estudo de vórtice magnético em nanopartículas para aplicações em hipertermia magnética. UNICAMP, 2014. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/20.500.12733/1622891>>. Citado na página 13.
- FERDOUS, Z.; NEMMAR, A. Health impact of silver nanoparticles: a review of the biodistribution and toxicity following various routes of exposure. International journal of molecular sciences, MDPI, v. 21, n. 7, p. 2375, 2020. Citado na página 13.
- GUIMARÃES, A. Principles of Nanomagnetism. Springer Berlin Heidelberg, 2009. (NanoScience and Technology). ISBN 9783642014826. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qhUpYKK5DcEC>>. Citado 6 vezes nas páginas 8, 15, 18, 19, 20 e 21.
- HURD, C. Varieties of magnetic order in solids. Contemporary Physics, Taylor & Francis, v. 23, n. 5, p. 469–493, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- JALIL, W.; GARCIA, F. Dissertação de mestrado. Sistemas modelo para aplicações biomédicas. CBPF, 2018. Disponível em: <<http://cbpfindex.cbpf.br/index.php?module=main&moduleFile=pubDetails&pubId=13543&typeId=10>>. Citado na página 26.

- KAPUSTIN, G. et al. A sensitive 10 t pulsed magnetometer. Review of scientific instruments, American Institute of Physics, v. 74, n. 1, p. 147–149, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 17.
- KORANI, M. et al. Effects of silver nanoparticles on human health. European Journal of Nanomedicine, De Gruyter, v. 7, n. 1, p. 51–62, 2015. Citado na página 13.
- LACHEISSERIE, E. d. T. D.; PEUZIN, J. Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, v. 136, n. 1-2, p. 189–196, 1994. Citado na página 23.
- LE, T. C. et al. Janus particles: recent advances in the biomedical applications. International journal of nanomedicine, Dove Press, v. 14, p. 6749, 2019. Citado na página 12.
- LEE, I.-G. et al. Structural and functional analysis of the d-alanyl carrier protein ligase DltA from *Staphylococcus aureus* Mu50. Acta Crystallographica Section D, v. 78, n. 4, p. 424–434, Apr 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S2059798322000547>>. Citado na página 13.
- LIAO, C.; LI, Y.; TJONG, S. C. Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. International Journal of Molecular Sciences, v. 20, n. 2, 2019. ISSN 1422-0067. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1422-0067/20/2/449>>. Citado na página 12.
- LOTITO, V.; ZAMBELLI, T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. Advances in colloid and interface science, Elsevier, v. 246, p. 217–274, 2017. Citado na página 25.
- MCKEEHAN, L. The crystal structure of iron-nickel alloys. Physical Review, APS, v. 21, n. 4, p. 402, 1923. Citado na página 23.
- MENOUER, S. et al. First principles calculations of the structural, electronic, magnetic, and thermodynamic properties of the nd2mgge2 and gd2mgge2 intermetallic compounds. Scientific Reports, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 10870, 2021. Citado na página 15.
- MICROBIOLOGICS. Escherichia coli derived from ATCC® 25922™\*. 2023. Acesso em 9 fevereiro 2023. Disponível em: <<https://www.microbiologics.com/0335-CRM>>. Citado na página 14.
- MICROBIOLOGICS. Staphylococcus aureus subsp. aureus derived from ATCC® 29213™\*. 2023. Acesso em 9 fevereiro 2023. Disponível em: <<https://www.microbiologics.com/0365P>>. Citado na página 14.
- MICROBIOLOGICS. Staphylococcus aureus subsp. aureus derived from ATCC® 700699™\*. 2023. Acesso em 9 fevereiro 2023. Disponível em: <<https://www.microbiologics.com/0158P>>. Citado na página 14.
- MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, v. 16, n. 10, p. 2346, aug 2005. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>>. Citado na página 12.



MUNAKATA, M. et al. Thickness effect on 1 ghz permeability of (cofeb)-(sio/sub 2/) films with high electrical resistivity. IEEE transactions on magnetics, IEEE, v. 37, n. 4, p. 2258–2260, 2001. Citado na página 23.

NAHRWOLD, G. et al. Structural, magnetic, and transport properties of permalloy for spintronic experiments. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, v. 108, n. 1, p. 013907, 2010. Citado na página 23.

OHNUMA, S. et al. High-frequency magnetic properties in metal–nonmetal granular films. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, v. 79, n. 8, p. 5130–5135, 1996. Citado na página 23.

SCALLAN, E. et al. Foodborne illness acquired in the united states—major pathogens. Emerg Infect Dis, v. 17, n. 1, p. 7–15, 2011. Citado na página 13.

SHINJO, T. et al. Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy. science, American Association for the Advancement of Science, v. 289, n. 5481, p. 930–932, 2000. Citado na página 13.

SILVESTRY-RODRIGUEZ, N. et al. Silver as a disinfectant. Reviews of environmental contamination and toxicology, Springer, p. 23–45, 2007. Citado na página 12.

SONG, Y. et al. Determination of single nucleotide variants in Escherichia coli DH5 by using short-read sequencing. FEMS Microbiology Letters, v. 362, n. 11, 05 2015. ISSN 0378-1097. Fnv073. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/femsle/fnv073>>. Citado na página 14.

SONG, Y. J. et al. Anti-biofilm activity of grapefruit seed extract against staphylococcus aureus and escherichia coli. Korean Society for Microbiology and Biotechnology, 2019. Citado na página 13.

STOBIECKI, T. et al. Structure and oscillatory coupling in nife/ag multilayers with low coercivity. Journal of magnetism and magnetic materials, Elsevier, v. 215, p. 570–572, 2000. Citado na página 24.

STÖHR, J. X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Elsevier, v. 75, p. 253–272, 1995. Citado na página 15.

TORO, M. C. G.; SCHLEGEL, J. P.; GIRALDO, C. H. Radioactive bimetallic gold–silver nanoparticles production in a research nuclear reactor. ChemistrySelect, Wiley Online Library, v. 3, n. 31, p. 8936–8941, 2018. Citado na página 23.

TOSCANO, D. et al. Magnetic vortex formation and gyrotropic mode in nanodisks. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, v. 109, n. 1, p. 014301, 2011. Citado na página 23.

WANG, F. et al. Antimicrobial cationic acrylate-based hybrid coatings against microorganism contamination. Progress in Organic Coatings, v. 142, p. 105576, 2020. ISSN 0300-9440. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019317412>>. Citado na página 12.

XU, M. et al. Synthesis and comparative biological properties of ag-peg nanoparticles with tunable morphologies from janus to multi-core shell structure. *Materials*, MDPI, v. 11, n. 10, p. 1787, 2018. Citado na página 34.

ZHANG, M. et al. Effects of citronellal on growth and enterotoxins production in staphylococcus aureus atcc 29213. *Toxicon*, v. 213, p. 92–98, 2022. ISSN 0041-0101. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041010122001180>>. Citado na página 13.