

# Raios X de Nanomateriais

"A difração de raios (XRD), o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e a absorção de raios X (XAS) são métodos não destrutivos de análise da estrutura dos mais diferentes sistemas. A escolha da técnica experimental depende das características do sistema a ser investigado, o que inclui sólidos e líquidos, orgânicos e inorgânicos, ordenados ou desordenados. Nesta palestra serão apresentados os fundamentos destes métodos experimentais e exemplos de suas aplicações."

**Profa. Márcia C.A. Fantini**  
*mfantini@if.usp.br*

**Laboratório de Cristalografia**  
**Edifício Basílio Jafet, sala 119**

**Departamento de Física Aplicada**  
**IF-USP**

# A descoberta dos raios X e o nascimento da Cristalografia



Dr. Roentgen descobriu um "novo tipo de raio" na tarde de 8 de Novembro de 1895.

Após essa descoberta, ele se isolou em seu laboratório e começou uma série de investigações para determinar as propriedades e características desses raios. Os resultados desses experimentos foram submetidos à publicação em fins de Novembro.

A propriedade mais intrigante desse novo tipo de raio era a sua habilidade em penetrar um grande número de materiais.

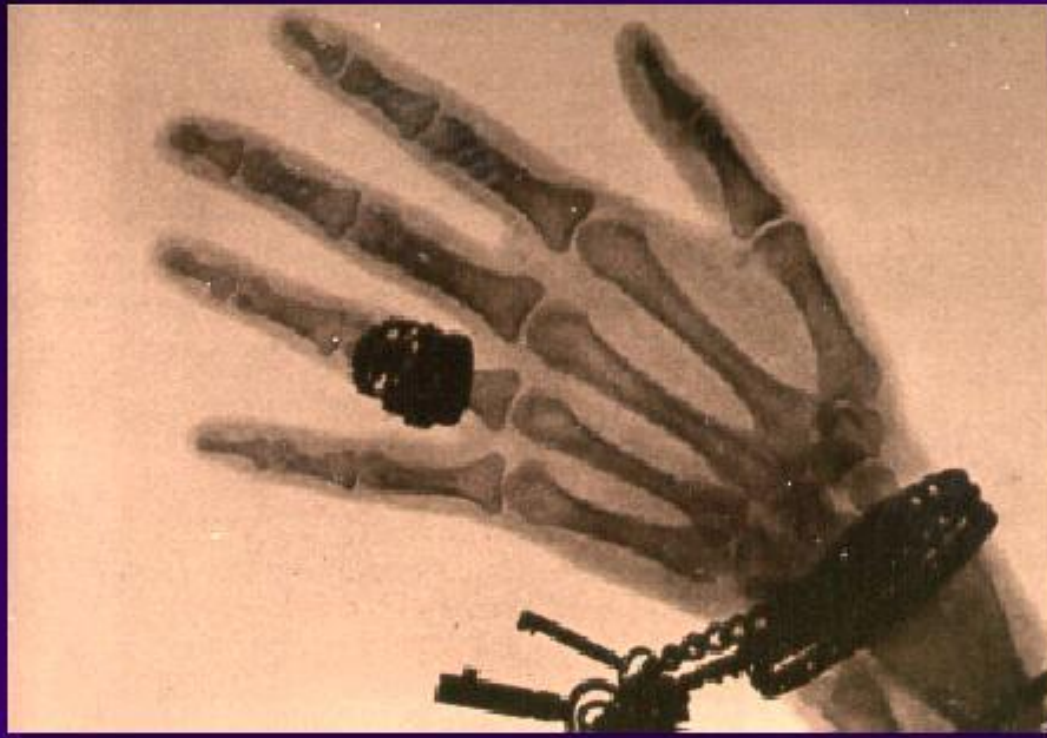
Roentgen demonstrou também o efeito da espessura na transparência dos materiais ao novo tipo de raio.

Talvez a experiência de maior impacto foi a demonstração que esses raios podiam fazer imagens dos ossos dentro do corpo.

# A mão da Sra. Roentgen

The Hand of Mrs. Wilhelm Conrad  
Roentgen, 1896

---



u **Roentgen made the first X-ray images.**

# A história dos raios X

## Primeiro Prêmio Nobel de Física 1901

Roentgen, Wilhelm Conrad, Germany, (1845-1923),  
Munich University,

"em reconhecimento por seus extraordinários serviços na descoberta dos raios X, também chamados Raios Roentgen"

## 1914

von Laue, Max Theodor Felix, Germany, (1879-1960),  
Frankfurt-on-the Main University,

"pela sua descoberta da difração de raios X por cristais"

## 1915

Bragg, William Henry, Sir, Great Britain, (1862-1942),  
London University, e seu filho,

Bragg, William Lawrence, Sir, Great Britain, (1890-1971),  
Victoria University, Manchester,

"pelos seus serviços na análise da estrutura cristalina usando raios X"

## 1918 :

Barkla, Charles Glover, Great Britain, (1877-1944),  
Edinburgh University,

"pela sua descoberta da radiação Roentgen característica dos elementos"

.....

## 2009

Yonath, Ada E. , Israel (1939-), Nobel de Química de 2009.

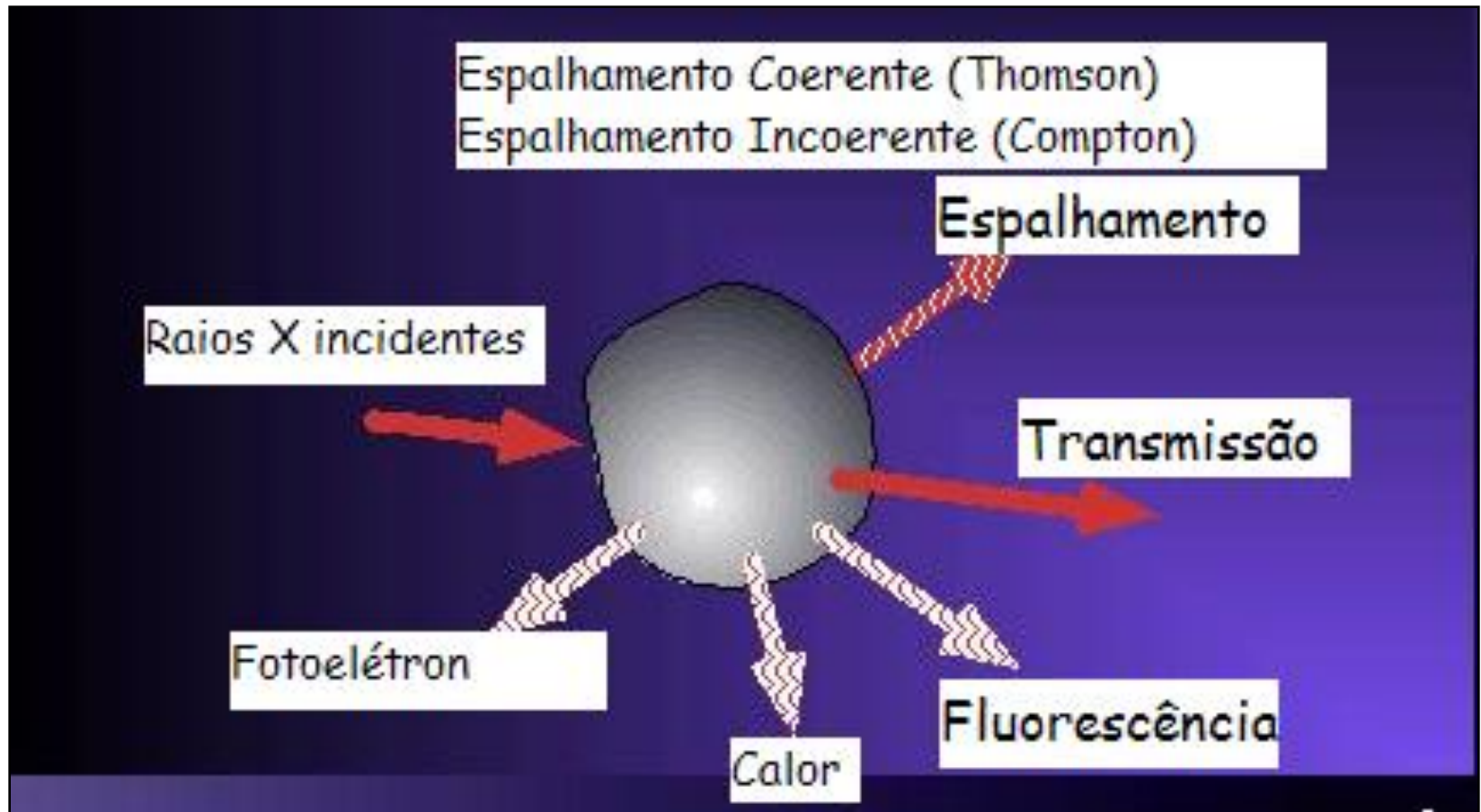
"pela estrutura do ribossomo, que traduz o DNA em proteínas"

## 2011

Shechtman, Dan, Israel (1941-) Nobel de Química de 2011

"pela descoberta dos quasi-cristais"

# Interação raios X com a matéria

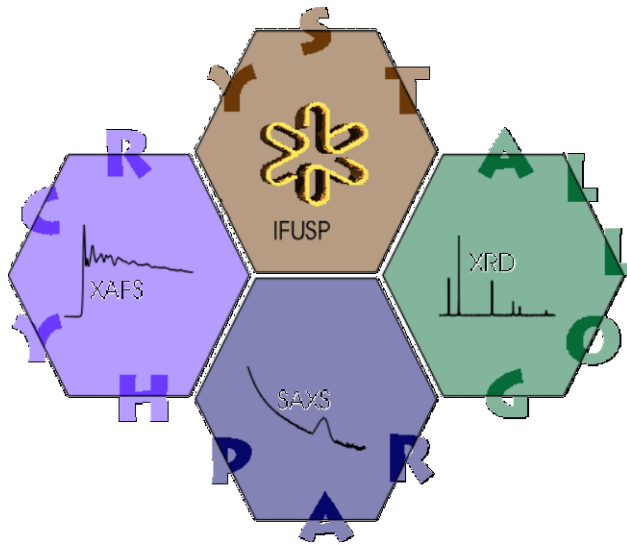


# Nanociência e Nanotecnologia

"Detailed knowledge of the atomic-scale structure is needed to understand and predict properties of materials"

*Materials Today (fevereiro de 2009)*

***Raios X são nano!***

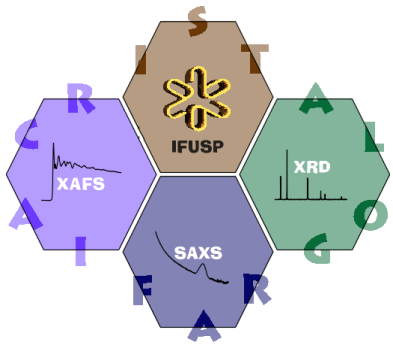


# Técnicas de raios X aplicadas à análise da estrutura da matéria

Aplicações com Radiação Síncrotron  
(XANES e EXAFS = XAFS)

Espalhamento de raios X a baixo ângulo  
(SAXS)

Difração de raios X  
(XRD)



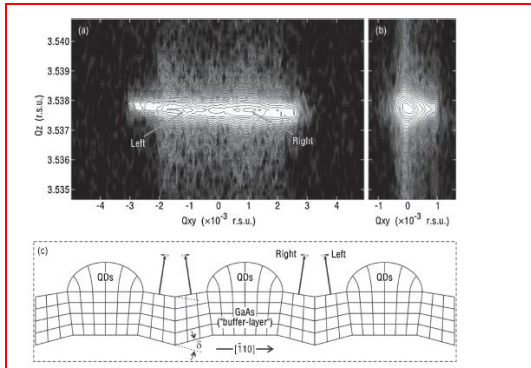
# Laboratório de Cristalografia

- *Márcia C.A. Fantini (coordenadora)*
- *Rosangela Itri*
- *Sérgio L. Morelhão*
- *Giancarlo E.S. Brito*
- *Fernando A. Garcia*
- *José Luiz de Souza Lopes*
- *Aldo F. Craievich (aposentado)*
- *Lia Queiroz do Amaral (aposentada)*

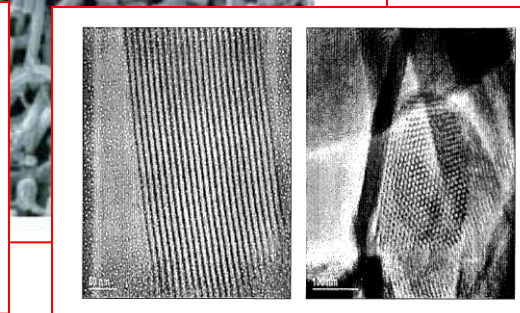
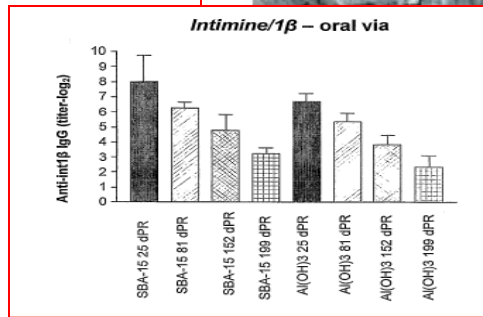


# Alguns tópicos de pesquisa

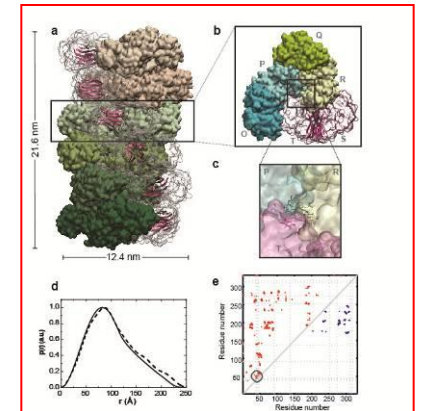
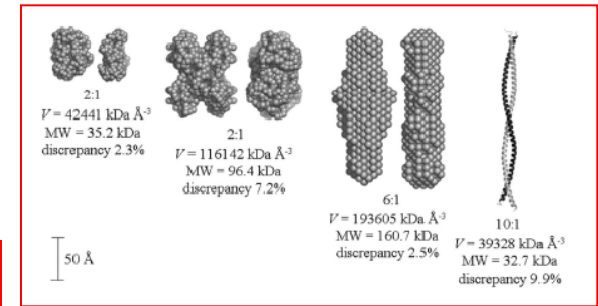
## Pontos quânticos semicondutores



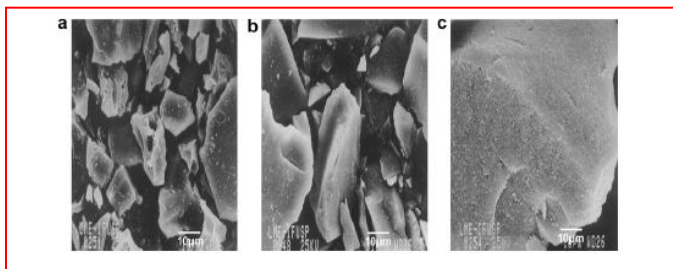
## Sílica Mesoporosa Ordenada: produção de vacinas orais



## Configuração de proteínas



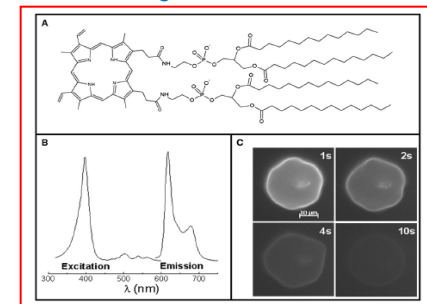
## Materiais luminescentes



## Materiais funcionais com elétrons correlacionados

### Dicroísmo e fluorescência de sistemas biológicos

## Foto-oxidação de membranas



# Produção de raios X

## Tubos

- Convencional

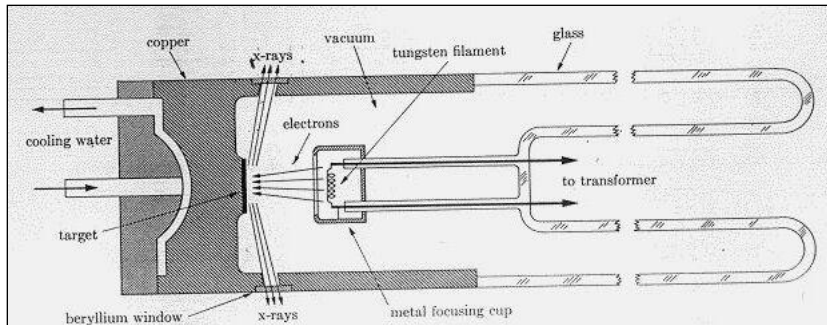


Fig. 1-15 Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

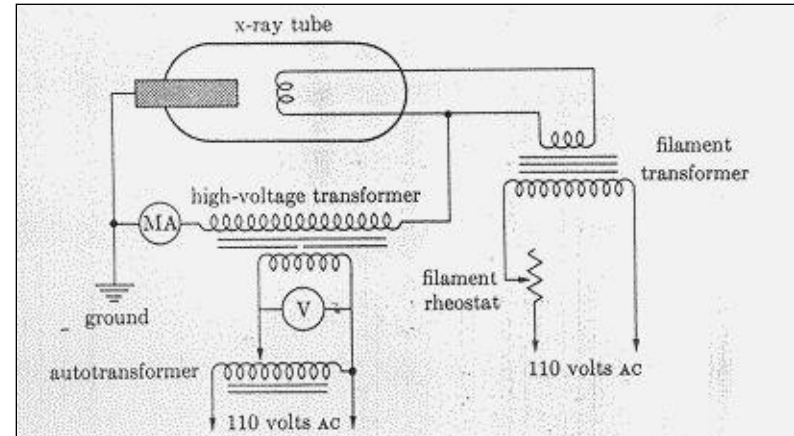


Fig. 1-16 Wiring diagram for self-rectifying filament tube.

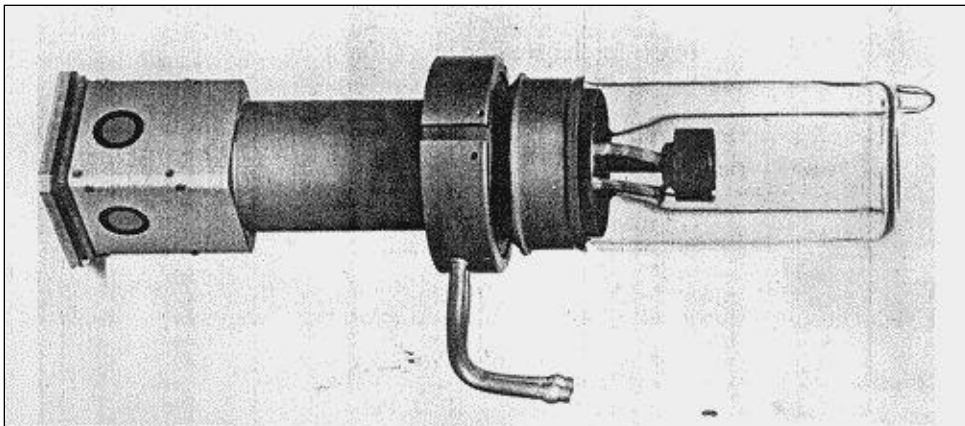


Fig. 1-14 Sealed-off filament x-ray tube. Cooling-water tubes at center connect with internal ducts leading to anode at left end. Three windows: two for projecting square focal spots and one for projecting a line focal spot. Focal spots of three sizes are available with this tube (Type A-5):  $1.2 \times 12.5$  mm,  $0.75 \times 12.5$  mm, and  $0.45 \times 12.5$  mm. (Courtesy of Machlett Laboratories, Inc.)

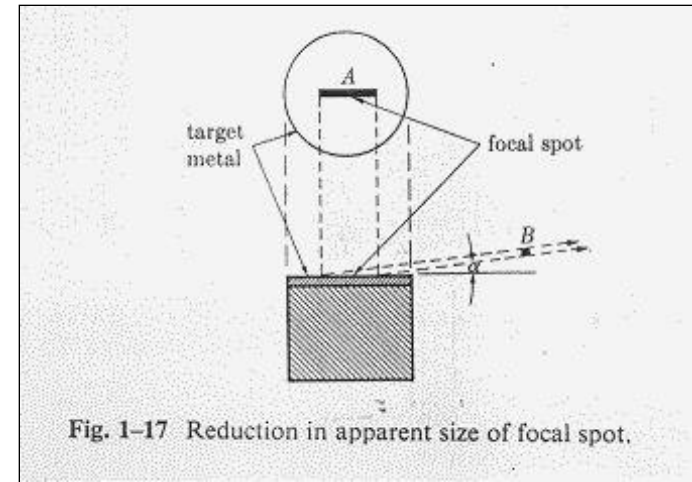


Fig. 1-17 Reduction in apparent size of focal spot.

B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", 1956.

# Ânodo rotatório

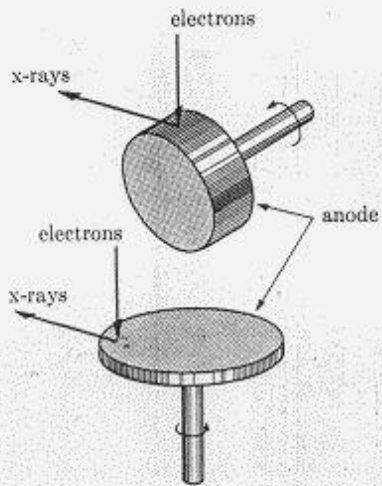
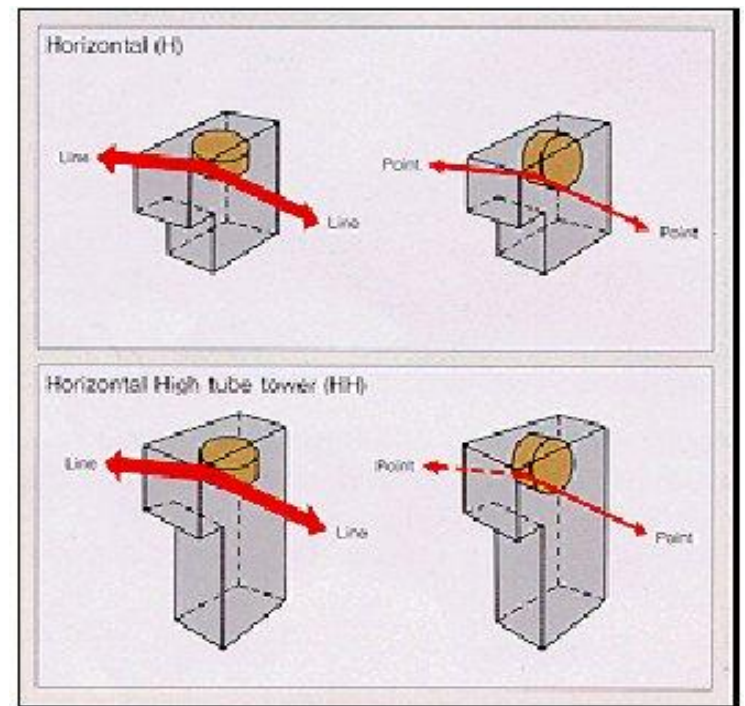
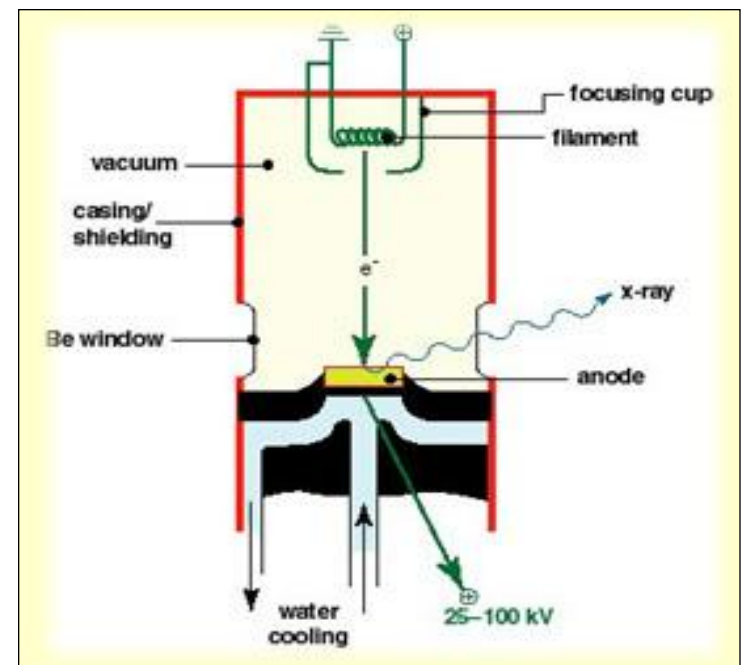
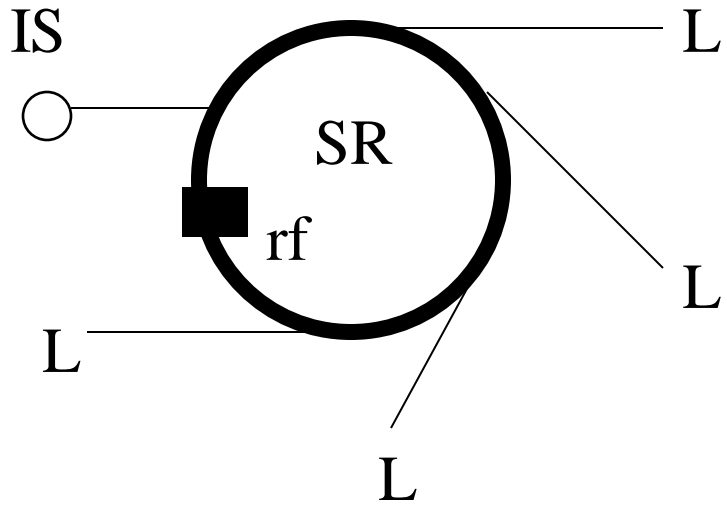


Fig. 1-18 Schematic drawings of two types of rotating anode for high-power x-ray tubes.



B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", 1956.

# Como gerar radiação síncrotron?

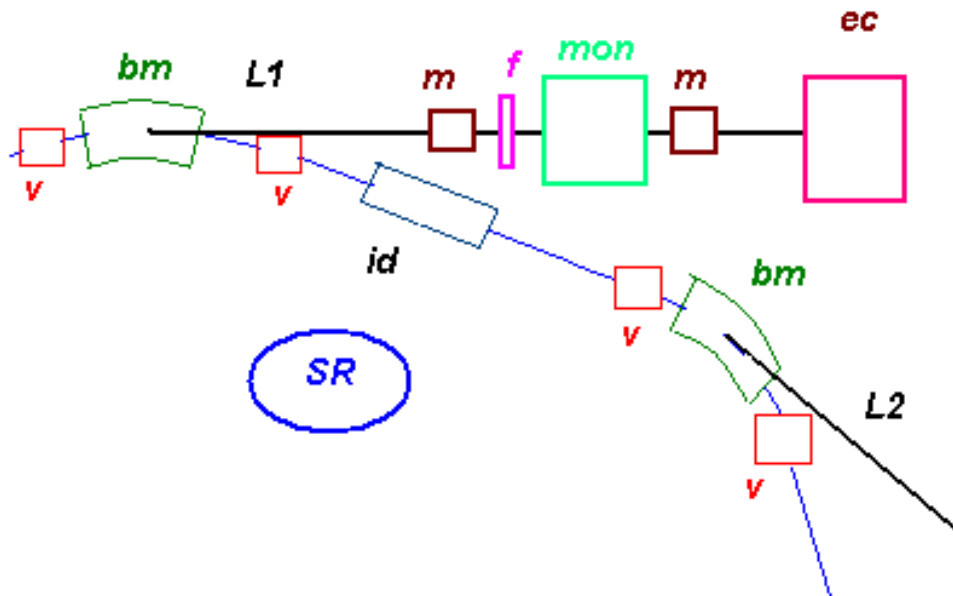


L (beam line) = line

IS = injection system (linac + booster)

SR = storage ring

rf = radio frequency



L1, L2 = line

m = magnetic quadrupole

bm = bending magnet

id = insertion device

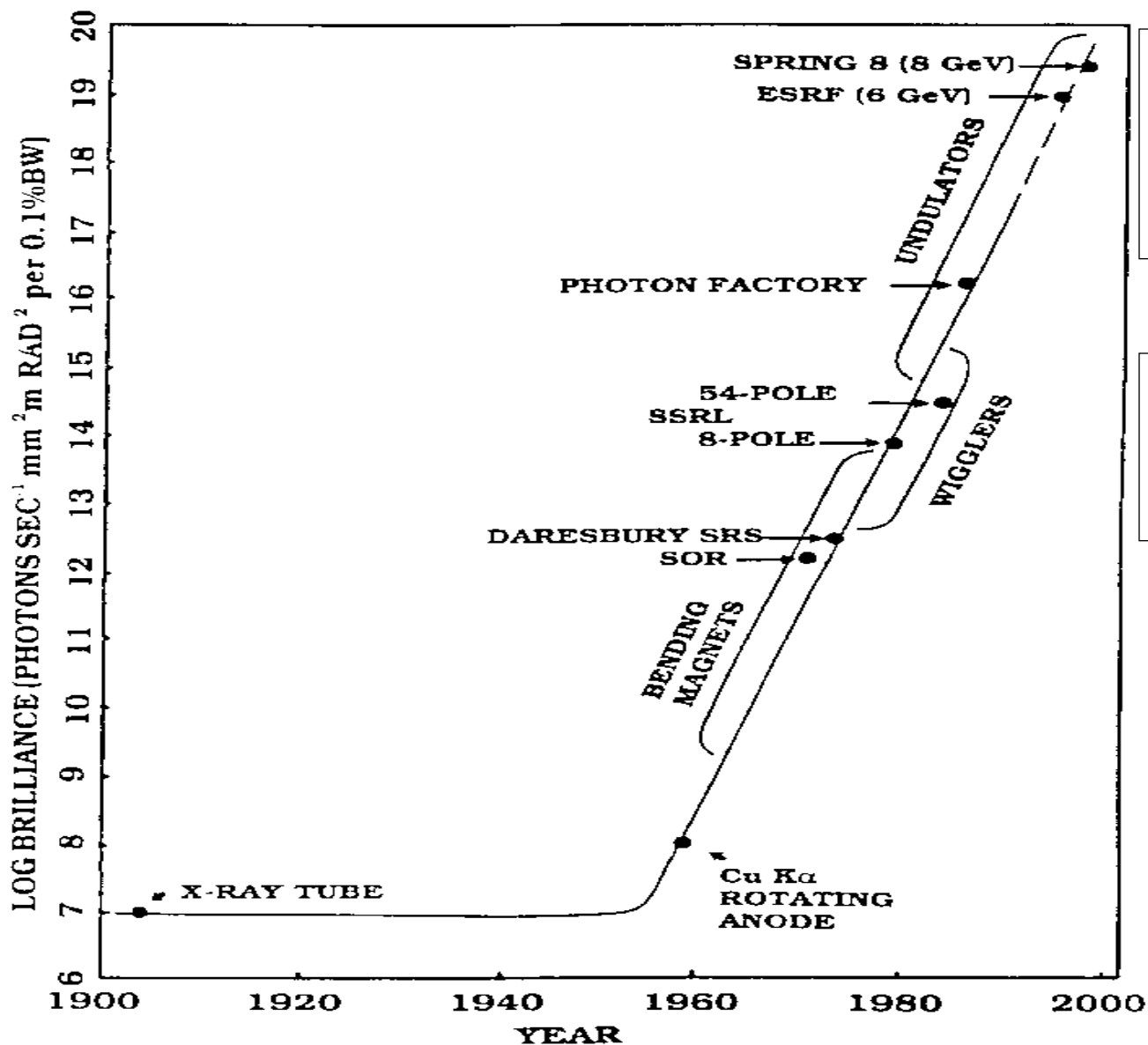
v = valve

m = mirror

f = filter

mon = monochromator

ec = experimental chamber



Daresbury-Inglaterra  
 Photon Factory & Spring 8 - Japão  
 SSRL-Stanford Synchrotron Radiation Lab.  
 ESRF-European Synchrotron Radiation Facility

Primeiros experimentos: 1940

Primeira fonte dedicada à luz síncrotron: 1970

Síncrotrons no mundo: mais de 50

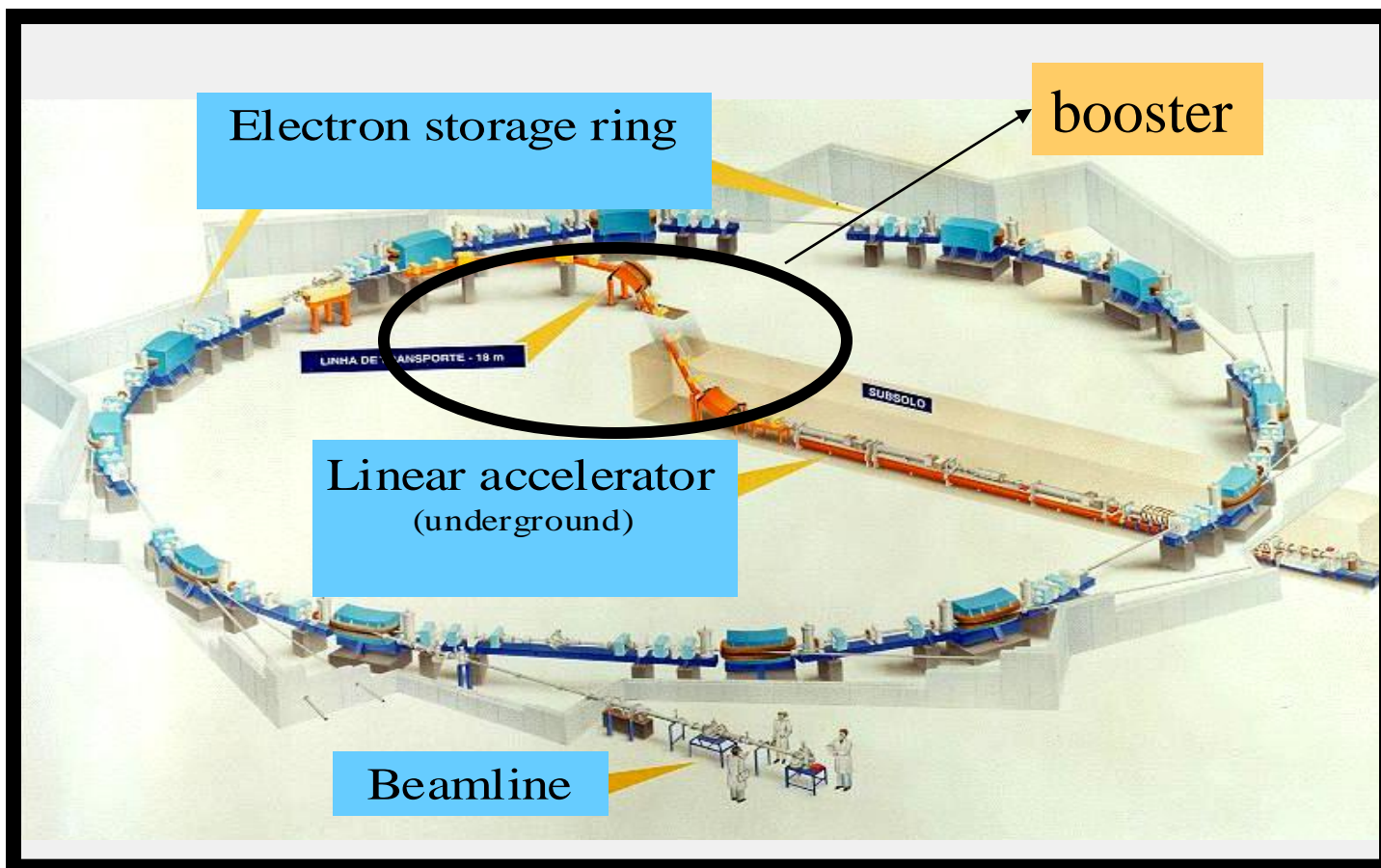
*The historical development of available X-ray flux*

# Síncrotrons no mundo



[https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_synchrotron\\_radiation\\_facilities](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_synchrotron_radiation_facilities)

# LNLS (www.lnls.br)



**Energia:** 1.37 GeV  
**Corrente:** 175 mA  
**Tempo de vida:** 15 hs  
**Diâmetro :** ~ 30m

XAS (3) and SXS (1)  
XRD (3) e Cristalografia de proteína (2)  
SAXS (2)  
Espectroscopia molecular (2)  
Fluorescência de raios X (1)  
Microlitografia (1)



1997  
Ano 1



**Sirius: New Brazilian Synchrotron  
Light Source**



2017

<http://lnls.cnpem.br/>



09/03/18



1987

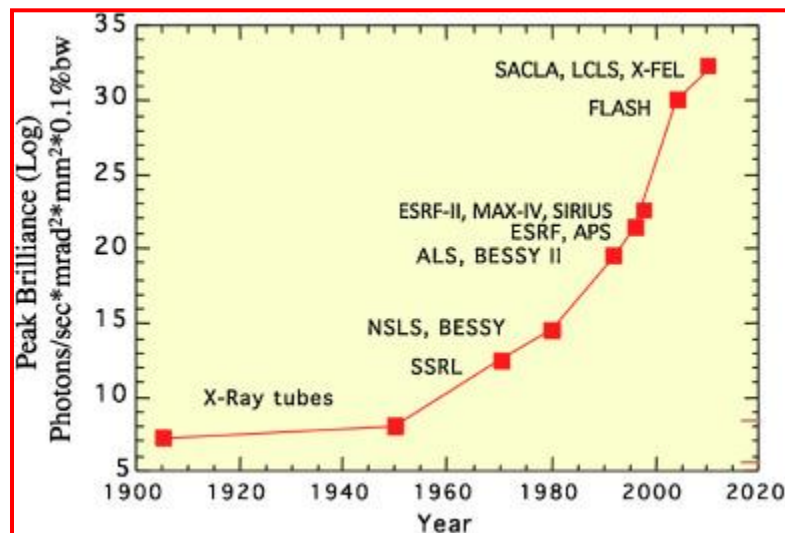
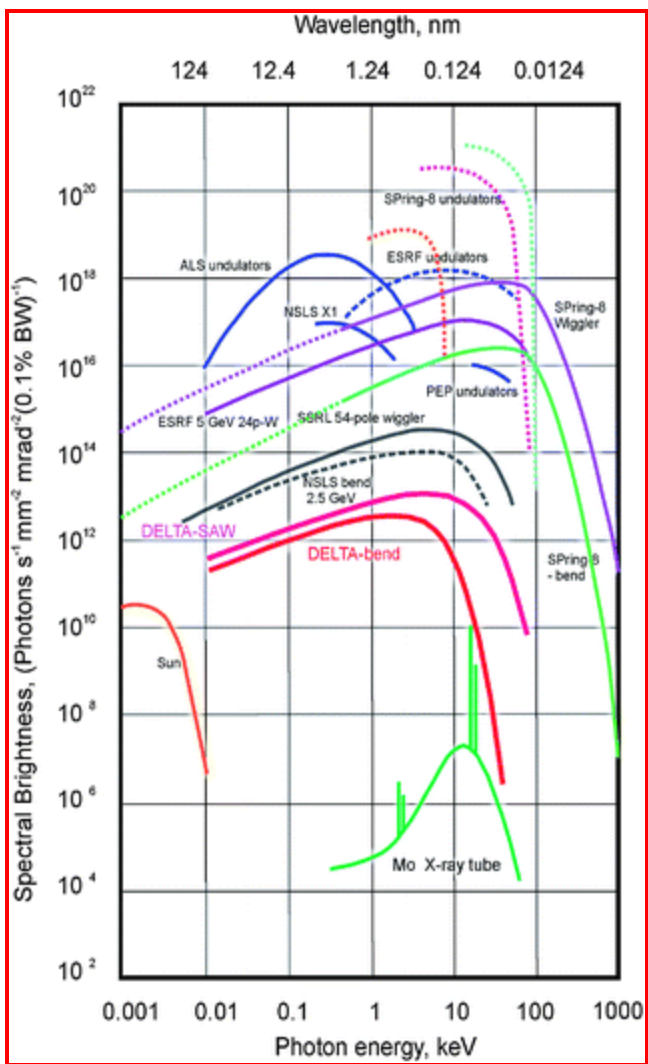


2019

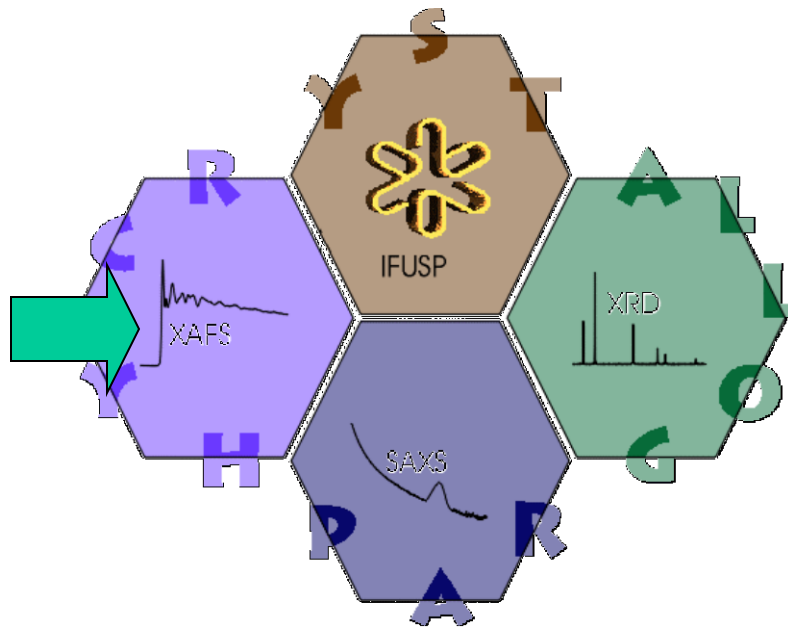


2020





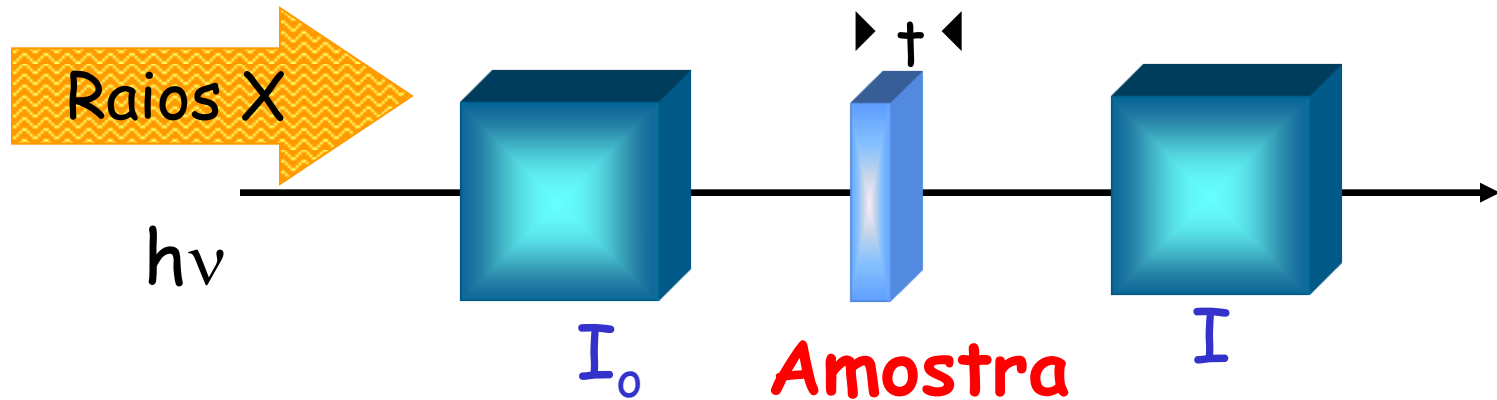
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena  
 Volume 200, April 2015, Pages 31-39  
 Synchrotron radiation: A continuing revolution in X-ray  
 science—Diffraction limited storage rings and beyond



## *Espectroscopia de absorção de raios X*

*XAS: X-ray Absorption Spectroscopy*  
*XAFS: X-ray Absorption Fine-Structure*

# Medida de absorção (transmissão)



$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

$$\mu t = \ln(I_0/I)$$

Medidas de  $\mu$  (E) como função de  $\lambda$

$$E = hc/\lambda$$

## O que é XAFS?

X-ray Absorption Fine-Structure (XAFS) é a modulação do coeficiente de absorção para raios X em energias próximas e acima de uma borda de absorção de raios X. XAFS também é chamada de X-ray

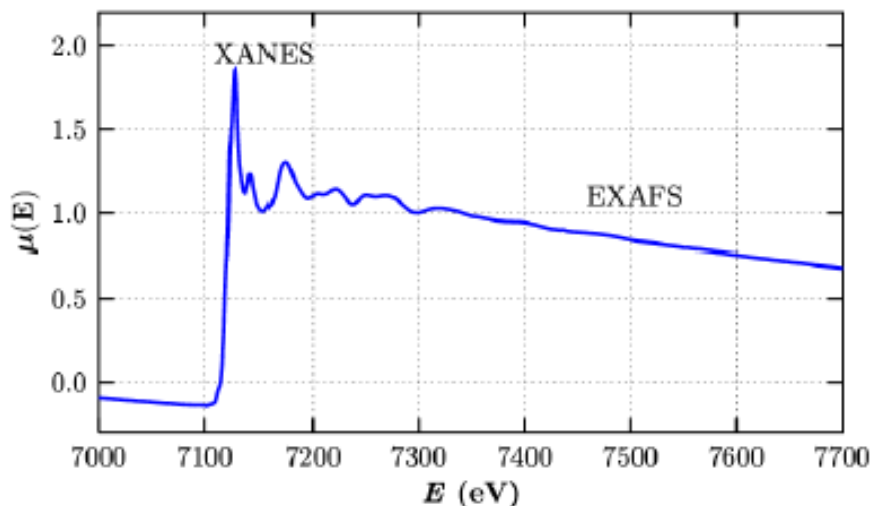
Absorption Spectroscopy (XAS) e é dividida em 2 regimes:

**XANES** X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy

**EXAFS** Extended X-ray Absorption Fine-Structure,

que contêm informação um pouco diferente sobre a coordenação local de um elemento e seu estado químico.

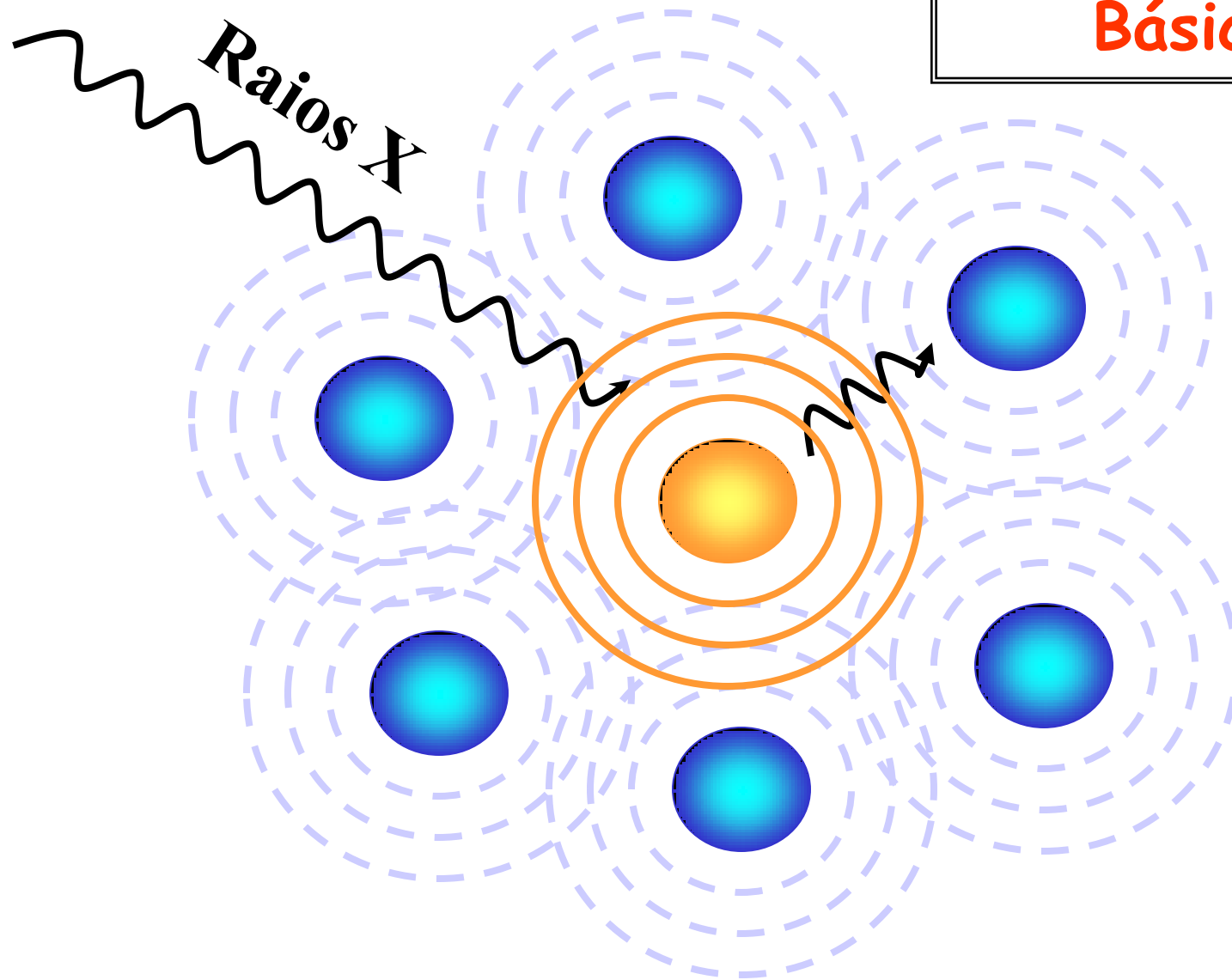
Borda K do Fe, XAFS de FeO:

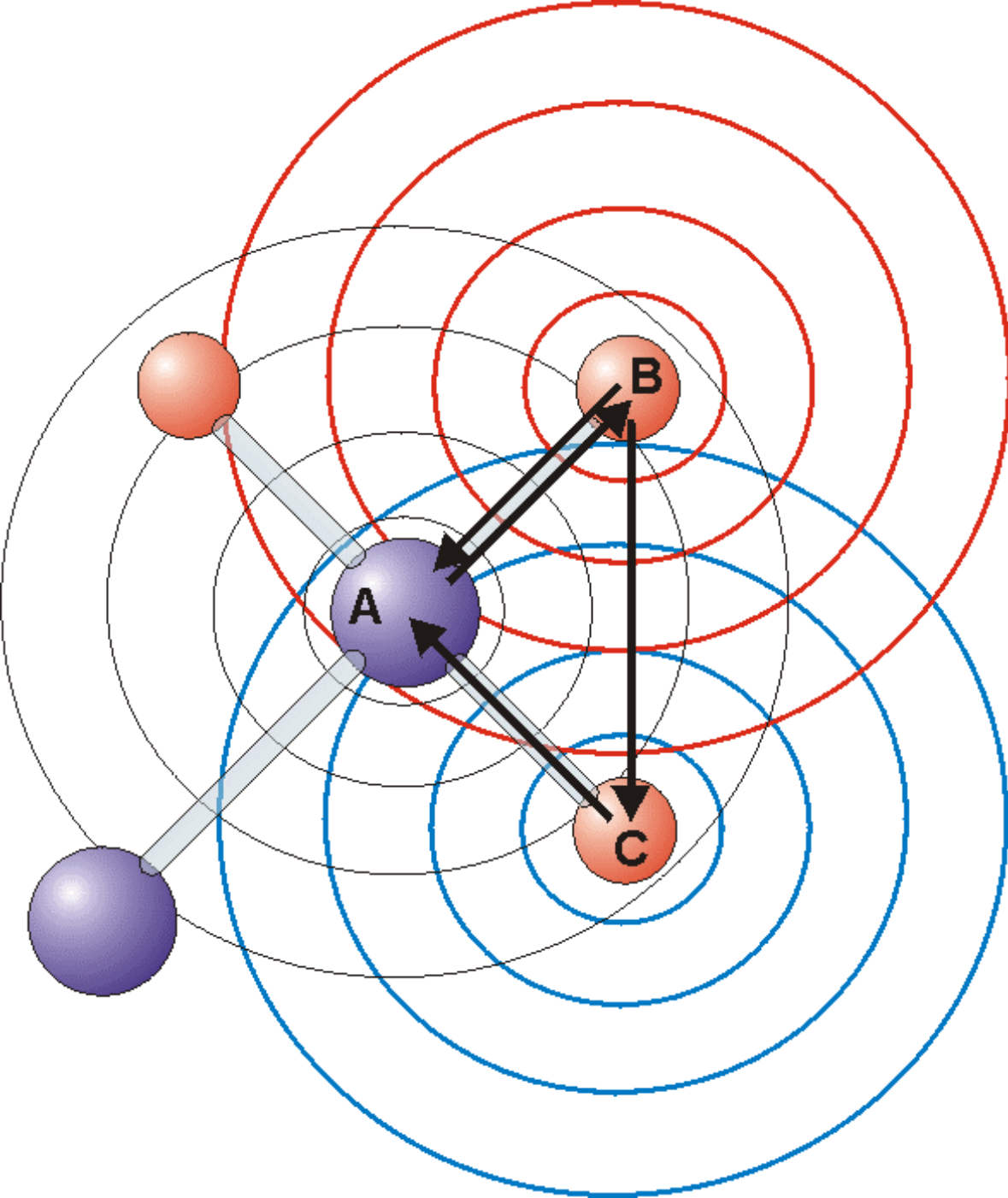


### *Características XAFS:*

- coordenação atômica local
- estado químico e oxidação
- aplica-se a qualquer elemento
- funciona a baixas concentrações

# Fenômeno Básico



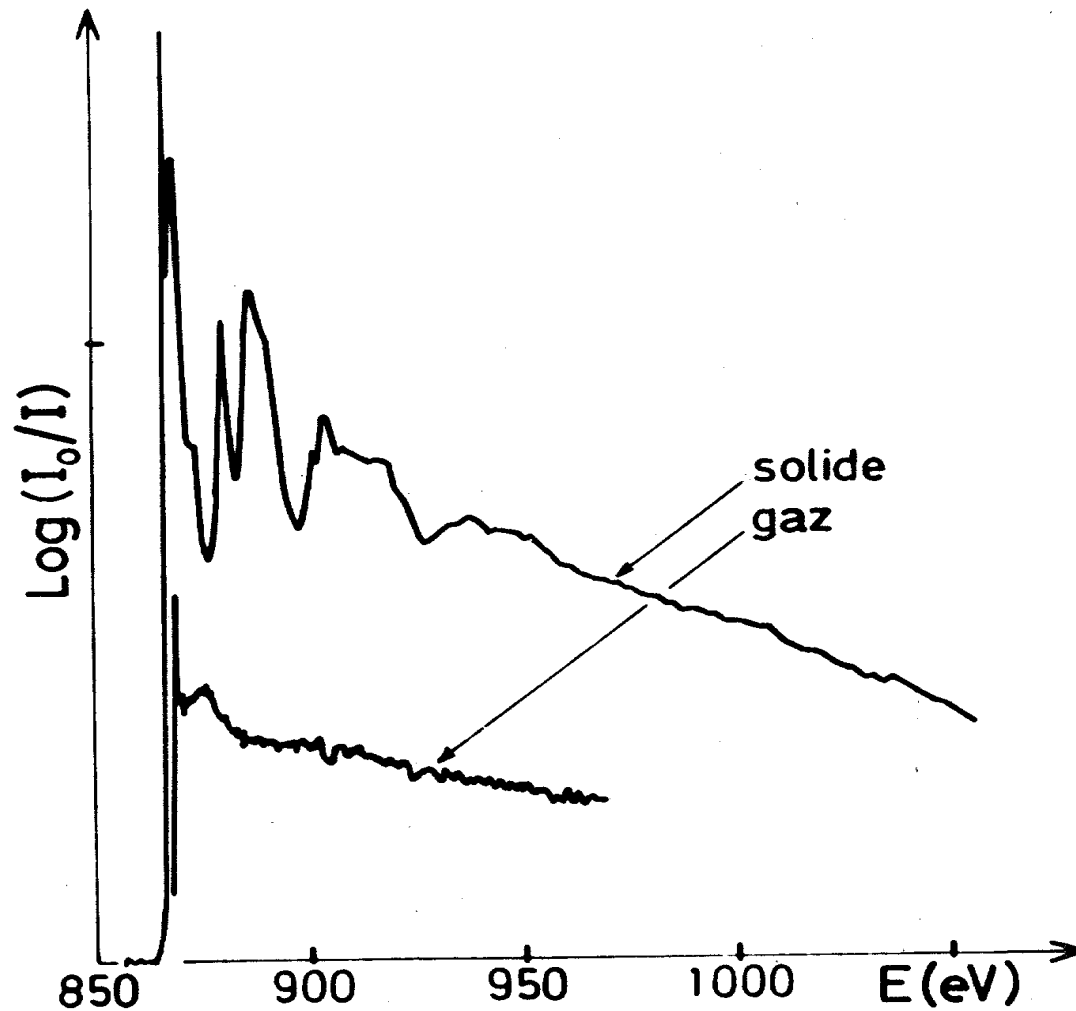


Espalhamento da  
função de onda  
gerada em A pelos  
vizinhos B e C.





## Efeito causado pelos átomos vizinhos:

Espectro de absorção do Ne (borda K) como gás e sólido



# Princípio básico

- Descrição teórica do fenômeno de absorção requer o uso da Mecânica Quântica  fótons de ultra-violeta e de raios X promovem *transições ópticas* dos elétrons de um estado fundamental para um estado excitado.
- $h\nu = E_f - E_i$  (energia absorvida do fóton)  as transições ópticas envolvem o elétron e o princípio da exclusão de Pauli requer que o estado final esteja desocupado antes da transição ocorrer.
- Probabilidade de uma transição óptica :  $P_{if} \propto |\langle \psi_i | r_A | \psi_f \rangle|^2$ , onde as funções de onda de Schrödinger estão definidas e  $r_A$  é a projeção do vetor posição do elétron na direção do vetor polarização do fóton.  
( $P_{if} = 0$  implica em transições proibidas: *regras de seleção*)
- A contribuição de cada transição óptica ao coeficiente de absorção total é proporcional à probabilidade correspondente.
- O estudo de  $\mu(h\nu)$  dá informação sobre os estados inicial e final, o que é possível com o uso da radiação síncrotron.

# Regra de ouro de Fermi

*Aproximação de dipolo: o comprimento de onda dos fótons é muito maior que a largura do estado inicial.*

$$\mu \approx |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu)$$

$\mu$  = Coeficiente de absorção (MODULADO)

$|i\rangle$  e  $|f\rangle$  estados eletrônicos relacionados às energias  $E_i$  e  $E_f$

$H$  = Hamiltoniana que descreve a interação entre o fóton e o átomo absorvedor ( $H = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$  na aproximação de dipolo)

$\vec{\varepsilon}$  - vetor polarização do campo elétrico

$\vec{r}$  - vetor posição

# A equação EXAFS

Para modelar EXAFS, usa-se a *Equação EXAFS* :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

Onde  $f(k)$  e  $\delta(k)$  são as propriedades de espalhamento do átomo vizinho. Conhecendo-as pode-se determinar:

$R$  distância ao átomo vizinho.

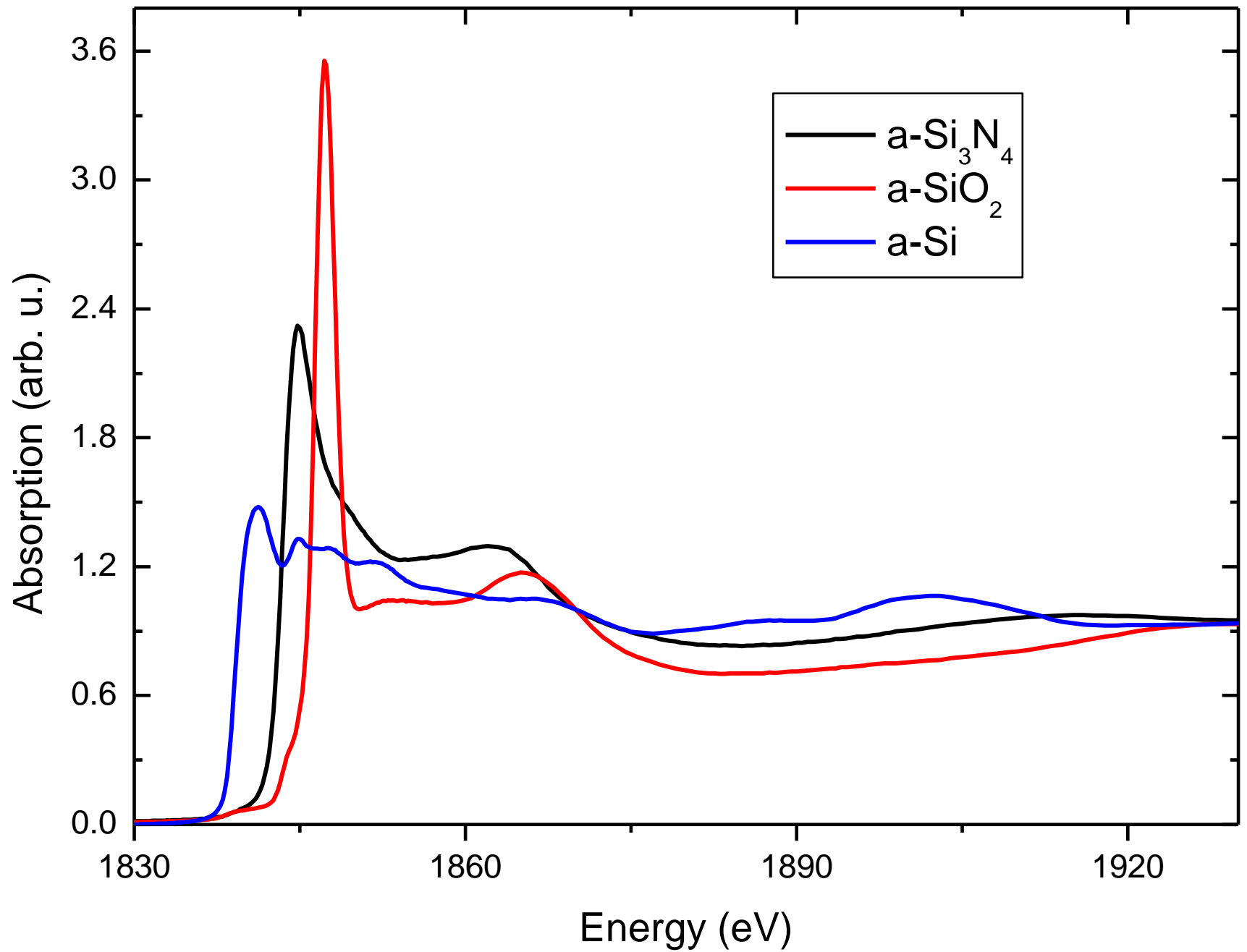
$N$  número de coordenação ao átomo vizinho.

$\sigma^2$  desordem média quadrática ao átomo vizinho.

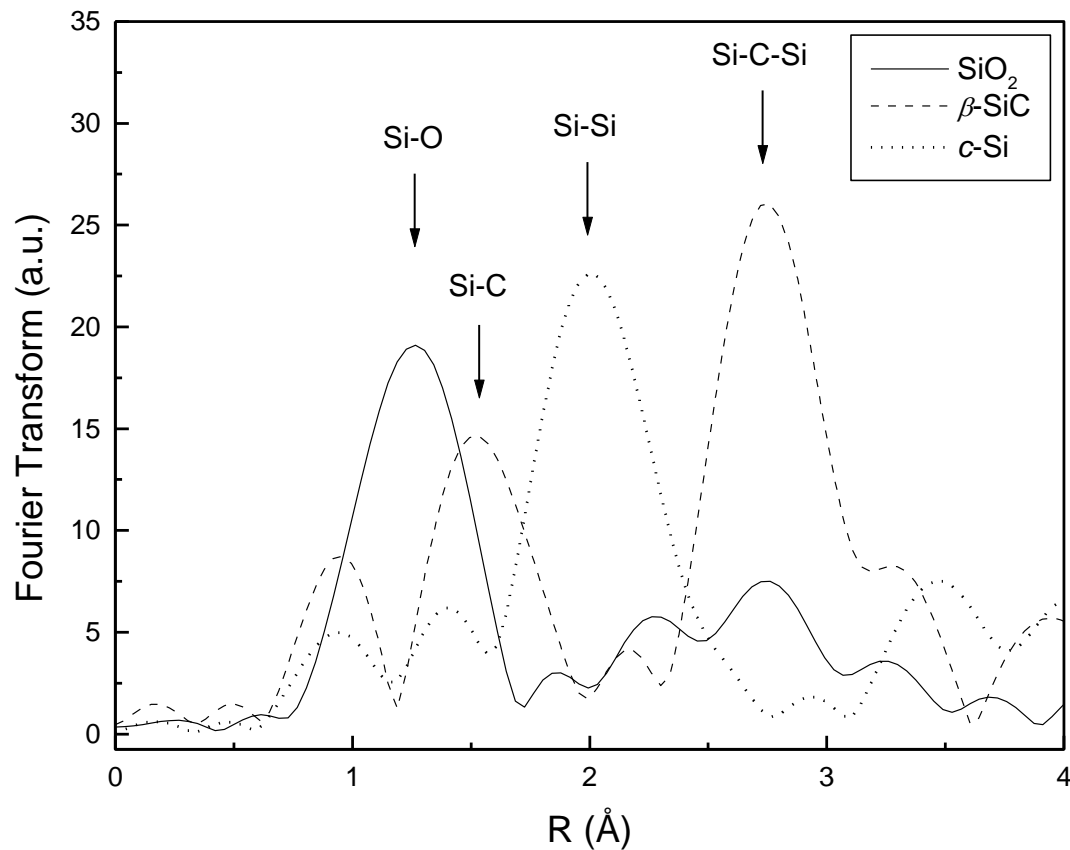
A amplitude de espalhamento  $f(k)$  e a defasagem  $\delta(k)$  dependem do número atômico  $Z$  do átomo espalhador.

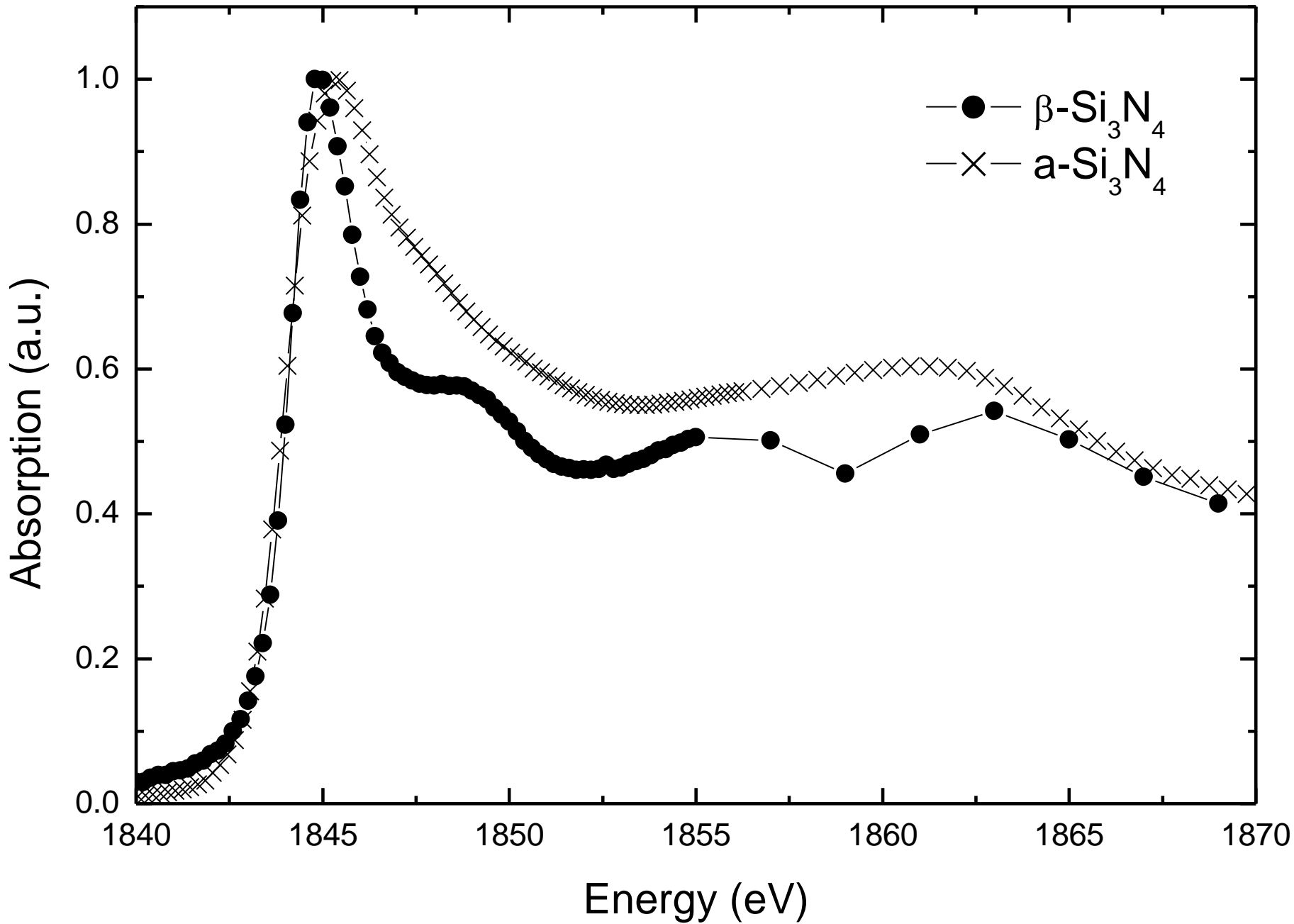
Equação multiplicada por  $S_0^2$  e  $e^{-2R_j \lambda(k)}$  (perdas e espalhamento inelástico)

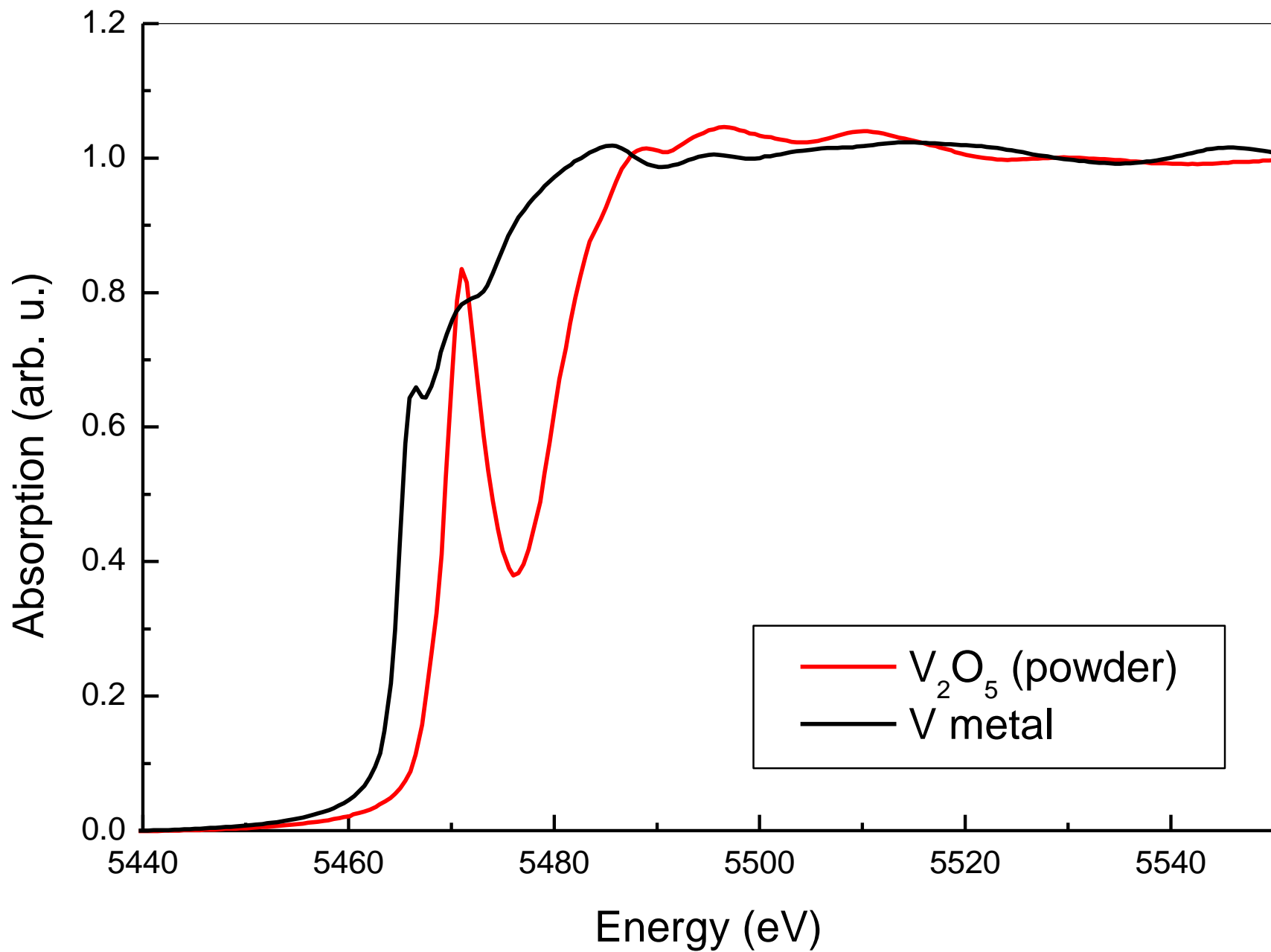
# Raios X moles



# Distância de primeiros vizinhos (padrões)





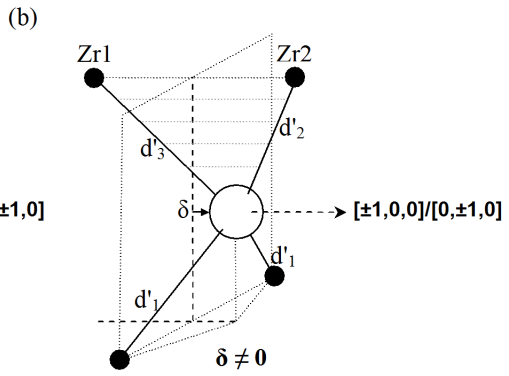
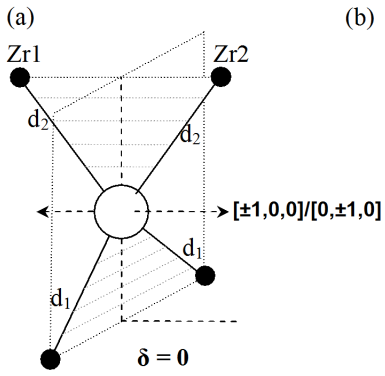
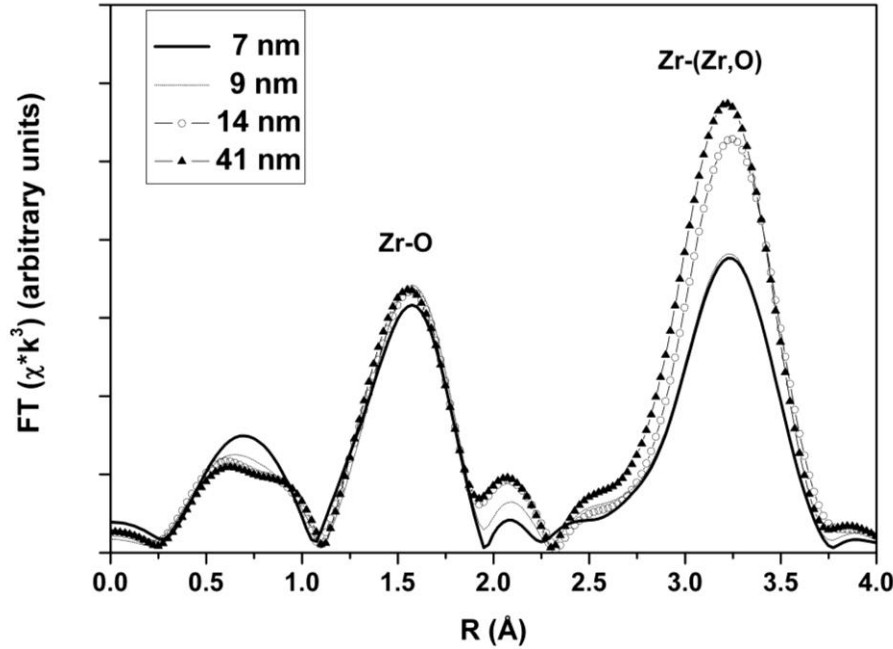
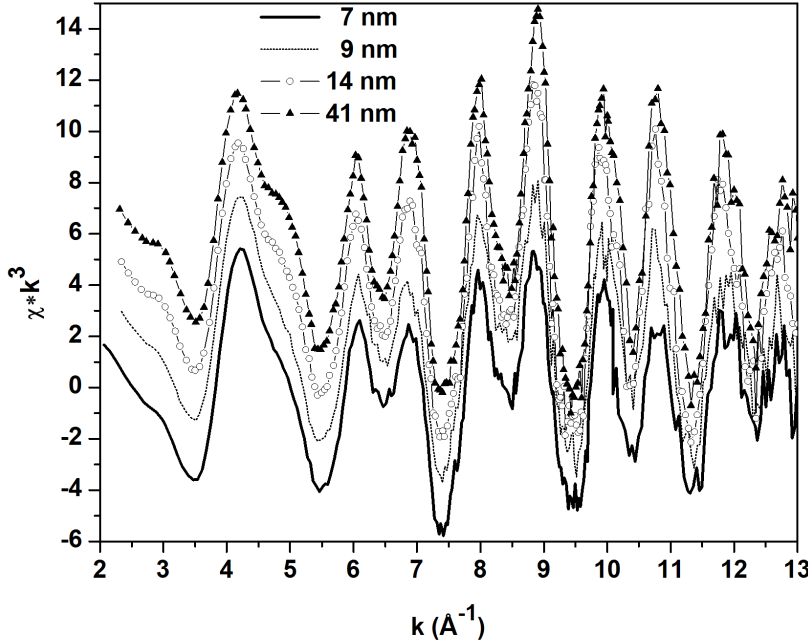


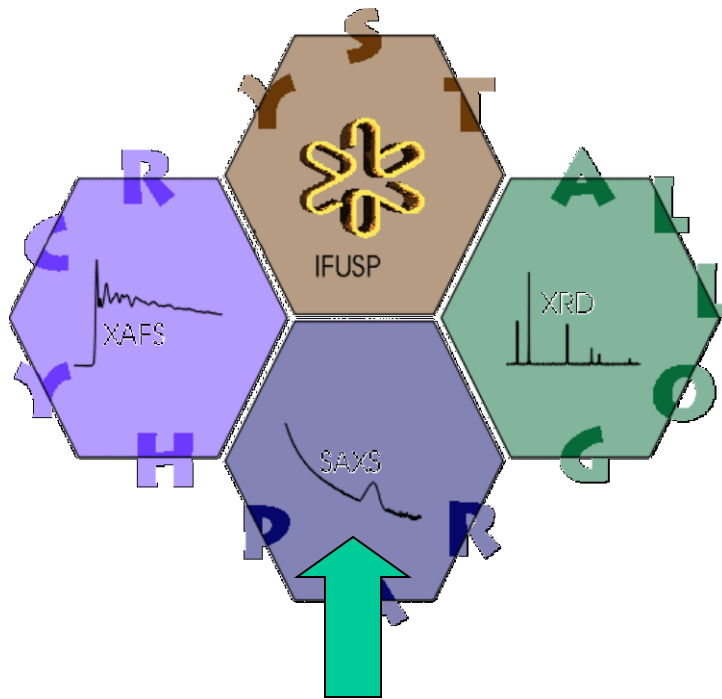


# Local atomic structure in tetragonal pure $ZrO_2$ nanopowders

Leandro M. Acuña, Diego G. Lamas, Rodolfo O. Fuentes, Ismael O. Fábregas, Márcia C.A. Fantini, Aldo F. Craievich and Rogério J. Prado

*J. Appl. Crystallography* (2010), 43, 227-236



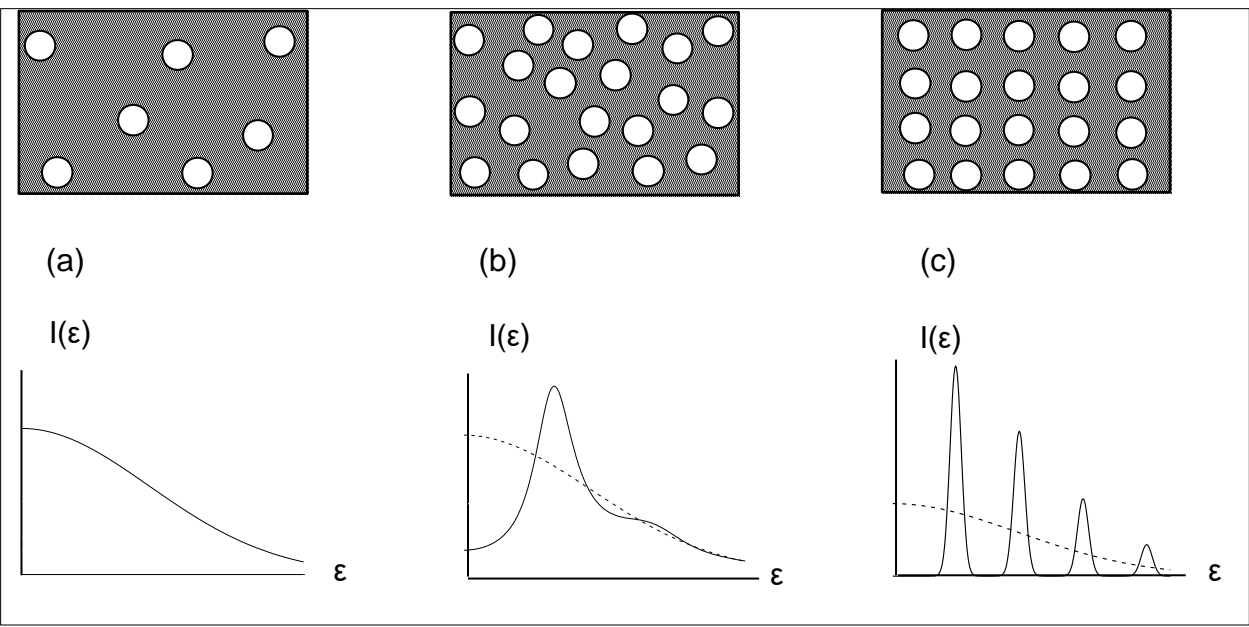
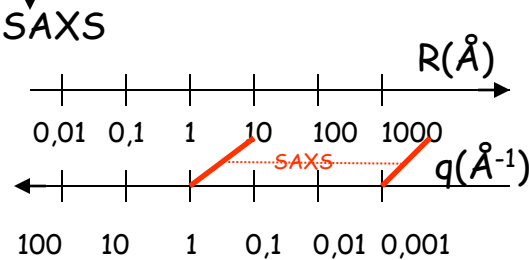
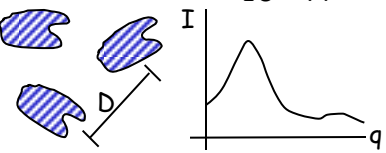
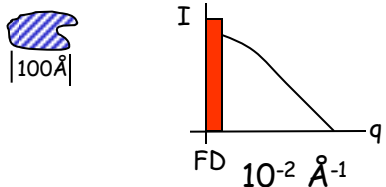
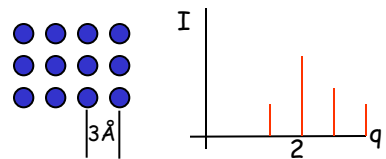
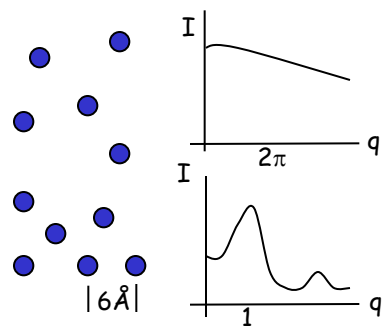


*Espalhamento de raios X a baixos ângulos*

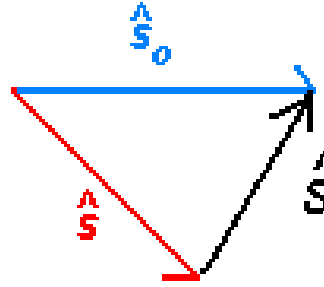
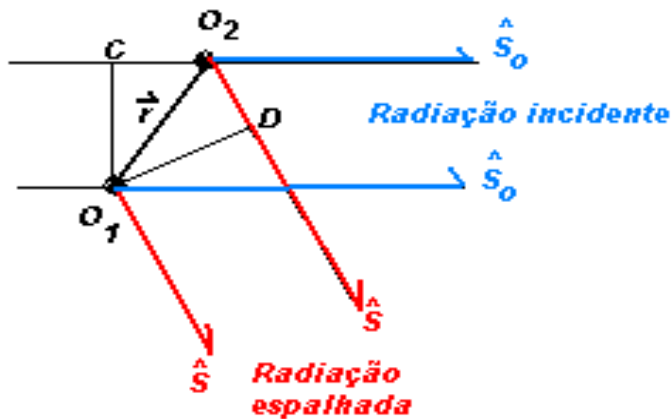
*SAXS: Small Angle X-Ray Scattering*

# Espalhamento e Difração

## Resultados experimentais



# Vetor espalhamento

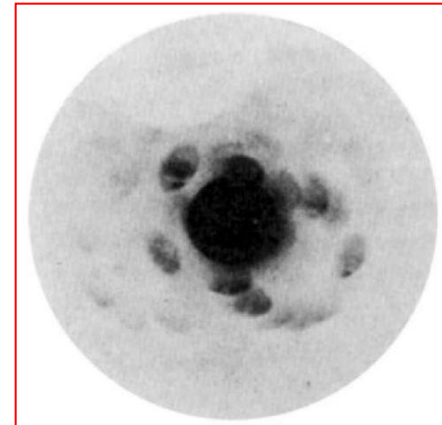


$$\hat{S} = \frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda}$$

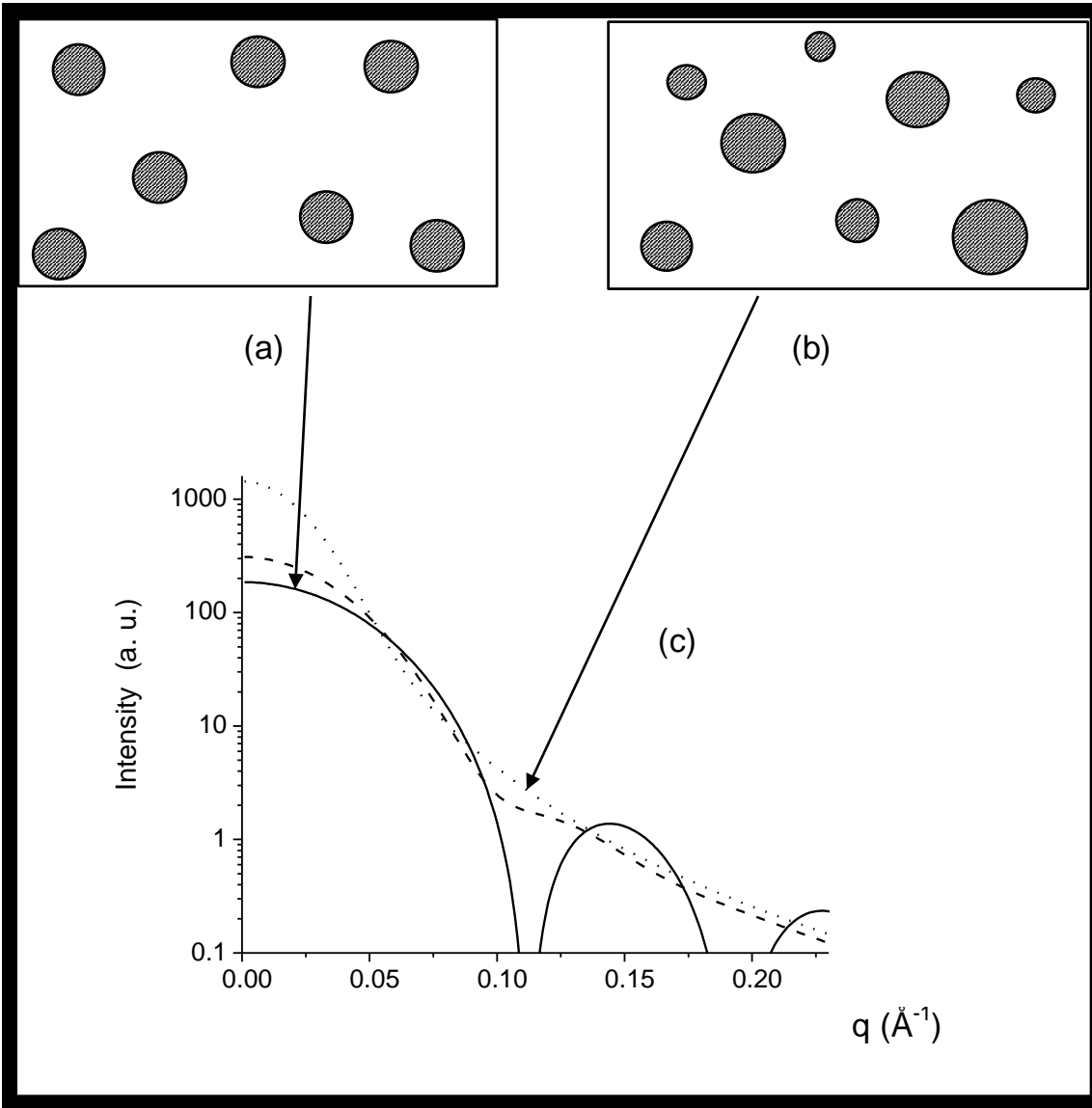
- Diferença de fase entre a radiação espalhada em  $O_2$  e  $O_1$ :

$$\alpha_{O_1 O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda} (CO_2 + O_2D) = -\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r} \cdot \hat{S}_0 - \vec{r} \cdot \hat{S}) = 2\pi(\vec{r} \cdot \hat{S})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \hat{S} = h \\ \vec{b} \cdot \hat{S} = k \\ \vec{c} \cdot \hat{S} = l \end{array} \right\} \text{Equações de Laue}$$



Cristal de sulfato de cobre



Polidispersividade

# Estudo de materiais nano(meso)porosos

Por quê o interesse em materiais porosos?

Porque são sistemas com propriedades físico-químicas específicas, as quais podem ser planejadas através do **controle**:

- do tamanho, forma e uniformidade do espaço vazio que contém os poros.
- dos átomos e moléculas que o definem, com o objetivo de aumentar a habilidade desses sistemas interagirem com átomos, íons e moléculas, não apenas na superfície, mas também dentro do volume.

Table 1 Representative examples of crystalline materials with ring sizes above 12

Material	Year reported	Main framework composition	Ring size (oxygen atoms)	Pore size (nm)*
VPI-5	1988	AlPO <sub>4</sub>	18	1.2
AlPO <sub>4</sub> -8	1990	AlPO <sub>4</sub>	14	<1.0
Cloverite	1991	GaPO <sub>4</sub>	20	<1.0
JDF-20	1992	AlPO <sub>4</sub>	20	-†
ULM-5	1994	GaPO <sub>4</sub>	16	ND
UTD-1	1996	SiO <sub>2</sub>	14	~1.0
ULM-16	1996	GaPO <sub>4</sub>	16	ND
QIT-5	1997	SiO <sub>2</sub>	14	0.8
ND-1	1999	ZnPO <sub>4</sub>	24	ND
FDU-4	2001	Ge <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	24	ND
NTHU-1	2001	GaPO <sub>4</sub>	24	ND

ND, Not determined. \*By adsorption. †Structural collapse upon removal of organic.

A descoberta das sílicas mesoporosas ordenadas por *KRESGE et al., 1992*, *BECK et al., 1992*, empregando direcionadores de estruturas supramoleculares (surfactantes iônicos), foi um marco na síntese de materiais porosos, pois permitiu uma extensão na escala de tamanho de poros das estruturas microporosas ordenadas das zeólitas para a faixa de mesoporo ( 2 a 50 nm).

**Mobil Oil Co. (Mobil Composition Matter)**  
**novo material: MCM-41**

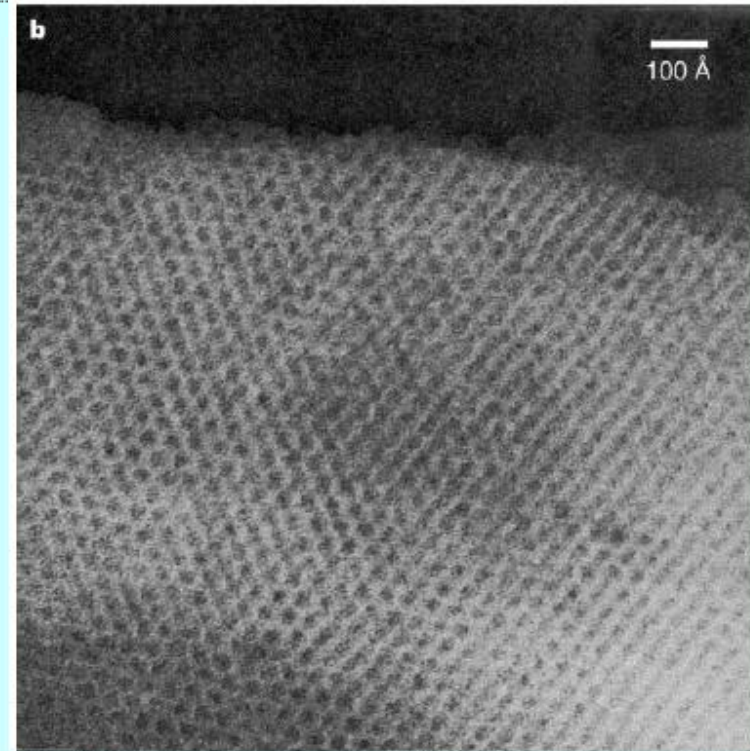
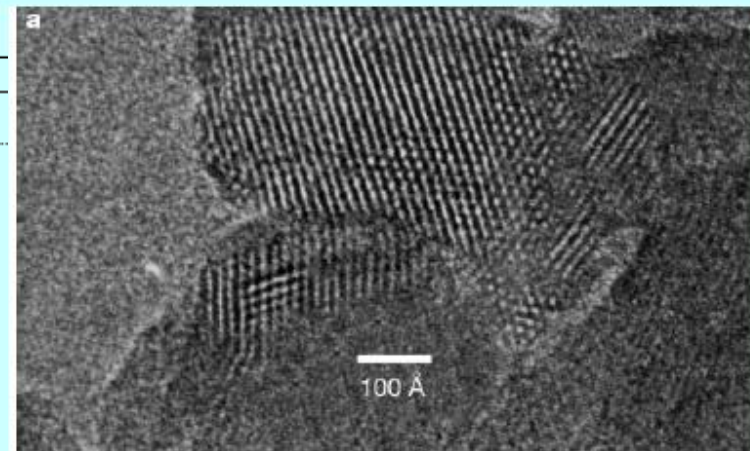


Figure 3 Transmission electron micrographs of VPI-5 and MCM-41. a, Micrograph of VPI-5; b, micrograph of MCM-41; note the difference in scale. Panel b is adapted from ref. 24, with permission from Elsevier Science.

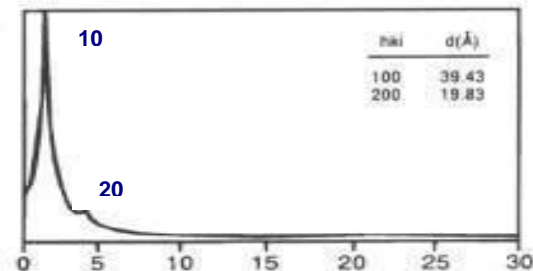
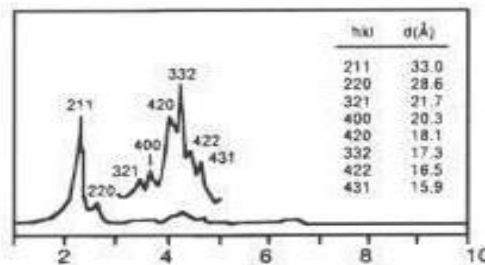
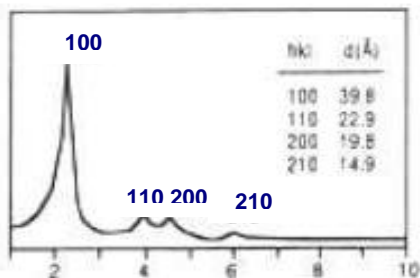
Família  
M41S

**MCM-41**  
Hexagonal

**MCM-48**  
Cúbica

**MCM-50**  
Lamelar (estabilizada)

**PADRÕES  
DE DRX**

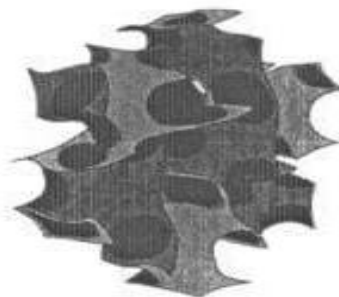
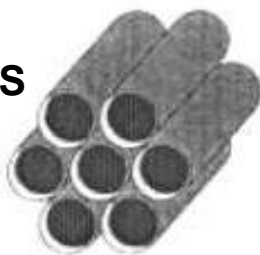


2θ

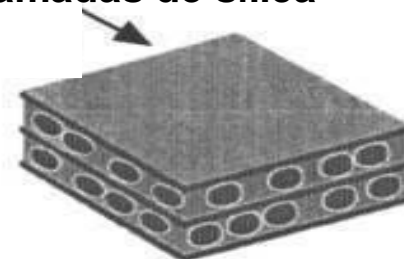
2θ

2θ

**ESTRUTURAS  
POSSÍVEIS**



**Camadas de sílica**



Difratogramas propostos para os materiais MCM-41, MCM-48 e MCM-50.



# Resposta à produção de anticorpos em camundongos inoculados com o antígeno bacteriano *Int1-β* encapsulado em SBA-15

## Objetivo

Estudar a aplicabilidade de uma sílica mesoporosa ( $D \sim 10$  nm) com canais ordenados, SBA-15, como adjuvante para transportar o antígeno bacteriano *Int1-β* ao sistema imunológico, visando aumentar a produção de anticorpos.

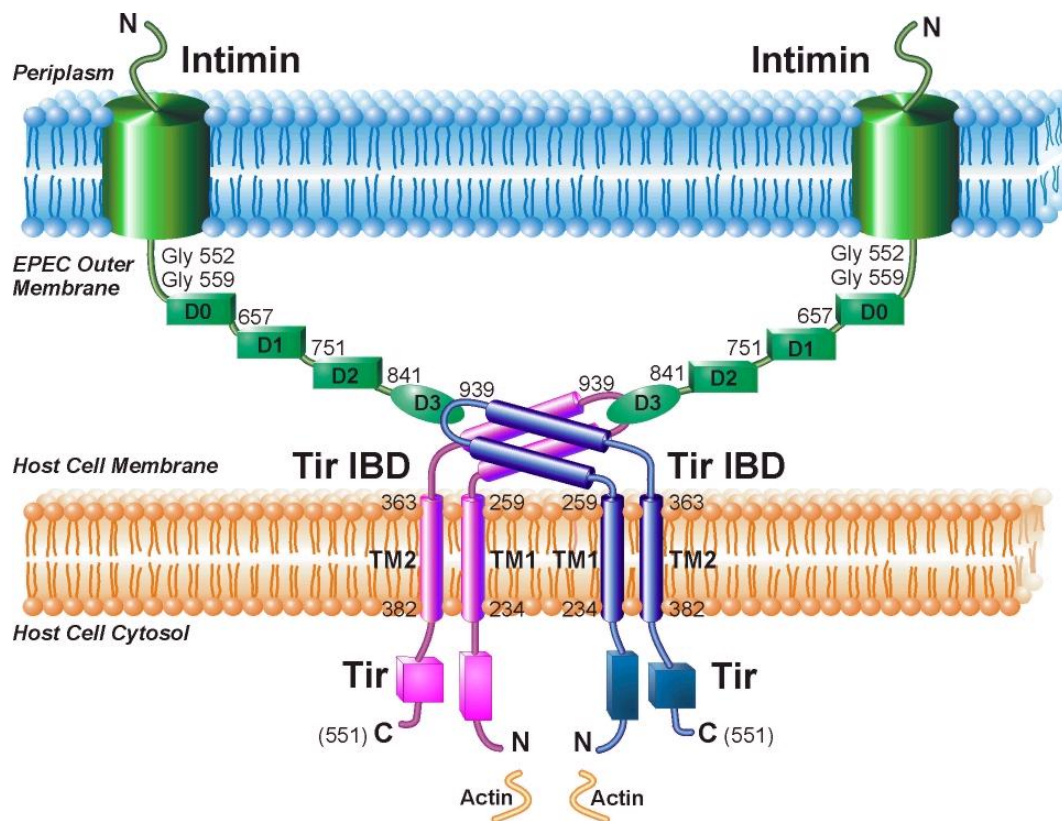
L.P. Mercuri, F.A. Lima, M.S. Marcal, M.C.A. Fantini, J.R. Matos, M. Jaroniec and O.A. B. Sant'Anna " Ordered mesoporous silica, SBA-15: a new effective adjuvant to induce antibody response" , *Small* 2(2), 254-256, 2006.

**Atual:** Patentes, artigos e Projeto Temático FAPESP "Sílica nanoestruturada como veículo protetor de vacinas e de biomoléculas"(2019-2024).

# Por quê Intimina?

Proteína liga as células da bactéria (*Escherichia coli*) às paredes do intestino, causando doença intestinal.

## Interação Tir - Intimina

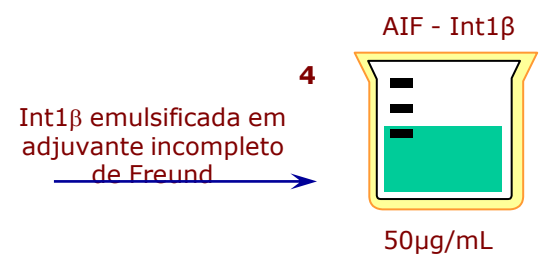
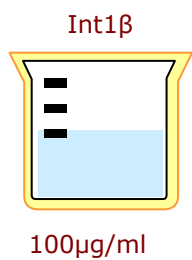
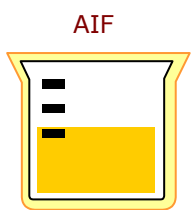
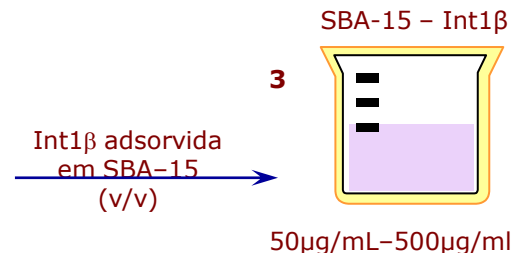
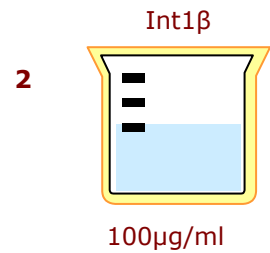
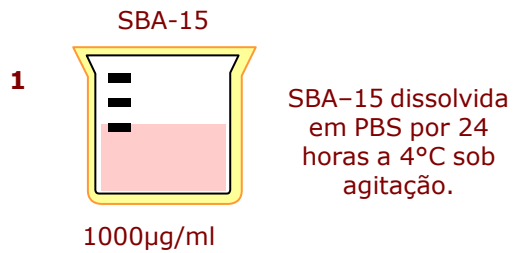


Objetivo  
Produzir anticorpos a essa proteína que impeçam a ligação da bactéria

## Adjuvantes utilizados

## Antígeno

## Ag+Adjuvante



Para as imunizações foram utilizados camundongos fêmeas, com 8 a 12 semanas de vida, das linhagens BALB/c, High III e Low IVA. 10µg de Int1β em 0.2 ml das misturas de proteína

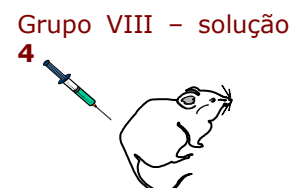
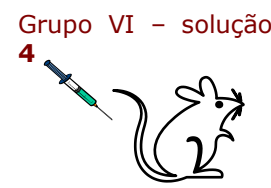
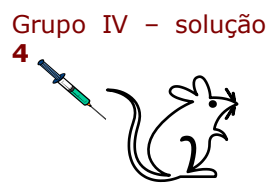
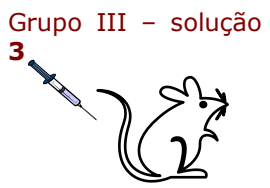
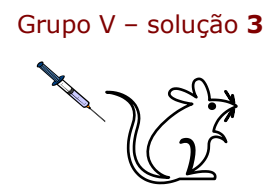
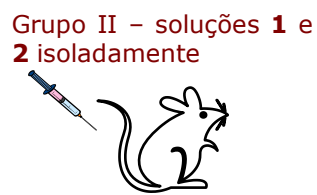
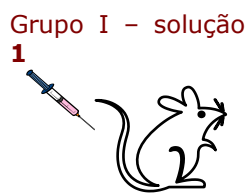
### BALB/c

### HighIII

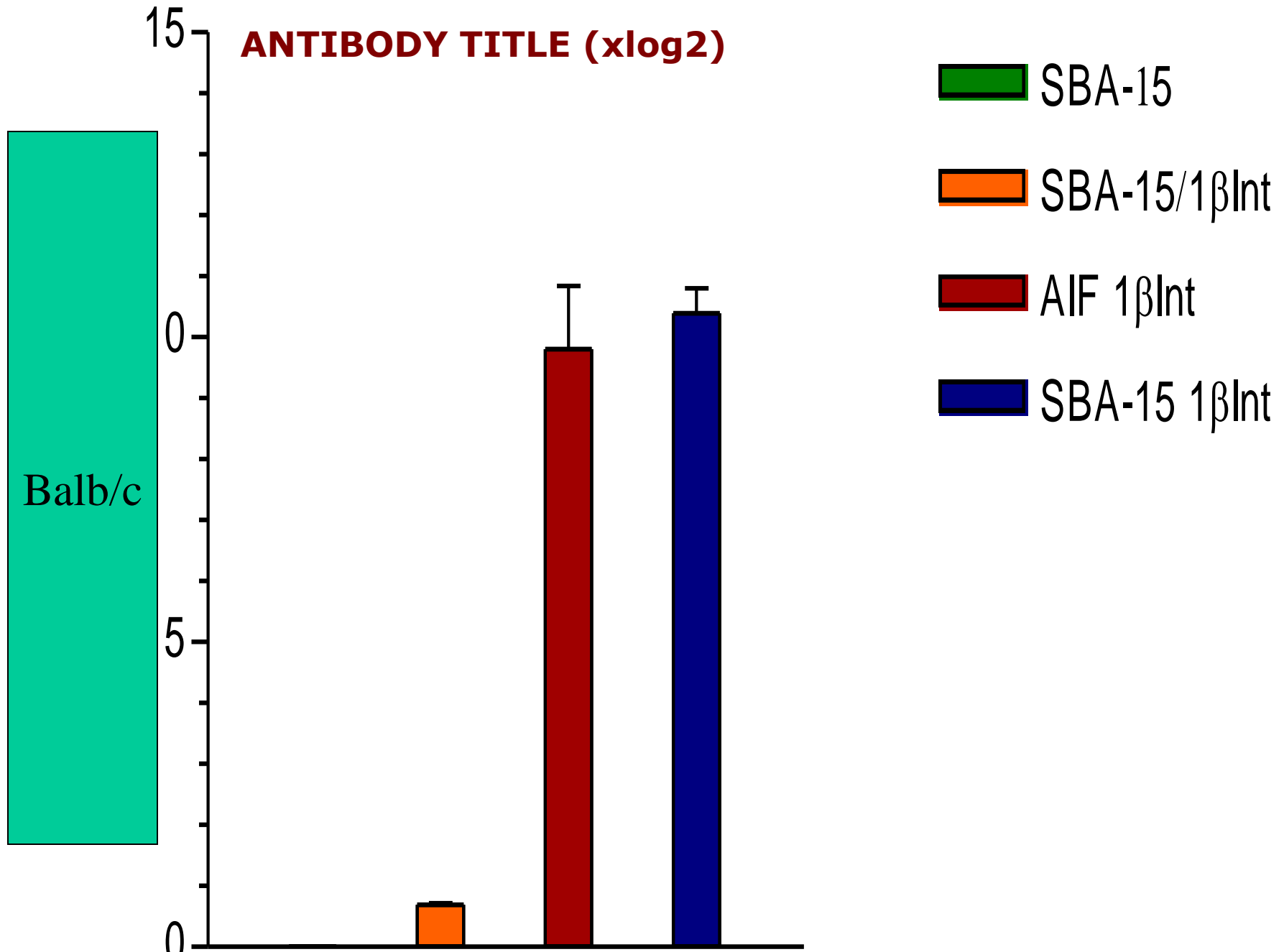
### LowIVA

Estes camundongos receberam:

Os camundongos de ambas as linhagens foram inoculados com:



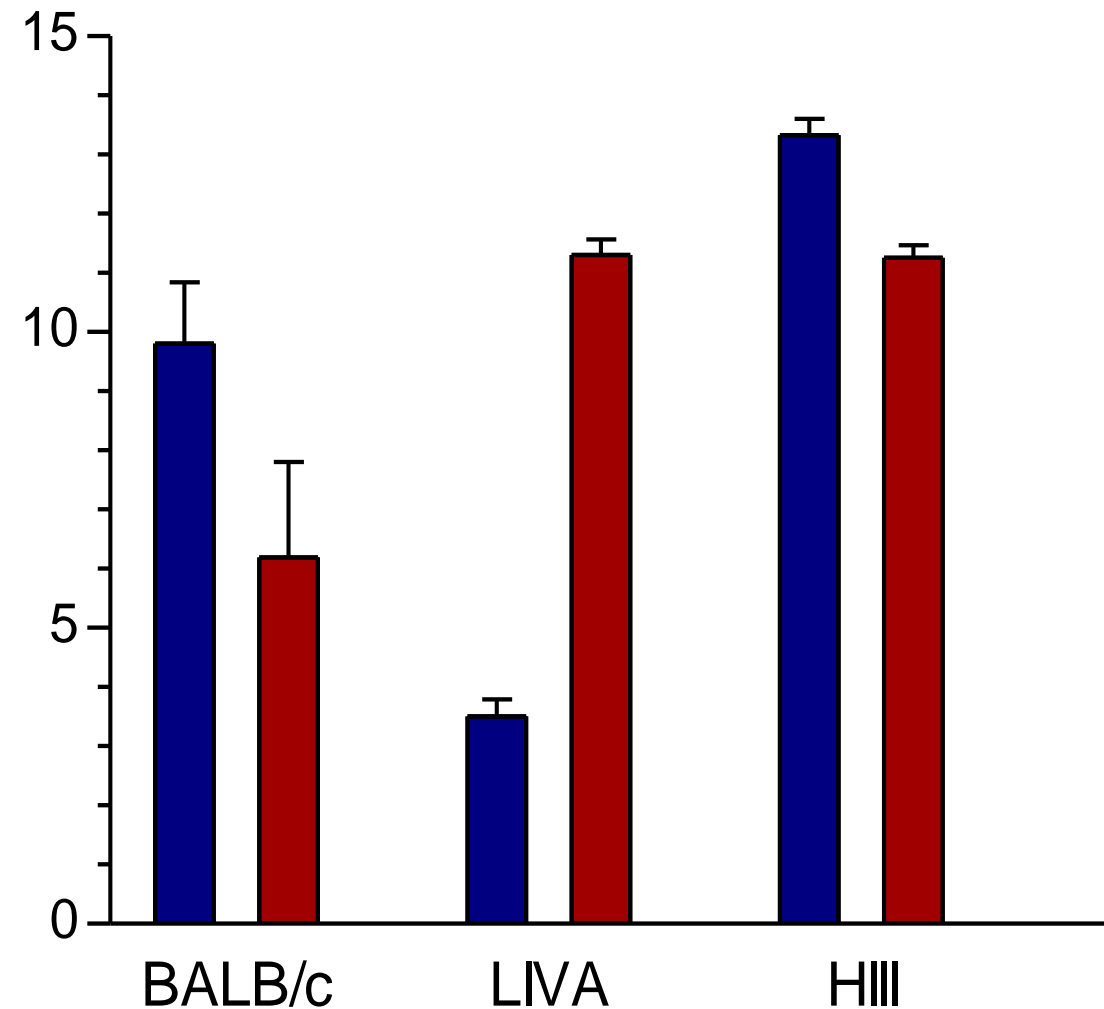
**ANTIBODY TITLE (xlog2)**



Balb/c

- SBA-15
- SBA-15/1βInt
- AIF 1βInt
- SBA-15 1βInt

## ANTIBODY TITLE (x log2)



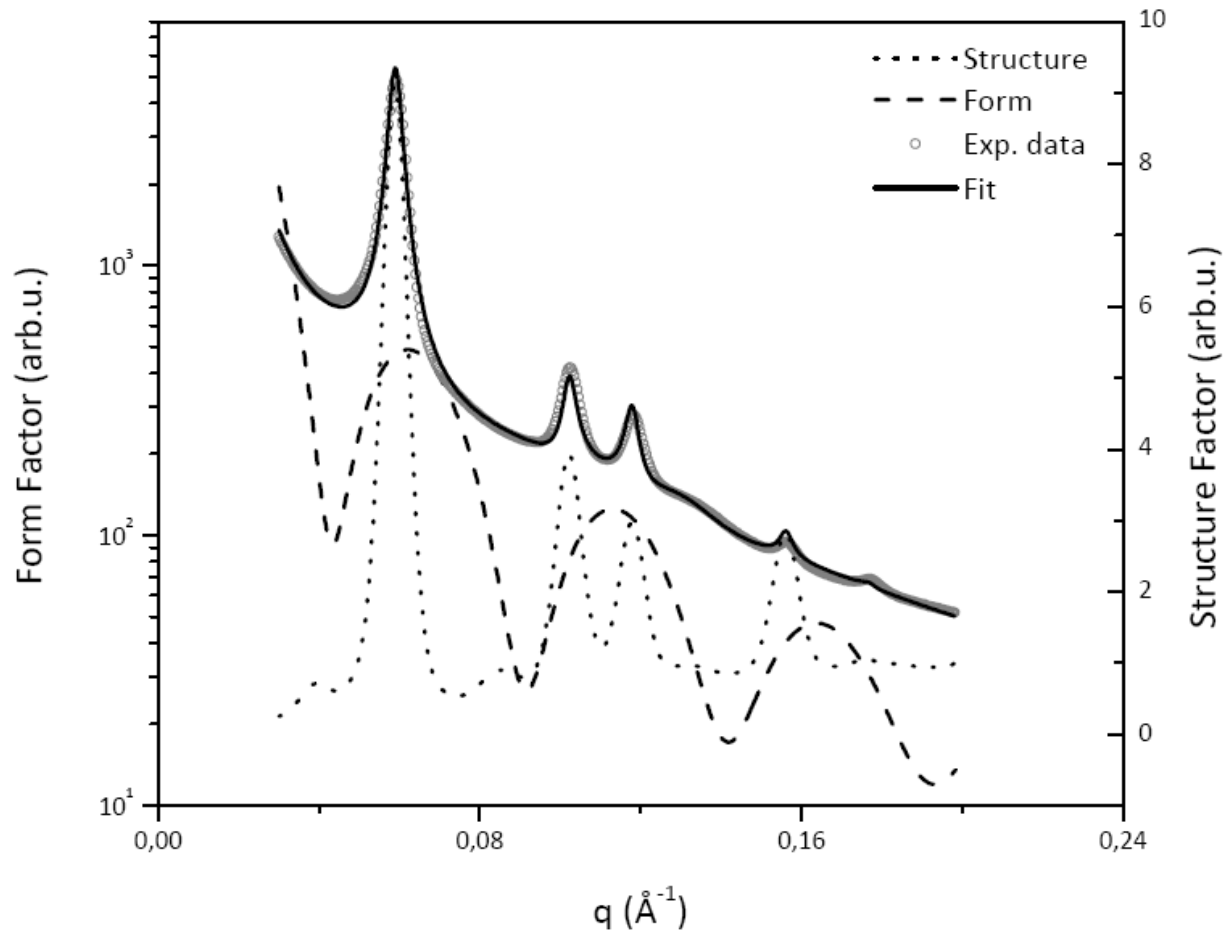
 AIF Int1 $\beta$

 SiO<sub>2</sub> Int1 $\beta$

SBA-15 induz um aumento na produção de anticorpos da linhagem L<sub>I<sub>VA</sub></sub>. Esses camundongos apresentam uma baixa resposta, devido a alta atividade macrófágica, que inibe a apresentação eficiente do antígeno ao sistema imunológico.

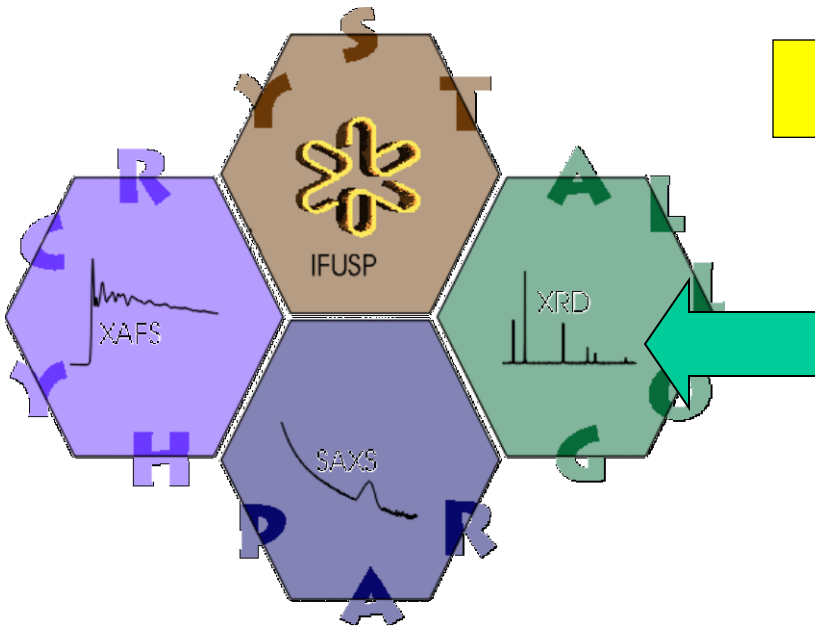
SBA-15 é tóxica para essas células macrófagas.

# SAXS-experimento e modelo



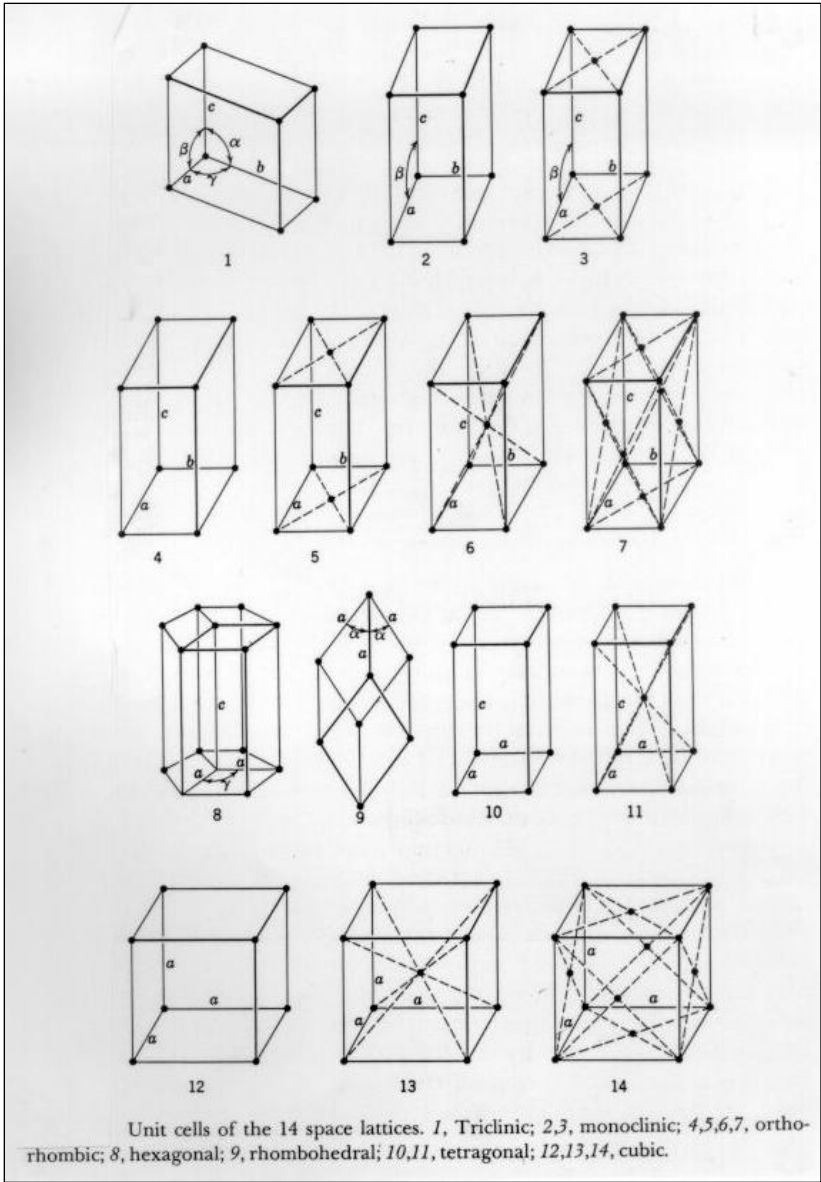
**Objetivo:** Analisar a incorporação e liberação dos antígenos na SMO tipo SBA-15.

# Difração de raios X



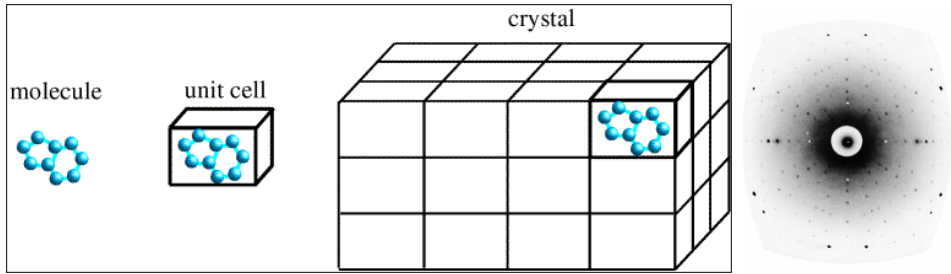
*XRD: X-Ray Diffraction*

# 14 redes de Bravais

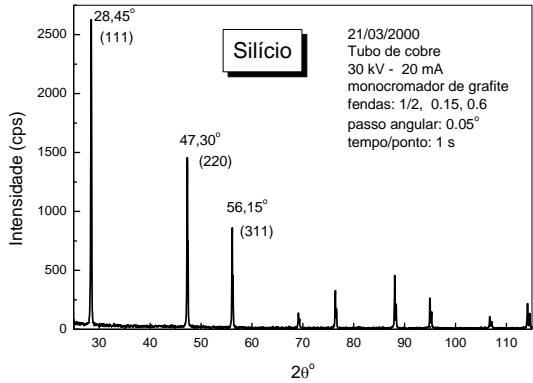
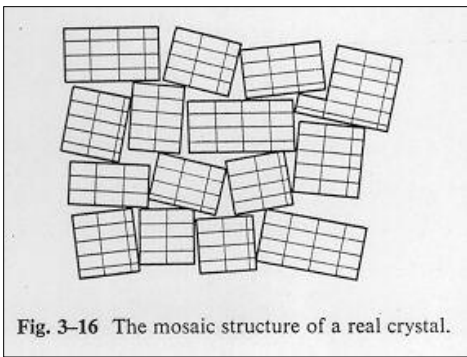


B.D. Cullity. "Elements of X-Ray Diffraction", 1956.

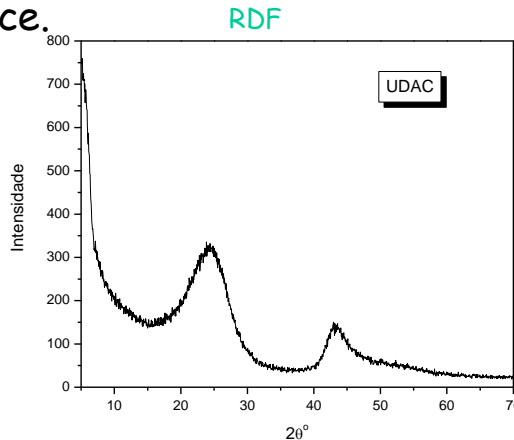
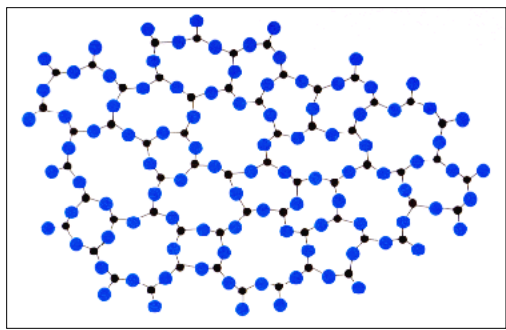
- Monocrystal:** arranjo periódico de longo alcance de celas unitárias perfeitamente empilhadas.



- Policristal:** arranjo periódico de celas unitárias de tamanho finito orientadas ao acaso.



- Amorfo:** arranjo não periódico de longo alcance. Correlação a curto alcance.



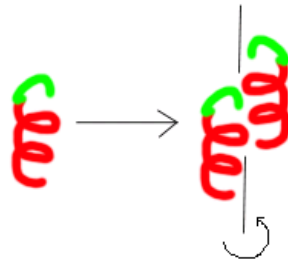


# O que é um cristal?

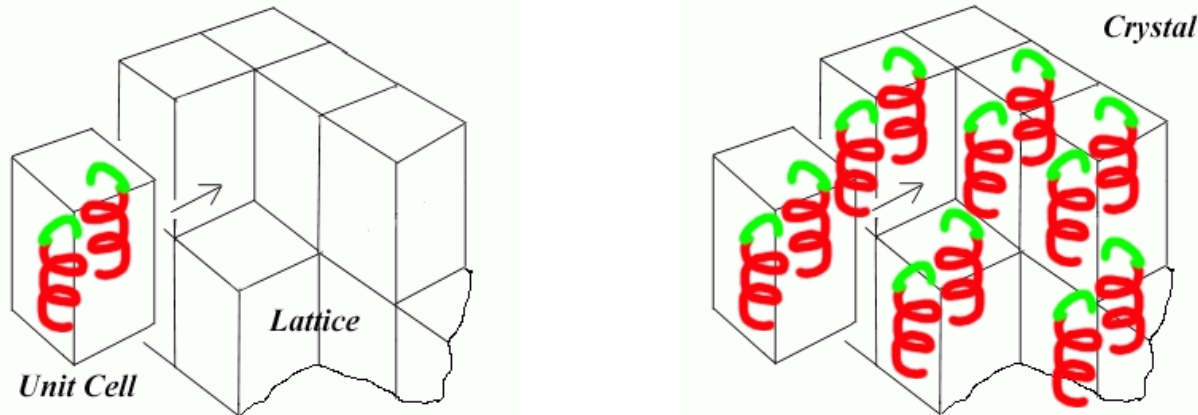
Um cristal é um arranjo periódico de um motivo (base) numa rede. Esse motivo pode ser um átomo, uma pequena molécula, uma proteína, ou qualquer outra combinação. A proteína abaixo é um exemplo de motivo:



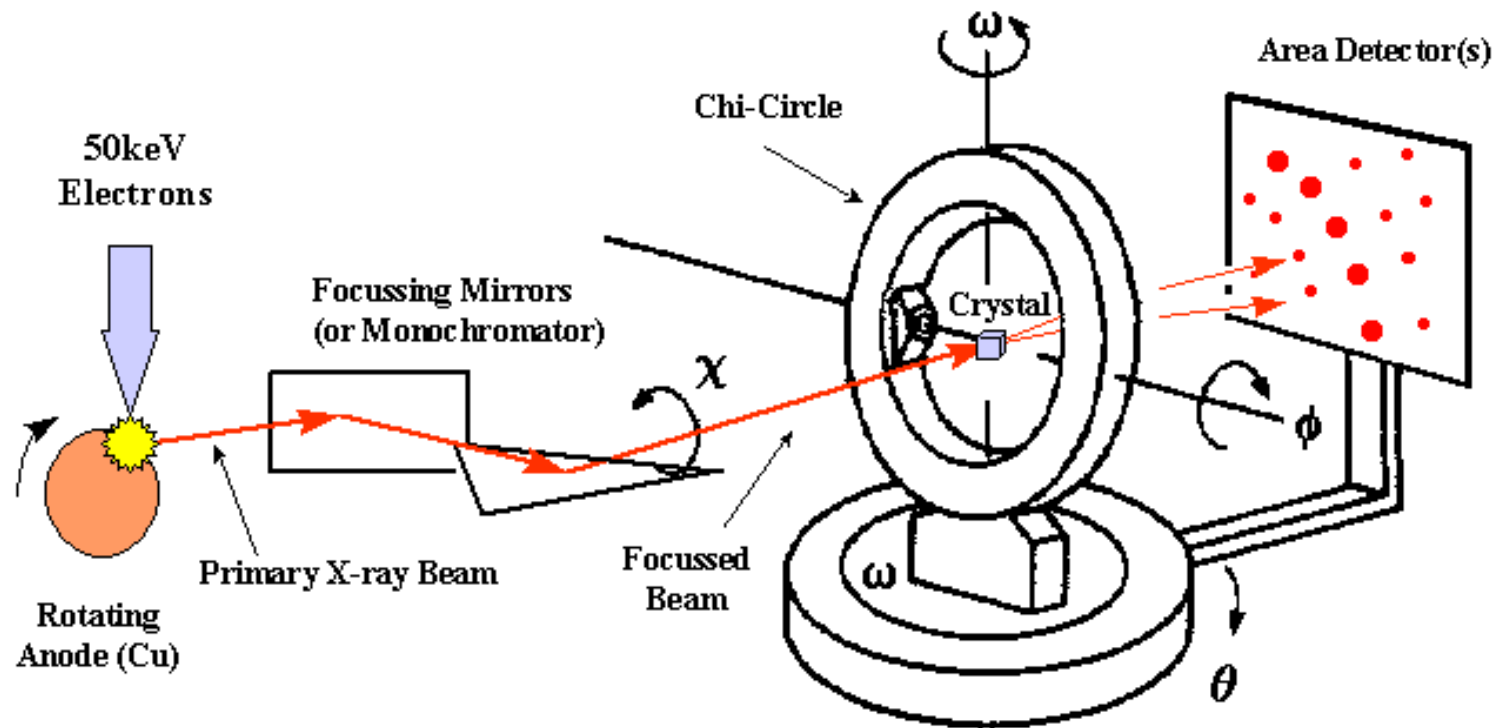
Se o motivo é repetido em 3 dimensões, forma-se uma rede. Muito frequentemente, o motivo é submetido a operações de simetria, produzindo cópias com outra orientação. Por exemplo, uma rotação de  $180^\circ$  (eixo-2):



Se não há outras operações de simetria adicionais, tem-se o conteúdo de uma cela unitária. O cristal é construído a partir de um arranjo de celas unitárias em uma rede tridimensional:



# Montagem experimental para resolução de estrutura de monocristais

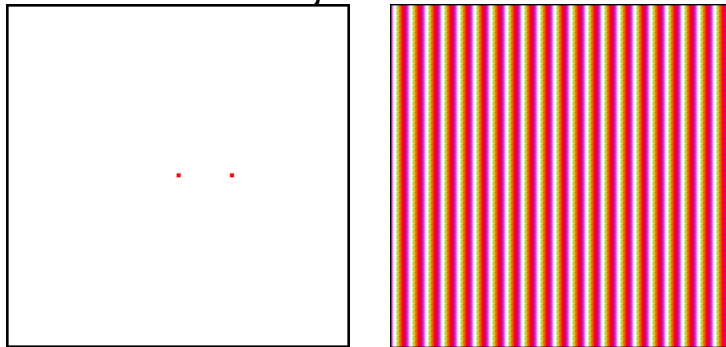


4-Circle Goniometer (Eulerian or Kappa Geometry)

# Espaço Real e Recíproco

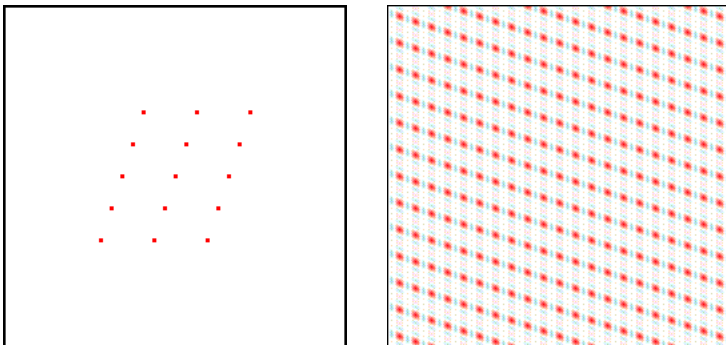
## Transformada de Fourier e Cristalografia

A transformada de Fourier de 2 pontos é uma grade:

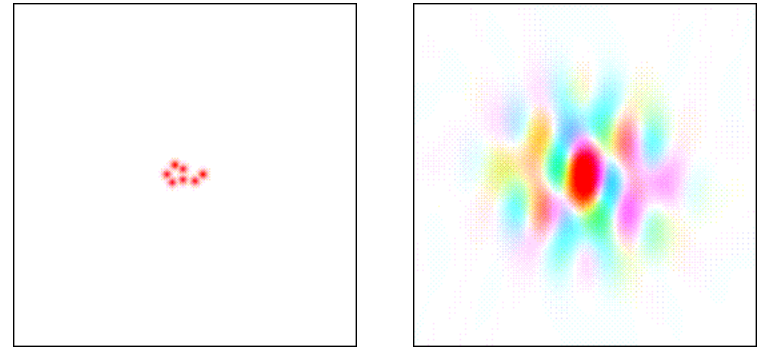


$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp [i(\vec{r} \cdot \vec{q})] d\vec{r}$$

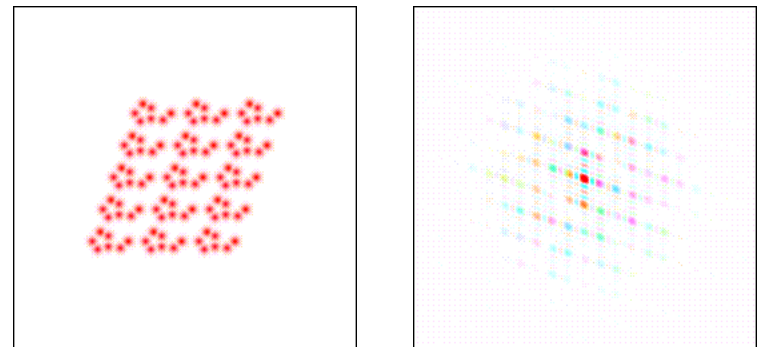
15 pontos formam uma rede. A rede recíproca é mostrada à direita:



Uma molécula.

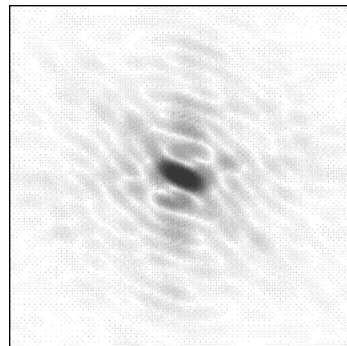
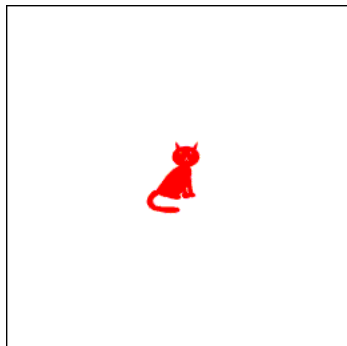


15 moléculas

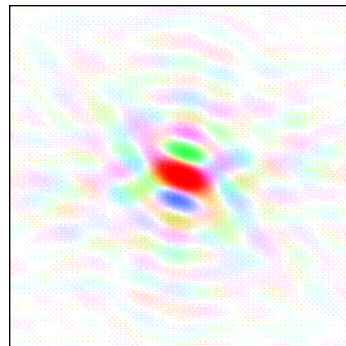
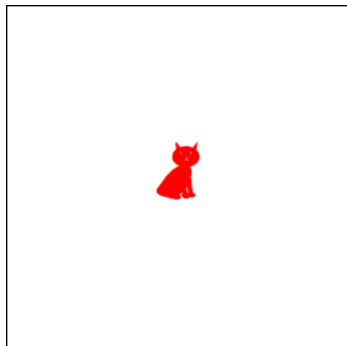


$$\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{q}) \exp [-i(\vec{r} \cdot \vec{q})] d\vec{q}$$

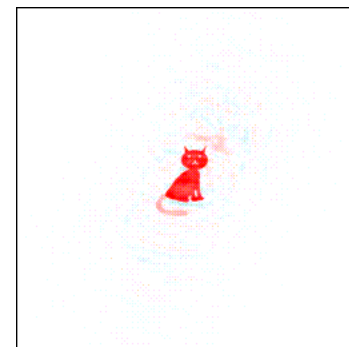
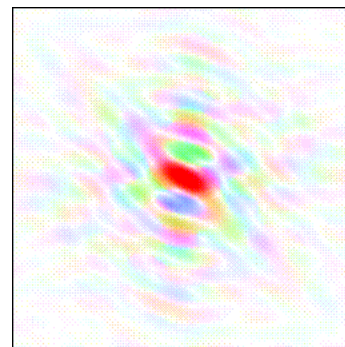
# Outras transformadas



Fase?



Conhecido!!



Uma amostra com N átomos:

$$F = \sum_{n=1, N} F_{at} \exp[-i(\vec{r}_n \cdot \vec{q})]$$

$$I = F \cdot F^* I_e$$

Fator de estrutura

Fator de forma

## The people responsible for the discovery of DNA

The people responsible for the discovery of the double-helical structure of DNA were

Francis Crick, Rosalind Franklin, Linus Pauling, James Watson and Maurice Wilkins.

The story starts in 1951 when several things happened.



Francis Crick



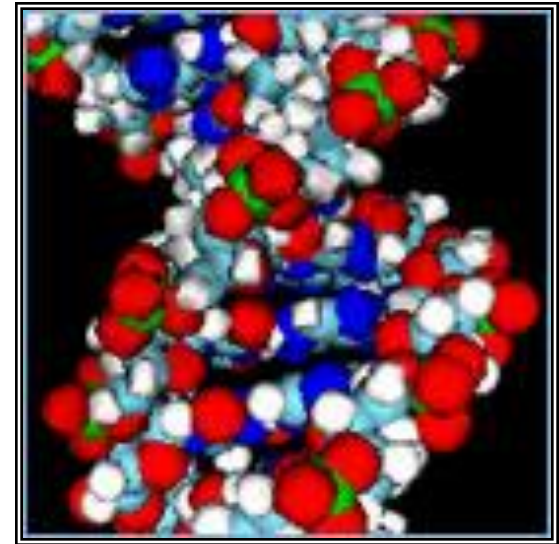
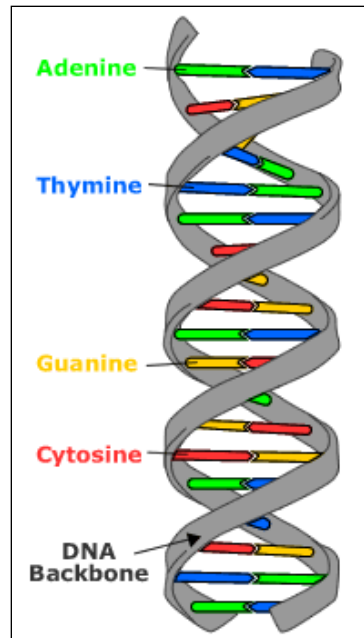
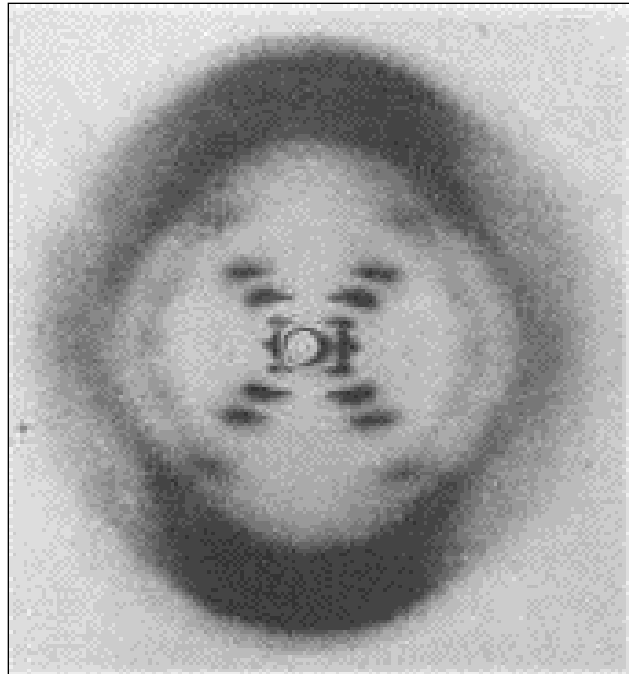
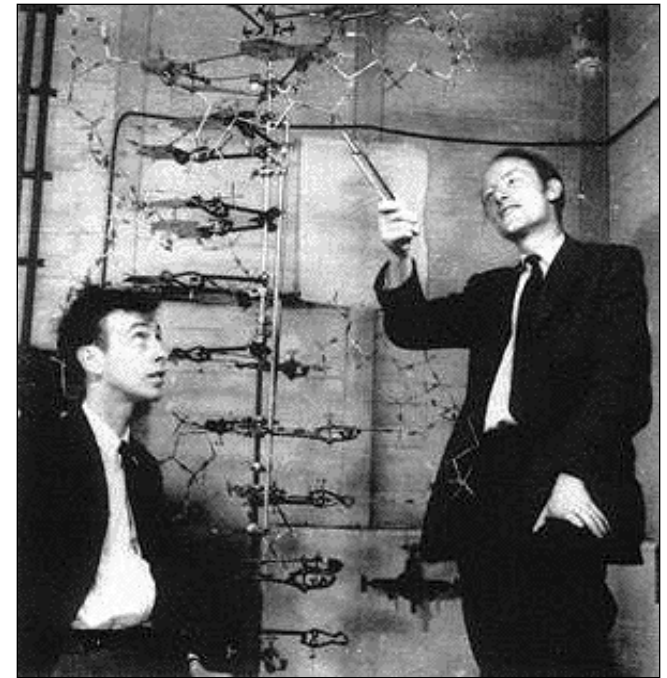
James Watson



Maurice Wilkins



Rosalind Franklin



In 1962 Watson, Crick and Wilkins received the Nobel Prize in Physiology or Medicine. They proposed that the DNA molecule takes the shape of a double helix, an elegantly simple structure that resembles a gently twisted ladder. The rails (**trilhos**) of the ladder are made of alternating units of phosphate and the sugar deoxyribose; the rungs (**degraus**) are each composed of a pair of nitrogen-containing nucleotides.

# Knowing a Protein's Structure is Crucial to Understanding How it Functions

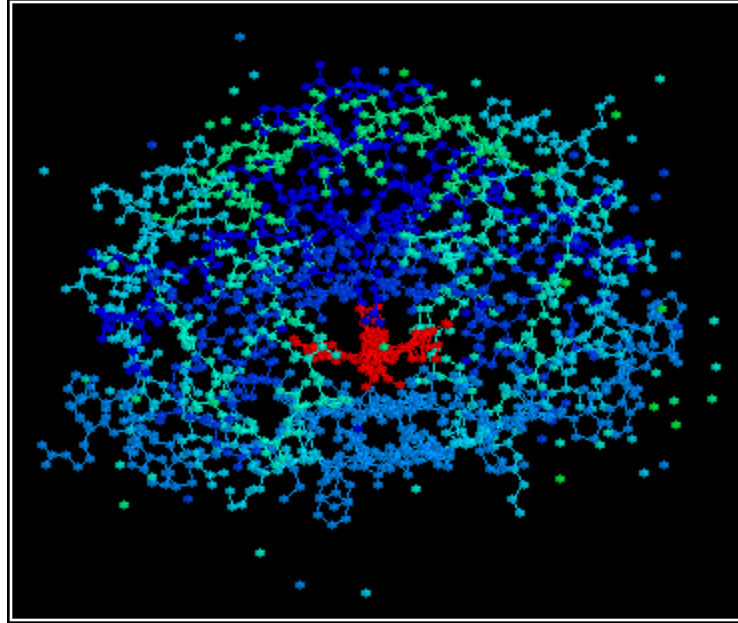
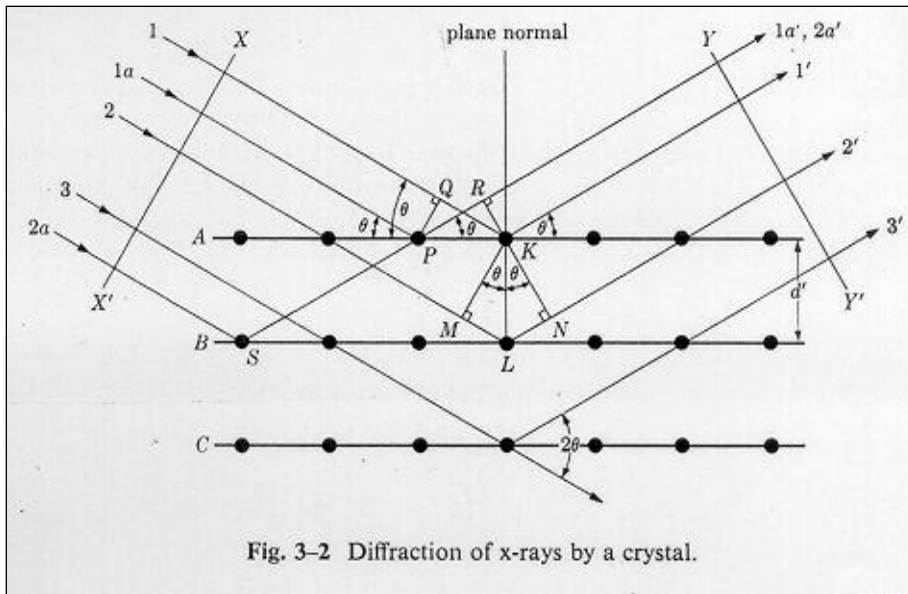


Image provided by [Jadhav, P. K.](#), Woerner, F. J., Lam, P. Y., Hodge, C. N., Eyermann, C. J., Man, H. W., Daneker, W.F., Bacheler, L. T., Rayner, M. M., Meek, J. L., Erickson-Viitanen, S., Jackson, D. A., Calabrese, J. C., Schadt, M., Chang, C. H. as published in the [Protein Data Bank](#)

Once the 3-dimensional structure of a protein has been determined through X-ray crystallography, the coordinates of the molecules that make up the amino acid sequence can be used by a computer to manipulate the protein. This image shows the large protein structure of the HIV1 protease, which is a catalytic enzyme necessary for replication of new HIV virus particles (Remember that HIV is the virus that caused AIDS). Notice the red structure located in the center of the protein. This is a drug that has been designed to inhibit the activity of this HIV protease.

# Lei de Bragg



Diferença de caminho óptico

$$2x = ML + LN = 2ML = 2LN$$

$2x = m\lambda$   
(interferência construtiva)

$$\text{sen } \theta = x/d \quad x = d \text{ sen } \theta$$

$$m \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

Lei de Bragg

# Refinamento pelo método de Rietveld

**PowderCell 2.3** File Structure Select Options Diffraction Refinement Windows Special Help

structure data initial data

F:\Fap844\Simulação\CORUNDUM#

lattice constants  
 space-group 167 setting 1 R-3 2/c atoms in cell: 30.0 (30 pos)

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	4.7588	4.7588	12.9920	90.0000	90.0000	120.0000

cell vol: 254.803 Å<sup>3</sup> density: 3.987 g/cm<sup>3</sup> rel. mass: 611.767 mass abs coef: 31.156 cm<sup>2</sup>/g

name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SOF	B (temp)	
1	Al	13	Al3+	12c	0.00000	0.00000	0.35200	1.0000	0.0000
2	O	8	O2-	18e	0.30600	0.00000	0.25000	1.0000	0.0000

+ atom - atom comment ? Help X Cancel OK

powder pattern Rp= 88.29 Rwp= 97.38 Rexp= 10.03 2 theta: 49.58 d= 1.837 Int= 893.83

-CORUNDUM  
 P2.cpi

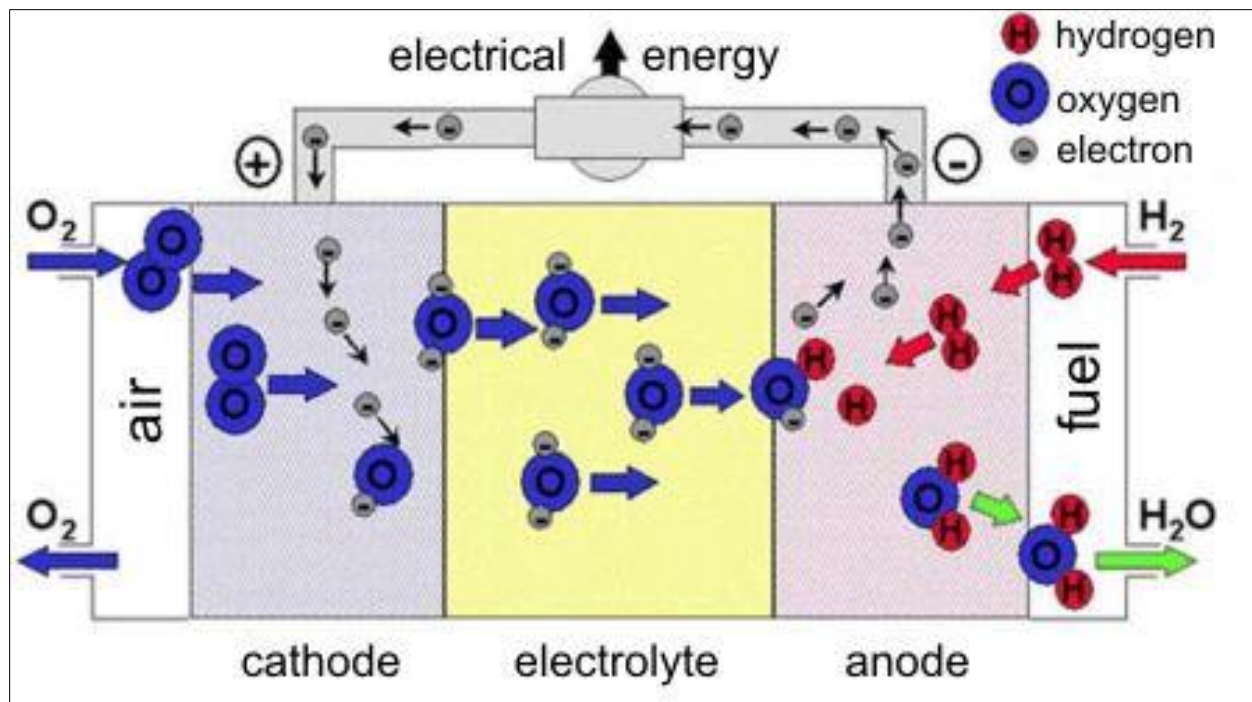
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100

2-Th



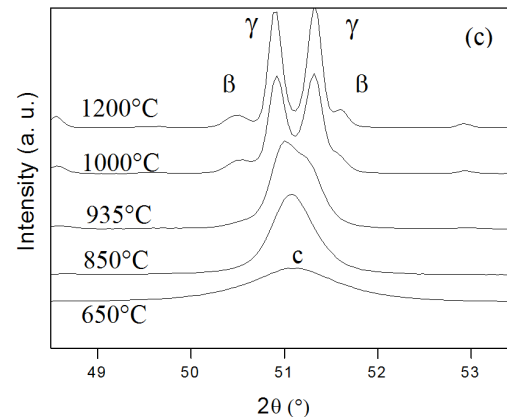
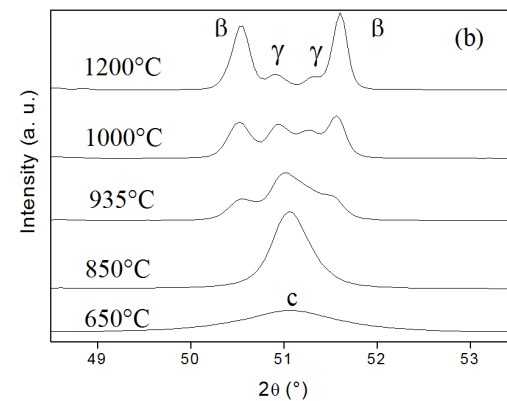
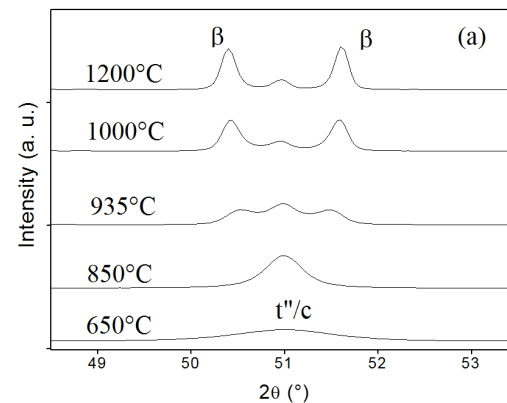
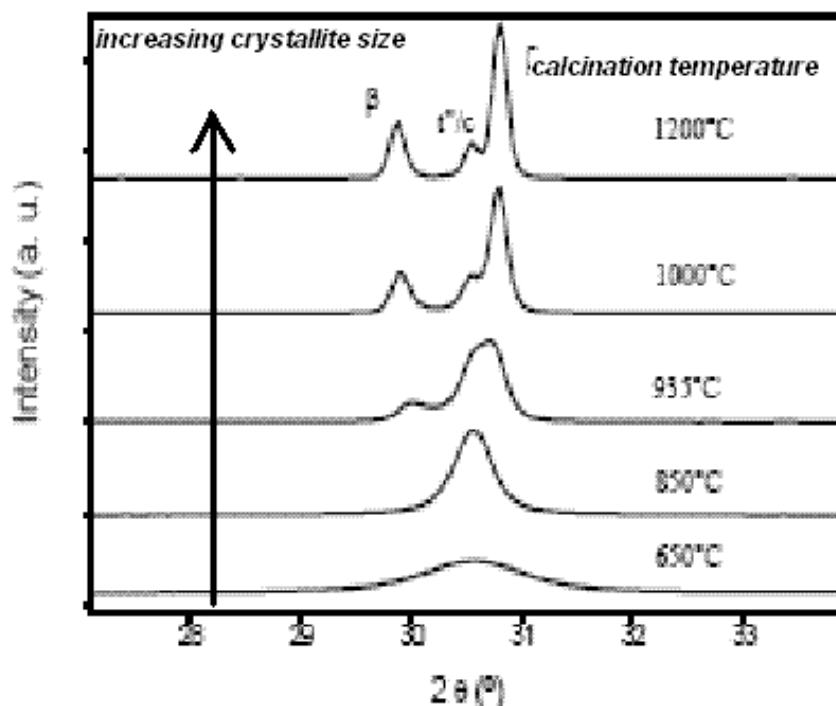
# Exemplo

## Materiais nanocristalinos para anodos de SOFCs



# Crystallite size-dependent phases in nanocrystalline $ZrO_2-Sc_2O_3$

Paula M. Abdala, Márcia C.A. Fantini, Aldo F. Craievich and Diego G. Lamas  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 2822-2829



The results from SXPD and Raman analyses indicate that, depending on  $Sc_2O_3$  content, the metastable  $t''$ -form of the tetragonal phase or the cubic phase are fully retained at room temperature in nanocrystalline powders, provided an average crystallite sizes lower than  $\sim 30$  nm.

Muitas descobertas e novas  
tecnologias envolvendo  
nanomateriais ainda serão  
desenvolvidas  
(NAP-NN-USP)

Raios X

Muito Obrigada!

*mfantini@if.usp.br*

# Pesquisa pioneira sobre o uso da SBA-15 como adjuvante/veículo de vacinas orais

L.P. Mercuri, F.A. Lima, M.S. Marcal, M.C.A. Fantini, J.R. Matos, M. Jaroniec and O.A. B. Sant'Anna "Ordered mesoporous silica, SBA-15: a new effective adjuvant to induce antibody response", *Small* 2(2), 254-256, 2006.

Luciana V. Carvalho et al. "Immunological parameters related to the adjuvant effect of the ordered mesoporous silica SBA-15", *Vaccine* 28, 7829-7836, 2010.

International Patent WO 2007/030901 (Cristália Ind. Farm., FAPESP e I. Butantan), IN 248654, ZA 2008/02277, KR 1089400, MX 297263, HK 1124791, JP 5091863, CN 101287491B, CA 2621373, US 8642258 B2, EP 1942934 B1 and BR PI 0503817.

Karina Scaramuzzi et al. "Nanostructured SBA-15 silica as an adjuvant in immunizations to Hepatitis B vaccine" Professor Eric Roger Wroclawski Clinical Medicine Prize- 2nd place, Hospital Albert Einstein. *Einstein* 9(4), 436-441, 2011.

Francisco Mariano Neto et al. "Physical properties of ordered mesoporous SBA-15 silica as immunological adjuvant", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 425402 (10pp), 2014.

Karina Scaramuzzi et al. "Nanostructured SBA-15 silica: an effective adjuvant to oral Hepatitis B vaccine immunization". *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 12, 2241-2250, 2016.

Paulo R.A.F. Garcia et al. "Protein encapsulation in SBA-15 with expanded pores". *Microporous and Mesoporous Materials* 235, 59-68, 2016.

Francisco Mariano Neto et al. "Vacuum Calcination Behavior of SBA-15 Ordered Mesoporous Silica". *Brazilian Journal of Physics* 48, 442-450, 2018.

Martin K. Rasmussen et al. "Dynamics of encapsulated hepatitis B surface antigen". *Eur. Phys. J. Special Topics* 227, 2393-2399, 2019.

Martin K. Rasmussen et al. "3D visualisation of hepatitis B vaccine in the oral delivery vehicle SBA-15". *Nature/Scientific Reports* | (2019) 9:6106 | <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42645-5> (open access).

José Luiz S. Lopes et al. "Antigenic and physicochemical characterization of Hepatitis B surface protein under extreme temperature and pH conditions". *Vaccine* 37, 6415-6425, 2019.