UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS - IQSC
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA
GRUPO DE MATERIAIS COLOIDAIIS

TESE DE DOUTORADO

Nanopartículas magnéticas de ferritas recobertas com sílica e
funcionalizadas com vinil silano

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Doutoranda: Daniely Ferreira de Queiróz

SÃO CARLOS

2017

DANIELY FERREIRA DE QUEIRÓZ

Nanopartículas magnéticas de ferritas recobertas com sílica e funcionalizadas
com vinil silano

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, no curso de Pós-Graduação em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

São Carlos

2017

Lucky man

Well it took so long for me to realize
That my destiny was right before my eyes
If it were up to me to travel through this life
I'd find an open space for me to live out all my dreams
I'm such a lucky man, I try to be a stronger man
I shed a tear or two but that don't make me a weaker man
It's made me a better man, I've given all I can
To a world that sometimes thinks that I'm a lesser man
I remember all the things I've been through
Gave myself to all those people I once knew
I'm such a lucky man
I'd like to thank you for the times that you have been with me
I hope it meant as much to you to share these memories
There's a guiding light that always seems to shine on me
If I did it again I'd be happy 'til the end
I'm a lucky man, I try to be a stronger man
I shed a tear or two but that don't make me a weaker man
It's made me a better man, I've given all I can
To a world that sometimes thinks that I'm a lesser man
I remember all the things I've been through
Gave myself to all those people I once knew
I'm such a lucky man

Homem de sorte

Bem, levou tanto tempo para que eu percebesse
Que meu destino estava mesmo diante dos meus olhos
Se dependesse de mim viajar por esta vida
Eu encontraria um espaço aberto para viver todos os meus sonhos
Sou um homem de sorte, tento ser um homem mais forte
Eu derramei uma lágrima ou duas, mas isso não faz de mim um homem mais fraco
Me fez um homem melhor, tenho dado tudo o que posso
Para um mundo que às vezes acha que eu sou um homem menor
Lembro-me de todas as coisas que eu já passei
Dediquei-me a todas aquelas pessoas que eu conheci
Sou um homem de sorte
Queria agradecer-lhes pelas vezes que tem estado comigo
Espero que signifique tanto para que vocês compartilhar essas memórias
Há uma luz guia que parece sempre brilhar sobre mim
Se eu fiz isso de novo eu seria feliz até o final
Sou um homem de sorte, tento ser um homem mais forte
Eu derramei uma lágrima ou duas, mas isso não faz de mim um homem mais fraco
Me fez um homem melhor, tenho dado tudo o que posso
Para um mundo que às vezes acha que eu sou um homem menor
Lembro-me de todas as coisas que eu já passei
Dediquei-me a todas aquelas pessoas que eu conheci
Sou um homem de sorte.

Lynyrd Skynyrd

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter guiado e por ter me dado discernimento ao longo do período de doutoramento.

Agradeço ao Professor Laudemir C.Varanda (Mi) pela orientação, paciência em todos estes anos de realização deste trabalho.

Agradeço a minha família em especial minha mãe, tia Niva e meu amado avô o seu “Chico” pelo amor, apoio e suporte em todos este anos e por tudo que até hoje ainda são e representam para mim.

Agradeço aos colegas de laboratório: João, Herbert, Daniel, Mônica, Rebecca e em especial aos colegas Watson Beck e ao Caio Guilherme (Maradona) pelas trocas de conhecimento e amizade ao longo do trabalho trabalho e interpretação de dados, eu os admiro e sou grata pelo apoio que me deram.

A minha segunda família em São Carlos que nunca deixou eu desistir, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida aqui, meus agradecimentos vão para Alan, Vanessa, Tiago (Teago), Samirys, Ricardo, Amilcar, Thales (Mileto), Moises, Karina Zaniolo e ao Emerson (Merson).

Agradeço aos meus amigos da época de graduação Marcelo (Kvera), Enilda, Marjorie (Biga) e ao meu amigo de anos Fernando (Tropa) pela amizade e companheirismo mesmo estando longe, vocês fizeram parte de tudo isso.

Aos amigos que fiz no mundo cervejeiro que me apoiaram e sempre torceram positivamente para a finalização deste trabalho.

Carpe Diem!

Colha logo os seus botões de rosa,

Pois o tempo vai correndo,

Esta flor que hoje sorri cheirosa,

Amanhã estará morrendo.

(Sociedade dos Poetas Mortos)

Existem cinco “hábitos” pelos quais se pode aprender a verdade:

Entendimento, ciência, sabedoria (filosofia), prudência e arte.

Livro: Ética a Nicômaco, VI, 3-7.

Resumo

O desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia, as nanopartículas magnéticas tem intensificado o interesse em várias áreas do conhecimento, devido as inúmeras aplicações, como em: catálise, diagnóstico, sensores, etc. Atualmente, as nanopartículas com potencialidade de aplicação em biomedicina que pode se destacam as ferritas magnéticas que apresentam comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Este trabalho foi desenvolvido com intuito de obter nanopartículas magnéticas de ferrita MFe_2O_4 , com (M= Fe, Co, Ni e Cu) com controle de tamanho, forma, composição química e estrutural, dos quais foram sintetizados pelo método de decomposição térmica, poliol e injeção a quente, utilizando diferente precursores metálicos (acetilacetionato, acetato e complexos metálicos de oleato) para adequação das melhores condições de síntese. O método de decomposição térmica se mostrou satisfatório para obtenção de óxido de ferro com tamanho e forma controlados, porém para este método não foram obtidas as ferritas de níquel, cobre e cobalto com composição química, estrutural com tamanho e forma regulares. O método do poliol modificado foram obtidas ferritas de níquel e cobalto com controle de tamanho, forma, composição química, estrutural, porém não se mostrou satisfatória para obtenção de ferrita de cobre. O método de injeção a quente possibilitou a obtenção de ferrita de cobre, mas não se mostrou efetivo para formação de ferrita de níquel e ferrita de cobalto. O sistemas caroço-casca do recobrimento das partículas magnéticas com sílica, foi realizado pelo método de microemulsão reversa com a hidrólise básica de tetraetilortosilicato, formando assim partículas com o núcleo magnético protegido por uma camada polimérica modificando a superfície e possibilitando um caráter hidrofílico da partícula. Foram obtidas amostras recobertas com sílica de óxidos de ferro e ferrita de níquel respectivamente, com controle da espessura de camada e apenas um núcleo magnético por partícula. A funcionalização da superfície com o reagente trietilvinilsilano foi realizada de acordo com dois método de condensação: catálise básica e catálise ácida, onde foi possível observar em ambos os métodos através da técnica no infravermelho, regiões no espectro que indicam a ligação Si-O-Si e regiões que indicam a possível presença do grupo vinil ($-CH=CH_2$) livre na superfície do sistema caroço-casca. Portanto foi possível a obtenção de um sistema híbrido orgânico-inorgânico com a superfície contendo grupos funcionais que podem ser reativos, abrindo a possibilidade da utilização deste material para futuros testes de aplicações como sensor multifuncional.

Palavras-chaves: nanopartícula magnética, ferrita, recobrimento, funcionalização, vinil silano.

Abstract

The development of nanoscience and nanotechnology, magnetic nanoparticles has intensified interest in various areas of knowledge, due to the numerous applications, such as: catalysis, diagnosis, sensors, etc. Currently, nanoparticles with potential for application in biomedicine that can stand out the magnetic ferrites that have superparamagnetic behavior at room temperature. This work was developed with the aim of obtaining magnetic nanoparticles of ferrite MFe_2O_4 , with ($M = Fe, Co, Ni$ and Cu), and with control the size, shape, chemical composition and structure of which were synthesized by the thermal decomposition method, polyol and hot injecting, using different metal precursors (acetylacetonate, acetate and complex metal oleate), and to adjust the optimum conditions of synthesis. The thermal decomposition method proved to be satisfactory for obtaining iron oxide with controlled size and shape, but for this method not obtained the nickel, copper and cobalt ferrites with a chemical composition, with a regular structural size and shape. The polyol method was obtained with nickel and cobalt ferrite with size, shape and chemical composition, but it was not satisfactory for copper ferrite. The heat injection method allowed obtaining copper ferrite, but it was not effective for the formation of nickel ferrite and cobalt ferrite. The core-shell coating systems of the magnetic particles with silica were carried out by the reverse microemulsion method with the basic hydrolysis of tetraethylorthosilicate, thereby forming particles with the magnetic core protected by a polymer layer modifying the surface and enabling a hydrophilic character of the particle. Silica coated samples were obtained from iron oxides and nickel ferrite, respectively, with layer thickness control and only one magnetic core per particle. The surface functionalization with triethylvinylsilane reaction was carried out according to two condensation method: basic catalysis and acid catalysis, which was observed by both methods using the technique in infrared regions in the spectra which indicate the $Si-O-Si$ bond and regions that indicate the possible presence of the vinyl group free ($-CH=CH_2$), on the surface of the core-shell system. Therefore it was possible to obtain an organic-inorganic hybrid system with the surface containing functional groups that can be reactive, opening the possibility of the use of this material for future applications tests as multifunctional sensor.

Keywords: magnetic nanoparticle, ferrite, coating, functionalization, vinyl silane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema mostrando uma NPM com diversos ligantes funcionais possibilitando multifuncionalidade numa única nanopartícula.....	24
Figura 2- Fluxograma do procedimento experimental para a preparação dos complexos de oleato.....	27
Figura 3-Arranjo experimental utilizado nas sínteses de NPs: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) Capilar para injeção de gás, (5) mangueira de conexão de gases (6) condensador, (7) mangueira de entrada de água, (8) termopar conectado ao controlador de temperatura, (9) manta térmica, (10) controlador de temperatura e (11) barra magnética.	28
Figura 4-Fluxograma experimental para a síntese de NPM pelo processo poliol modificado.....	29
Figura 5-Rampas de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras (a) OxFe_{27}b , (b) OxFe_{28} e (c) OxFe_{02}	31
Figura 6-Fluxograma experimental para a síntese do óxido de ferro.....	32
Figura 7-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras (a) FeCo_{24} , FeCo_{26}b e FeCo_{29} e (b) $\text{FeCo}_{31}(\text{ol})$	34
Figura 8-Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartícula magnética de ferrita de cobalto $\text{FeCo}_{41}(\text{ol})$ utilizando complexo de oleato.	35
Figura 9-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeNi_8 , FeNi_{13} , FeNi_{14} , FeNi_{21} , FeNi_{23} e FeNi_{30}	36
Figura 10-Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartículas magnéticas utilizando complexo de oleato de ferro e níquel $\text{FeNi}_{32}(\text{ol})$	37
Figura 11-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras $\text{FeNi}_{37}(\text{ol})$	38
Figura 12- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeCu_{17}	39
Figura 13- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras $\text{FeCu}_{36}(\text{ol})$	40
Figura 14- Fluxograma do procedimento experimental para (a) síntese de ferrita de cobre e (b) para síntese de ferritas de níquel e ferrita de cobalto.	42
Figura 15- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses pelo método de injeção a quente (a) $\text{FeCu}_{18}\text{iq}$, (b) $\text{FeCo}_{25}\text{iq}$ e (c) $\text{FeNi}_{22}\text{iq}$	43
Figura 16- Fluxograma do procedimento experimental para o recobrimento das NPM com precursor de Sílica (TEOS).....	44
Figura 17-Difratograma obtido para amostra de OxFe_{02} , comparado ao padrão de difração para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629).	52
Figura 18- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) OxFe_{02} e (b) o histograma de distribuição do tamanho médio de partículas relativos às amostra OxFe_{02}	53

Figura 19- Curva de histerese magnética da amostra O _x Fe ₀₂ a temperatura de 300 K, submetida a um campo magnético aplicado de até 20 kOe.	54
Figura 20- Difrátograma obtido para amostra de NP sintetizadas com diferentes solventes: O _x Fe _{27b} em benziléter e O _x Fe ₂₈ octadeceno, com as respectivos padrões de difração em vermelho para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629) e em azul para fase FCC da Wustita(JCPDF 75-1550) 55	55
Figura 21- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) O _x Fe _{27b} e (b) histograma de distribuição do tamanhos médio de partículas relativos à amostras O _x Fe _{27b} , (c) O _x Fe ₂₈ e (d) o histograma de distribuição do tamanho médio de partículas relativos à amostra O _x Fe ₂₈	56
Figura 22- Curva de histerese magnética da amostra O _x Fe _{27b} a temperatura , submetida a um campo magnético aplicado de até 20 kOe.	57
Figura 23- Curva de histerese magnética da O _x Fe ₂₈ , submetida a um campo magnético de 20kOe... 58	58
Figura 24- Perfil termogravimétrico da Fe(ol) em preto, e em azul a sua derivada (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.	59
Figura 25- Difrátograma O _x Fe _{35(ol)} sintetizada com precursores de complexo de oleato, com as respectivos padrões de difração em vermelho para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629) e em azul para fase FCC da Wustita(JCPDF 75-1550).	60
Figura 26- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra O _x Fe _{35(ol)} e (b) o histogramas de distribuição do tamanhos médio de partículas relativos à amostras O _x Fe _{35(ol)}	61
Figura 27- Curva de histerese magnética da O _x Fe _{35(ol)} , submetida a um campo magnético de 20kOe.	61
Figura 28- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo ₂₄ e (b) FeCo ₂₉	63
Figura 29- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo _{26b} e (b) o histograma de distribuição de tamanho de partícula	64
Figura 30-Difrátograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo _{26b} . Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto	65
Figura 31-Perfil termogravimétrico da Co(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.	66
Figura 32- Difrátograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo _{31(ol)} . Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDS 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto.	67
Figura 33- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo _{31(ol)} e (b) o histograma de distribuição de tamanho de partícula.	68
Figura 34-Curva de histerese magnética da FeCo _{31(ol)} , submetida a um campo magnético de 20kOe.	69
Figura 35-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeCo _{41(ol)}	70

Figura 36- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo41(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto .	71
Figura 37-MET das amostras de ferrita de níquel: (a) FeNi8; (b) FeNi13; (c)FeNi14 (d) FeNi21; (e) FeNi23 e (f) FeNi30.	73
Figura 38- Perfil termogravimétrico da Ni(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.	75
Figura 39- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi32(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.	76
Figura 40- (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi32(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.	77
Figura 41- Curva de histerese magnética da FeNi32(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.	78
Figura 42- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi34(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.	79
Figura 43- (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi34(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.	80
Figura 44- Curva de histerese magnética da FeNi34(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.	80
Figura 45- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi37(ol) . Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.	81
Figura 46- (a e b) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi37(ol).	82
Figura 47-(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi40(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.	83
Figura 48-Difratoograma obtido para amostra FeCu17 e os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10).	85
Figura 49- Perfil termogravimétrico da Cu(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica	86
Figura 50- Difratoograma obtido para amostra FeCu33(ol) e os padrões de difração em vermelho (JCPDS 19-629) da magnetita e em azul a ferrita de cobre (JCPDS 77-10).	87
Figura 51-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a e b) FeCu33(ol).	88
Figura 52-Curva de histerese magnética da FeCu33(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.	88

Figura 53-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCu36(ol) e (b) FeCu39(ol).....	89
Figura 54- Difratoograma obtido para amostra FeCu1b. Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita, em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10) e em verde (JCPDS 65-7002) para FeCu4.....	90
Figura 55- Difratoograma obtido para amostra FeCu18iq. Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita, em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10) e em verde (JCPDS 65-7002) para FeCu4.....	92
Figura 56- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCu18iq (b) histogramas de distribuição de tamanho de partículas.	93
Figura 57- Curva de histerese magnética da FeCu18iq, submetida a um campo magnético de 20kOe.	94
Figura 58- Microscopia eletrônica de transmissão das amostras obtidas pelo método de injeção a quente (a) FeNi22iq e (b) FeCo25iq.....	94
Figura 59- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReOxFe27b@75_TEOS e (b) ReOxFe27b@100_TEOS.	96
Figura 60- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) OxFe28@SiOH e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.	97
Figura 61- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReOxFe27b@SiOH e (b) histogramas de distribuição tamanho de partícula.....	98
Figura 62- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReFeNi34(ol)10_SiOH, (b)ReFeNi34(ol)20_SiOH, (c) ReFeNi34(ol)30_SiOH e (d) histogramas de distribuição tamanho de partículas para ReFeNi34(ol)30_SiOH.....	99
Figura 63- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReFeNi32(ol)31_SiOH, (b)ReFeNi32(ol)47_SiOH.	100
Figura 64- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReFeNi35(ol)10_SiOH.....	101
Figura 65- Representação hipotética da reação das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica funcionalizadas com o reagente trietoxivinilsilano.	102
Figura 66- Espectro no IR da amostra OxFe28@SiOH funcionalizada com o grupo vinil silano pelo método de catálise ácida.	103
Figura 67- Espectro no IR da amostra OxFe28@SiOH funcionalizada com o grupo vinil silano pelo método de catálise básica.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Setores da indústria e suas aplicações no campo da nanotecnologia.	16
Tabela 2- Reagentes utilizados nas sínteses e respectivos grau de pureza.....	26
Tabela 3- Quantidades molares dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de óxido de ferro.	30
Tabela 4- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Cobalto..	33
Tabela 5- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Níquel. ..	35
Tabela 6- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Cobre.....	38
Tabela 7- Quantidades de reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de ferrita de cobre (FeCu18iq), Níquel (FeCu22iq) e cobalto (FeCu22iq) via injeção a quente.....	41
Tabela 8- Amostras teste para o recobrimento com seus respectivos tamanho, forma e concentração das amostras medidas por espectrometria de absorção atômica de chama (EAA).....	45
Tabela 9- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de ferro.....	62
Tabela 10- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de cobalto.....	72
Tabela 11- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de níquel.....	84

LISTA DE ABREVIações

Acac = acetilacetionato

AO = ácido oleico

Co(Ol) = complexo oleato de cobalto

Cu(Ol) = complexo oleato de cobre

DDD = 1,2 dodecanodiol

D_m = diâmetro médio

DTG = derivada termogravimétrica

DRX = difratometria de raios X

EAA= espectroscopia de Absorção Atômica de chama

EDX = Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

FCC = cúbica de fase centrada

FeCo = ferrita de Cobalto

FeCu= ferrita de Cobre

FeMeiq = ferrita (método injeção a quente) (Me= Co, Ni, Cu)

FeMe(ol) = ferrita (precursor complexo oleato de Me (Me= Ni, Co,Cu))

Fe(Ol) = complexo oleato de ferro

FTIR = espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HCl = ácido clorídrico

HDD = 1,2 hexadecanodiol

H_c = campo coercivo ou coercitivo

IQ = injeção á quente

MET = microscopia eletrônica de transmissão

M_s = magnetização de saturação

NH₄OH = hidróxido de amônia

NP = nanopartícula

NPM = nanopartícula magnética

OMA= Oleilamina

OxFe = óxido de ferro

OxFe(ol) = óxido de ferro (precursor complexo oleato)

ReFeMe = partícula magnética de ferrita recoberta com sílica (Me= Ni, Co, Cu)

ReOxFe = partícula magnética de óxido de ferro recoberta com sílica

TEOS = Tetraetilortosilcato

TEVS = trietilxivinilsilano

TGA = análise termogravimétrica

VSM = magnetometria de amostra vibrante

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Nanopartículas Magnéticas.....	17
1.2 Ferrita.....	18
1.3 Recobrimento das nanopartículas.....	21
1.4 Funcionalização da superfície de nanopartícula magnética	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivos específico.....	25
3 METODOLOGIA	26
3.1 Reagentes.....	26
3.2 Síntese dos complexos de Oleatos (Ferro, Níquel, Cobre e Cobalto)	26
3.3 Síntese das nanopartículas magnéticas (NPM).....	28
3.3.1 Síntese das NPM de ferritas pelo processo poliol modificado.....	28
3.3.2 Óxido de Ferro (ferrita de ferro ou magnetita)	29
3.3.3 Ferrita de Cobalto	33
3.3.4. Ferrita de Níquel	35
3.3.5 Ferrita de Cobre	38
3.3.6 Síntese das NPM pelo processo poliol modificado com injeção a quente. .	40
3.3.7 Recobrimento das Nanopartículas Magnéticas com sílica pelo método de Microemulsão Reversa	43
3.3.8 Funcionalização das NPM recobertos com sílica com Trietilvinilsilano....	46
4 CARACTERIZAÇÃO	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Síntese pelo processo poliol modificado	50
5.1.1 Óxido de Ferro.....	51
5.1.2 Ferrita de Cobalto	62
5.1.3 Ferrita de Níquel	72
5.1.4 Ferrita de Cobre	84
5.1.5 Injeção à Quente	90
5.2 Recobrimento das Nanopartículas Magnéticas com sílica pelo método de Microemulsão Reversa.....	95

5.3 Funcionalização com Tetraetilvinilsilano das NPM recobertos com sílica.....	101
6 CONCLUSÕES	106
7 PERSPECTIVAS	108
REFERENCIAS	109
ANEXO A- MAGNETISMO	115

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e as inovações nanotecnológicas vêm ao longo de décadas ganhando cada vez mais interesse em inúmeras áreas do conhecimento, se destacando como uma área multidisciplinar e como ferramenta para síntese de novos materiais, tais como: polímeros, cerâmicas, compósitos, entre outro^{1, 2}.

A nanociência se ocupa do estudo de materiais, sistemas ou dispositivos que possuem pelo menos uma de suas dimensões da escala “nano” (do grego que quer dizer “anão”), a qual se refere a um bilionésimo de metro (10^{-9} m). O estudo dos sistemas nanométricos, dentre eles o desenvolvimento de nanopartículas (NP), está ligado, por definição aceita na literatura, à agregados de átomos com um diâmetro entre 1 e 100 nm. Esses materiais com tamanhos que se encontram nessas dimensões apresentam propriedade físicas e químicas, diferentes de materiais iguais ou similares em dimensões macroscópicas².

A Tabela 1, mostra algumas das aplicações da nanotecnologia em várias áreas no setor indústria.

Tabela 1- Setores da indústria e suas aplicações no campo da nanotecnologia.

Industria	Aplicações
Setor energético	Células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas; dispositivos orgânicos emissores de Luz (OLEDs); nanocatalisadores; células a combustível ³
Meio ambiente	Nanocápsulas liberadoras de poluentes; nanopartículas de TiO_2 para degradação fotocatalítica de poluentes ⁴ .
Farmacêutica, biomédica	Nanopartículas magnéticas e “quantum-dots” para diagnósticos; nanofios; nanopartículas como intensificadores de imagem computadorizada ⁵
Química de materiais	Catalisadores com alta eficiência, fluidos magnéticos inteligente ⁶ .

Fonte: Autoria Própria

O interesse em pesquisas que buscam de materiais com tamanhos nanométricos é devido o fato que o comportamento de partículas apresentam fenômenos diferentes comparados com um material massivos (*bulk*). Tais efeitos intrinsecamente ligados ao tamanho, incluem fenômenos de interface (elevada relação superfície/volume), fenômenos de

confinamento quânticos, entre outros. O aumento da área de superfície de nanopartículas provoca também um aumento na reatividade, de maneira a conferir à estes materiais uma vasta aplicabilidade em processos químicos, em destaque para área de sensores e catálise^{1, 7}

1.1 Nanopartículas Magnéticas

O desenvolvimento de pesquisas que buscam novos métodos de síntese de nanopartículas de diversos materiais tem sido cada vez maior, e considerável destaque tem sido dado as nanopartículas magnéticas (NPM), sobretudo devido ao comportamento superparamagnético (contextualização no ANEXO-A) observado em escala nanométrica e a potencialidade de aplicação em biomedicina e gravação magnética^{8, 9}.

Na literatura existem vários métodos de síntese para obtenção de partículas magnéticas, os quais influenciam diretamente nas características do produto final. Os métodos mais utilizados e que merecem destaque são: co-precipitação¹⁰, microemulsão via micela reversa¹¹, combustão¹², métodos solvotérmicos¹³, poliol⁹, decomposição térmica^{14, 15} e injeção à quente¹⁶.

O método poliol foi descrito inicialmente por *Fievet*¹⁷ e colaboradores para síntese de partículas micrométricas utilizando a redução de íons metálicos em etilenoglicol sob altas temperaturas. Modificações no método de síntese foram desenvolvidas por outros pesquisadores, destacando se os trabalhos de S. Sun¹⁸ e colaboradores que utilizaram dióis de cadeia longa, propiciando modificações no processo de nucleação e consequentemente, levando à formação de partículas em escala nanométrica.

De acordo com os trabalhos sobre decomposição térmica de Sun e Zeng, a síntese de sistemas monodispersos com tamanho controlado de nanopartículas magnéticas, utilizando como precursor de ferro o acetilacetato de ferro(III), em altas temperatura de reação em solvente benziléter, na presença de ácido oleico e oleilamina. Neste método de síntese, se obtém nanopartículas magnéticas pequenas, sendo que nanopartículas maiores monodispersas com diâmetros de 20 nm podem ser sintetizadas e dispersos em solventes apolares pelo método de crescimento mediado por semente^{19, 20}.

As primeiras sínteses pelo método poliol com os dióis de cadeia longa, utilizavam precursores metálicos carbonílicos, os quais apresentam alta toxicidade, além de elevada volatilidade, dificultando o controle da composição química das nanopartículas sintetizadas. Para contornar esse problema mantendo o controle de forma e tamanho apresentado para a

síntese de nanopartículas pelo método poliol, novas modificações foram propostas na literatura. Dentre elas, destaca-se o trabalho de Varanda¹⁵ e colaboradores que propuseram a substituição de compostos tóxicos e voláteis por precursores metálicos mais estáveis como os acetilacetonatos, numa variação da metodologia denominada de processo poliol modificado. Algumas sínteses utilizando precursores de outros complexos metálicos, como por exemplo, na forma de acetatos e oleato também vêm ganhando atenção em alguns trabalhos na literatura devido à fácil obtenção, baixa toxicidade, alta estabilidade térmica e facilidade de manipulação desses compostos¹⁴.

Inúmeras aplicações das nanopartículas magnéticas vêm sendo amplamente estudadas e propostas devido as suas propriedades tais como, por exemplo: no armazenamento de dados²¹, tintas magnéticas²², descontaminação ambiental²³ e em biomédica com aplicações terapêuticas (hipertermia e liberação controlada)²⁴, etc.

1.2 Ferritas

Na natureza existem várias formas de óxidos de ferro, tais como a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e o mais antigo óxido de ferro encontrado abundantemente em rochas, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com maior grau de oxidação¹⁶. A estrutura cristalina nesses óxidos de ferro pode ser descrita em termos de sítios de ânions oxigênio (O^{2-}) com cátions ferro nos interstícios de uma geometria octaédrica ou tetraédrica. No caso da magnetita e maghemita os íons oxigênios estão dispostos em uma estrutura espinélio invertido com íons Fe(III) distribuídos entre sítios octaédricos e tetraédricos. A propriedade magnéticas dos óxidos de ferro é devido a presença de orbitais 3d com ocupação de 4 elétrons desemparelhados¹⁶, que encontram aplicação em inúmeras áreas do conhecimento como ferroelétrico¹⁹, iônico²⁰, supercondutor²⁵.

Magnetizações grandes e permanentes podem ser estabelecidas dentro dos metais ferromagnéticos (Fe, Co, Ni, Cu). Momentos de dipolo magnético atômico têm origem no "spin", que são emparelhados e mutuamente alinhados com momentos de átomos adjacentes. Emparelhamento antiparalelo de momento de "spin" de cátions adjacentes é encontrado em materiais iônicos²⁶. Aqueles nos quais existe cancelamento total de momentos de "spin" são denominados antiferromagnéticos. Com ferrimagnetismo, magnetização permanente é possível porque o cancelamento de momento de "spin" é incompleto. Para ferritas cúbicas, a

magnetização líquida resulta de íons divalentes (por exemplo, Fe^{2+}) que residem nos sítios octaédricos da rede, os momentos de "spin" deles sendo mutuamente alinhados²⁶.

Existem várias classes de materiais com a estrutura do tipo Espinélio, MgAl_2O_4 , sendo sua estrutura formada pelo empacotamento de ânions bivalentes dispostos em arranjo cúbico de face centrada. As ferritas podem ser representadas pela fórmula química MeFe_2O_4 , onde Me, é metal de transição (Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2}) que ocupa os interstícios formados pelos íons oxigênios, denominados sítios. As ferritas são óxidos cerâmicos que possuem propriedade magnética que estão relacionados aos íons que constituem sua estrutura dando-lhe característica de um composto iônico. Existem duas estruturas do tipo espinélio: a normal e a invertida²⁶⁻²⁸.

Na estrutura de espinélio normal os 8 cátions divalentes Me^{+2} estão dispostos ocupando os 8 sítios tetraédricos e os cátions trivalentes X^{+3} ocupam 16 sítios octaédricos. Na estrutura espinélio inversa os 8 dos 16 cátions trivalentes X^{+3} ocupam 8 sítios tetraédricos e 8 sítios divalentes Me^{+2} e 8 cátions trivalentes X^{+3} restante se encontram nos sítios octaédricos^{26, 28}. A estrutura espinélio das ferritas traz grande interesse tecnológico devido as propriedades magnéticas, ópticas, semicondutores e elétricas.

O autor L.Neél publicou um dos artigos mais importantes sobre o estudo teórico de ferritas, e foi através dele que se definiu e diferenciou as propriedades “ferrimagnéticas” e “ferromagnéticas”,²⁹. As ferrita magnéticas podem ser classificadas em duas diferentes estruturas cristalinas:

a) Cúbica: Estas estrutura têm a fórmula geral $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, em que M é um íon metálico divalente, como Cu, Ni, Fe, Co. A ferrita de cobalto $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ é conhecido como magneticamente duro “hard”, mas as outras ferritas cúbicas são magneticamente moles “soft”, tais como a $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ²⁶.

b) Hexagonal: A estrutura mais importantes neste grupo são ferritas de bário e estrôncio, $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SrO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$, que são magneticamente duros²⁶.

Os materiais magnéticos moles podem ser usados com dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternantes e cujas perdas de energia são baixa, sendo assim, a área relativa dentro da histerese é menor, tendo um perfil estreito e fino. Esses materiais exibem propriedade de alta permeabilidade inicial e baixa coercividade, ou seja, a magnetização de saturação é atingida com a aplicação relativamente baixa de campo (facilmente magnetizado e desmagnetizado). A magnetização de saturação é determinada somente pela composição do material^{26, 30}.

Como exemplo, ferritas cúbicas, a substituição de um íon divalente tal como Ni^{+2} ou Cu^{+2} em $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ mudará completamente a magnetização de saturação. Todavia, a suscetibilidade e campo coercivo (H_c) que também influenciam a forma da curva de histerese, são sensíveis a variações estruturais e não somente a composição. Defeitos estruturais como partículas contendo uma fase não-magnética ou vacâncias no material magnético tendem a restringir o movimento de paredes e domínio, aumentando o campo coercivo. Outra propriedade de materiais magnéticos macios é resistência elétrica^{26, 27}. As ferritas cerâmicas são comumente usadas para aplicações que requer materiais magnéticos macios devido sua propriedade de isolantes elétricos²⁷. As ferritas de níquel e ferritas de cobre apresentam diversas aplicações na área da catálise³¹⁻³⁴, estocagem de energia^{35, 36}, agente de contraste para ressonância magnética de imagem³⁷, pigmentos³⁸.

Materiais magnéticos duros são utilizados como ímãs permanentes, que apresentam uma alta resistência à magnetização, ou seja, em termos de comportamento de histerese, um material magnético duro tem uma alta remanência, campo coercivo, bem como possui baixa permeabilidade magnética inicial e altas perdas de energias por histerese. Os materiais magnéticos duros vem tomando crescente importância na área de armazenamento de informação, enquanto elementos semicondutores servem como memória primária, discos magnéticos são capazes de estocar maiores quantidade de informação^{26, 27}.

A ferrita de cobalto possui um grande interesse tecnológico devido as suas propriedades magnéticas e elétricas³⁹, como magnetorresistência e magneto-óptica, além de poder ser aplicado como ferrofluido⁴⁰, carregador de fármaco⁴¹ e em imagem por ressonância magnética⁴². A sua alta coercividade (5400 oe) e magnetização de saturação em torno de 80 meu g^{-1} , apresentando também estabilidade química e dureza mecânica, faz da ferrita de cobalto um material promissor para ser utilizado em várias áreas tecnológicas²⁷.

As ferritas podem ser preparadas por diversos métodos de coprecipitação¹⁰, hidrotérmico^{43, 44}, microondas⁴⁵, decomposição térmica⁴⁶, poliol⁴⁷ modificado etc. A síntese das nanopartículas magnéticas de ferritas, alguns parâmetros como: tamanho, forma, composição química, são fatores importantes que influenciam no comportamento químico e físico das partículas, bem como na sua propriedade magnética.

Para um melhor entendimento de magnetismos e esclarecimento de alguns termos, vide Anexo A- Magnetismo.

1.3 Recobrimento das nanopartículas

Há diversas aplicações das nanopartículas magnéticas como em ciências biomédicas, biologia molecular, entre outros, estes materiais precisam ser biocompatíveis, ou seja, precisam ser atóxicos ao organismo^{48, 49}. O recobrimento das nanopartículas magnéticas com materiais que permitam o isolamento ou o encapsulamento desses materiais que são biologicamente ativos estão sendo amplamente empregados para o uso na área biomédica⁵⁰.

Existem vários métodos de recobrimento de nanopartícula magnética que podem ser encontradas na literatura, tais como por síntese por pirólise⁵¹, sol-gel⁵², entre outros. O recobrimento das nanopartículas magnéticas tem como objetivo a proteção contra a oxidação e aglomeração, além de proporcionar estabilidade em meios ácidos ou básicos e em temperaturas mais elevadas.

A sílica vem sendo amplamente utilizada por sua grande estabilidade química, biocompatibilidade e versatilidade na modificação superficial⁵³. Vários trabalhos mostram a formação de compósitos de nanopartículas magnéticas/sílica para carregadores de drogas⁵⁴, catálise⁵⁵, entre outros.

Uma classe interessante de material utilizada no recobrimento de NPM são as siliconas. Os poli(organossiloxanos) ou siliconas (R_2SiO) são macromoléculas análogas aos polímeros orgânicos, com a diferença de que a cadeia principal destas macromoléculas é composta de ligações Si—O—Si em vez de ligações C—C como nos polímeros orgânicos. Como o silício faz quatro ligações, cada um possui dois grupamentos R ligados, que podem ser cadeias carbônicas simples, hidrogênio, ou cadeias carbônicas funcionalizadas. Os polissiloxanos lineares são basicamente obtidos por dois métodos: policondensação de siloxanos funcionalizados, ou polimerização por abertura de anéis de ciclossiloxanos⁵⁶.

A baixa energia de torção da ligação Si—O, resultante da distância de ligação e da nulidade de interação entre os pequenos átomos divalentes de oxigênio e a cadeia lateral, favorece a diversidade de conformações estruturais, o que é desejável na acomodação de grupos volumosos ao longo da cadeia lateral⁵⁷. Deve-se a estes mesmos fatores, também às geralmente baixas temperaturas de transição vítrea T_g dos polissiloxanos além da sua considerável estabilidade térmica⁵⁸. A possibilidade de retenção de grupos funcionais no esqueleto da cadeia de polissiloxanos permite estender o uso deste tipo de redes através da modificação da estrutura/composição inicial do precursor.

Em geral os processos empregados na modificação controlada da cadeia lateral, são feitos na etapa de reticulação/cura dos polímeros, e os mais comuns são: a policondensação, a indução radicalar por peróxidos, a irradiação com radiação UV, ou então a hidrossililação^{56, 59}. Dentre elas a reação de hidrossililação, tem sido em escala industrial normalmente empregada para a produção de borrachas de silicona de alto desempenho, “*paper-coating*”, moldes, entre outras. Como vantagem, a hidrossililação não promove liberação de subprodutos nem de compostos voláteis, ao contrário de outras reações envolvendo a cura de siliconas como, por exemplo, as reações de condensação⁵⁶. Além disso, esta reação é exotérmica e efetivamente favorecida com o auxílio de luz ultravioleta, radiação gama, descarga elétrica, temperatura e catalisadores tais como complexos metálicos, sendo os complexos de platina (II) e o paládio(II) os mais utilizados⁶⁰. Na ausência de catalisadores, entretanto, a reação é promovida a temperaturas elevadas (>300°C)⁵⁶.

Polímeros baseados em siloxanos podem, também, ser combinados com componentes orgânicos gerando “híbridos orgânico-inorgânicos”. Estes materiais usualmente apresentam propriedades diferenciadas dos componentes que lhe deram origem, sendo uma excelente alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. A versatilidade na funcionalização dos híbridos orgânicos inorgânicos possibilita a preparação de materiais sensíveis a vários analitos incluindo oxigênio e/ou condições como temperatura⁶¹.

As reações químicas que acontecem tendo como método o processo sol-gel convencional⁶² estão baseadas em dois processos⁶³, sendo um processo de hidrólise e condensação, representado nas equações (7 e 8) abaixo:

1) Hidrólise do grupo alcóxido com formação de grupos reativos do tipo silanol

2) Condensação do grupo silanol, que leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel.

Condensação alcoólica

(onde R = grupo alquil)

No processo sol-gel a primeira etapa consiste na hidrólise que é bem conhecida, as etapas de condensação começam antes que a etapa de hidrólise finalize, tornando deste modo o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação de forma simultânea. As reações de hidrólise e condensações ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular, sendo que os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade, logo catalisadores do tipo ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e a etapa de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação dos grupos alcóxidos, seguido de ataque nucleofílico da água para a formação de um estado intermediário pentacoordenado⁶⁴.

O foco principal em modificar quimicamente a superfície da sílica é relacionar as propriedades da matriz, no caso da sílica gel, com aquelas relacionadas ao agente modificador imobilizado covalentemente na superfície, o qual pode ser um agente do tipo alcoxissilano modificado com moléculas orgânicas, ou incorporação de metais. Desta forma o material final apresenta característica da matriz inorgânica como resistência mecânica e térmica e da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos básicos de Lewis para conferir propriedades quelantes nesses sítios⁶⁴.

A modificação da superfície da sílica usualmente pode ser feita através de reações com agente sililantes, também chamadas organossilanos, que podem ser comerciais ou sintetizados em laboratório. Esses reagentes proporcionam uma série de reações de imobilização, que dão origem aos compostos híbridos inorgânicos-orgânicos, os quais podem ser preparados nas formas de sílica modificada, filossilicato, sílica mesoporosa⁶⁵.

1.4 Funcionalização da superfície de nanopartícula magnética

Atualmente é indispensável o desenvolvimento de estratégias de proteção e estabilização química da superfície das NP, seja durante ou após sua síntese. As diferentes camadas de proteção são utilizadas não somente para estabilizar as nanopartículas, mas para conferir a estas uma funcionalização adicional de acordo com as aplicações desejadas, tornando-as, por exemplo, biocompatíveis, biosseletivas, interagentes ou, mais recentemente, conferindo as NPM um conjunto de múltiplas características e propriedades, sendo estas denominadas de nanopartículas multifuncionais^{66, 67}, como representado na Figura 1.

Figura 1- Esquema mostrando uma NPM com diversos ligantes funcionais possibilitando multifuncionalidade numa única nanopartícula. Adaptado⁵

Fonte: Corr, S. A.; Rakovich, Y. P.; Gun'ko, Y. K. 2008.

Dentre os inorgânicos destacam-se a sílica⁶⁸, carbono⁶⁹ e metais nobres como ouro e prata. Os poliméricos podem ser subdivididos em naturais e sintéticos e atualmente na literatura é possível encontrar uma ampla variedade de compostos com aplicações biomédicas específicas⁶⁷. Adicionalmente, pode ser realizado um novo recobrimento com moléculas biológicas tais como: anticorpos, proteínas, diversos agentes terapêuticos, DNA/RNA mediadores, agentes facilitadores de permeação, entre outras⁷⁰, sobre o núcleo magnético previamente recoberto. Tais recobrimentos, como mostrado na Figura 1, conferem novas características e propriedades ainda mais específicas como biosseletividade e/ou multifuncionalidade às NP, fazendo com que estas passem a reconhecer especificamente a membrana de determinadas células/tecidos ou grupos ativos de certas proteínas. Essas novas moléculas presentes no recobrimento são denominadas de ligantes funcionais e a eficiência dos processos para os quais as mesmas são utilizadas parece depender intimamente do rigoroso controle da quantidade de biomoléculas presentes nas NPM⁷¹.

2 OBJETIVOS

Preparar nanopartícula magnéticas recobertas com sílica para formação de sistemas caroço-casca e funcionalização da superfície com ligante vinil silano.

2.1 Objetivos específicos

- (i) Utilizar diferentes precursores metálicos (Fe, Co, Ni e Cu) para síntese de NPM na forma de ferritas e/ou óxidos magnéticos pelo métodos do poliol modificado e injeção de precursor a quente para obtenção de nanopartículas magnéticas com composição química, tamanho, forma e comportamento superparamagnético;
- (ii) Recobrimento das NPM com sílica (caroço-casca), visando a modificação da superfície e hidrofilição em solvente polar, aumentar a estabilidade coloidal em meio aquoso, além de fornecer grupos reativos na superfície da partícula que possibilitam a funcionalização.
- (iii) Funcionalização com ligante vinil silano das NPM recobertas com sílica, buscando a modificação da superfície com o grupo vinílico livre na superfície da partícula.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os reagentes comerciais possuem pureza analítica (P.A.) que está especificada na Tabela 2. Não foi realizado nenhum tratamento prévio de purificação.

Tabela 2- Reagentes utilizados nas sínteses e respectivos grau de pureza.

Reagente	Pureza %
Acetilacetato de Ferro (III)	99
Acetato de Cobre (II) monohidratado	98
Acetilacetato de Níquel (II)	97
Acetilacetato de Cobalto (II)	97
Benziléter	99
Octadeceno	90
Ácido Oleico	90
Oleilamina	70
1,2 dodecanodiol	90
1,2 hexadecanodiol	90
NaOH	99
Cloreto de Ferro (III)	99
Cloreto de Níquel (II)hexahidratado	98
Cloreto de Cobre (II)dihidratado	99
Cloreto de Cobalto(II)hexahidratado	97
Etanol	98
Ácido oleico	90
Hexano	98,5
TEOS	98
Ciclohexano	99
Amônia	30
Igepal CO-520	98

Fonte: Autoria Própria

3.2 Síntese dos complexos de Oleatos (Ferro, Níquel, Cobre e Cobalto)

Para a síntese dos complexos de oleato metálico, foram preparadas soluções contendo 20 mmol dos respectivos cloretos metálicos, a saber, ferro(III), níquel(II), cobre(II) e cobalto(II) solubilizados em 100 mL de etanol. A solução contendo o cátion metálico de interesse foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL, o qual foi adicionado um volume de ~21

mL de ácido oleico (60 mmol) e homogeneizada por agitação magnética por 10 minutos. Uma solução aquosa de concentração 1 mol/L de NaOH foi preparada e adicionada lentamente sob agitação à mistura contendo os precursores metálicos até a formação e total separação de uma nova fase.

Depois de observada a formação da nova fase foi adicionada a mistura, 120 mL de hexano e mantido sob agitação magnética por 10 minutos, onde o precipitado foi solubilizado na fase orgânica. Toda a síntese foi realizada em temperatura ambiente. Para separação e purificação dos complexos de oleato foi utilizado um funil de separação e a mistura lavada várias vezes com água ultrapura.

Devido à formação de emulsão do sistema depois de algumas lavagens com água, foi utilizada solução aquosa e diluída de cloreto de sódio para promover o efeito “salting out” evitando assim, perdas de material e uma melhor separação de fase orgânica que contém os complexos de oleato. Após as lavagens, os materiais foram mantidos a 70 °C em estufa por 24 horas para a evaporação do solvente e mais 36 horas em estufa a vácuo a 70 °C. Ao final, os oleatos foram mantidos em atmosfera de nitrogênio e armazenados em dessecador. A Figura 2 apresenta o fluxograma do procedimento experimental da síntese dos complexos de oleato por sistema similar a titulação, utilizando solução alcalina.

Figura 2- Fluxograma do procedimento experimental para a preparação dos complexos de oleato

Fonte: Autoria Própria

3.3 Síntese das nanopartículas magnéticas (NPM)

O procedimento experimental para as sínteses das nanopartículas magnéticas se baseou no processo poliol modificado. Em todas as sínteses foi utilizado sistema de refluxo composto por uma manta de aquecimento, um condensador de Graham e um balão de três bocas. O aquecimento do sistema foi efetuado com o uso de controlador ligado a um termopar imerso no meio de reação e a homogeneização da reação foi mantida por agitação magnética. A Figura 3 apresenta o aparato experimental geral do sistema de síntese.

Figura 3-Arranjo experimental utilizado nas sínteses de NPs: (1) balão de reação, (2) agitador magnético, (3) rolhas para vedação, (4) Capilar para injeção de gás, (5) mangueira de conexão de gases (6) condensador, (7) mangueira de entrada de água, (8) termopar conectado ao controlador de temperatura, (9) manta térmica, (10) controlador de temperatura e (11) barra magnética.

Fonte: Autoria Própria

3.3.1 Síntese das NPM de ferritas pelo processo poliol modificado

O procedimento geral para síntese nanopartícula de ferritas de Fe, Ni, Cu e Co é ilustrado no fluxograma da Figura 4. As quantidades de reagentes utilizadas nas diferentes amostras sintetizada, estão apresentadas em tabelas na descrição dos procedimentos específicos em cada caso, bem como a nomenclatura utilizada para cada amostra. Os

surfactantes utilizados são designados como OAM e AO, respectivamente para oleilamina e ácido oleico.

Figura 4-Fluxograma experimental para a síntese de NPM pelo processo poliol modificado.

Fonte: Autoria Própria

3.3.2 Óxido de Ferro (ferrita de ferro ou magnetita)

Para obtenção de NP de óxidos de ferro o procedimento de síntese segue o fluxograma representado na Figura 4. Diversas variações de síntese foram estudadas ao longo do período e algumas das principais variações e condições estão especificadas na Tabela 3.

Tabela 3- Quantidades molares dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de óxido de ferro.

Amostra	Agente Redutor	OAM (mmol)	AO (mmol)	Fe(acac) ₃ (mmol)	Solvente
OxFe27b	1,2 dodecanodiol	8	8	2	Benziléter
OxFe28	---	---	16	4	Octadeceno
OxFe02	---	---	8	2	Octadeceno
OxFe35(ol)	---	---	1	1,5(Fe(ol) ₃)	Octadeceno

Fonte: Autoria Própria

Em todas as síntese de óxido de ferro foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). Para a síntese da OxFe02 foram adicionados ao sistema Fe(acac)₃ (2,0 mmol), ácido oleico (8,0 mmol), octadeceno (7mL) sob agitação. Inicialmente o sistema foi aquecido até 100°C por 10 minutos para a solubilização dos reagentes e em seguida, a temperatura foi aumentada para a temperatura de reflexo (~ 320°C) e mantida por uma hora. Após o resfriamento do sistema, a dispersão contendo as partículas foi transferida para tubos de centrífuga de 50 mL, sendo o volume completado com etanol para promover a precipitação e purificação das mesmas.

Para OxFe27b foram adicionados o precursor de ferro, Fe(acac)₃, AO, o solvente benziléter, e o agente redutor (1,2 dodecanodiol). A síntese da amostra OxFe28 foi realizada sem o agente redutor e na presença de ácido oleico (AO). Inicialmente o sistema foi aquecido até a temperatura de 100 °C por 30 minutos para a solubilização e completa homogeneização dos reagentes. Para amostra OxFe27b, o sistema foi aquecido em um segundo patamar de 210 °C por um período de 60 minutos e em seguida a temperatura de refluxo do solvente e mantido por 60 minutos.

Para a amostra OxFe28, o solvente utilizado foi o octadeceno e após o patamar para solubilização dos reagentes o sistema foi aquecido diretamente até a temperatura de refluxo (~ 320°C) e mantido por 60 minutos. As rampas de aquecimento, assim como as taxas de aquecimento utilizadas nas sínteses estão apresentadas na Figura . 5

Figura 5-Rampas de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras (a) O_xFe₂₇b, (b) O_xFe₂₈ e (c) O_xFe₀₂.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 6 mostra o esquema de síntese para a amostra O_xFe₃₅(ol) , onde foram adicionados o precursor complexo de oleato de ferro Fe(Ol)₃ (em substituição ao precursor de acetilacetionato), ácido oleico (AO) e solvente (octadeceno). Inicialmente o sistema foi submetido ao ultrassom por 15 minutos para solubilização dos reagentes e, então, aquecido e homogeneizado a 60°C com taxa de aquecimento e 10°C/min, seguido por um segundo patamar a 80°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. A temperatura foi então aumentada para 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e, finalmente, para a temperatura de refluxo do solvente utilizado a 320°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Todos os patamares foram mantidos em temperatura constante por 60 minutos e sob agitação com barra magnética.

Figura 6-Fluxograma experimental para a síntese do óxido de ferro

Fonte: Autoria Própria

Após o resfriamento a temperatura ambiente, a dispersão contendo as partículas foi transferida para tubos de centrifuga e foi adicionado aos tubos um pequeno volume de hexano e esta mistura foi mantida em banho de ultrassom por 20 minutos, adicionado isopropanol para promover a precipitação das partículas e centrifugadas a 9500 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi descartado, o precipitado redisperso em hexano e o processo de lavagem repetido por mais 4 vezes. Após a última lavagem, o precipitado foi redisperso em hexano e armazenado em um frasco de vidro. Os patamares das temperaturas de refluxo foram variados de acordo com o solvente utilizado em cada síntese.

Foram utilizadas valores de temperatura acima da temperatura de decomposição de 210°C para a O_xFe_{27b} e a 260°C para O_xFe₁₉ para verificar o efeito da cristalinidade para esses materiais, bem como efeitos de crescimento e de forma das partículas.

Foi feita análise termogravimétrica da amostra O_xFe_{35(ol)} em atmosfera de ar sintético para determinar as temperaturas de decomposição térmica do material, bem como espectroscopia de absorção atômica para a análise de pureza do material.

3.3.3 Ferrita de Cobalto

Para obtenção das NP de ferritas de cobalto o procedimento de síntese é descrito no fluxograma da Figura 4 e as quantidades de reagentes especificados na Tabela 4. As quantidades molares dos surfactantes e o tipo de agente redutor foram variados com o intuito de adequar uma proporção ótima para o controle de forma e tamanho das nanopartículas magnéticas. Para as amostras FeCo24, FeCo26b e FeCo29 o sistema de reação inicialmente foi aquecido a temperatura de 100 °C por 30 minutos para a solubilização dos reagentes e, em seguida, num segundo patamar de 210 °C por um período de 120 minutos. Finalmente, a temperatura foi aumentada para o refluxo e mantida por 60 minutos. As rampas de aquecimento, assim como as taxas de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeCo24, FeCo26b e FeCo29 esta apresentada na Figura 7. Após o resfriamento do sistema a temperatura ambiente, as amostras foram purificadas como descrito para as amostras de óxido de ferro. Após a última lavagem, o precipitado foi redisperso em hexano e armazenado em um frasco de vidro.

Tabela 4- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Cobalto.

Amostra	Redutor [#] (mmol)	OAM (mmol)	AO (mmol)	Precursor de Co (mmol)	Precursor de Fe (mmol)	Solvente
FeCo24	3,6HDD	10	10	0,3 [Co(acac)] ₂	0,6 [Fe(acac)] ₃	Benziléter
FeCo26b	3,6HDD	3,6	3,6	0,3 [Co(acac)] ₂	0,6 [Fe(acac)] ₃	Benziléter
FeCo29	7,6DDD	9	6	0,3 [Co(acac)] ₂	0,6 [Fe(acac)] ₃	Benziléter
FeCo31(ol)	---	---	1,1	0,75 [Co(ol)] ₂	1,5 [Fe(ol)] ₃	Octadeceno
FeCo41(ol)	---	---	1,1	0,75 [Co(ol)] ₂	1,5 [Fe(ol)] ₃	Benziléter

[#] HDD: 1,2 hexadecanodiol e DDD: 1,2 dodecanodiol

Fonte: Autoria Própria

Figura 7-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras (a) FeCo24, FeCo26b e FeCo29 e (b) FeCo31(ol).

Fonte: Autoria Própria

Na síntese da FeCo31(ol), inicialmente o sistema foi submetido ao ultrassom por 15 minutos para solubilização dos reagentes devido ao aspecto pastoso do precursor oleato. O sistema foi aquecido e homogeneizado a 60°C com taxa de aquecimento e 10°C/min. Foram utilizados patamares de aquecimento a 80°C com taxa de aquecimento de 5°C/min a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, e na temperatura de refluxo do solvente utilizado (~320°C) com taxa de aquecimento de 10°C/min. Todos os patamares foram mantidos em temperatura constante por 60 minutos e sob agitação magnética. Após o resfriamento, a dispersão foi avolumada com isopropanol para promover a precipitação das partículas e centrifugadas a 9500 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado redisperso em hexano e o processo de lavagem repetido por mais 4 vezes. Após a última lavagem, o precipitado foi redisperso em hexano e armazenado em um frasco de vidro. A Figura 7 apresenta o fluxograma representativo para a síntese das ferritas de cobalto, exemplificado para a amostra FeCo41(ol), onde foram utilizados patamares de temperatura em tempos menos e benziléter como solvente.

Figura 8-Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartícula magnética de ferrita de cobalto FeCo41(ol) utilizando complexo de oleato.

Fonte: Autoria Própria

Todas as amostras sintetizadas foram armazenadas em refrigeradores para evitar a evaporação do solvente.

3.3.4. Ferrita de Níquel

As principais amostras foram sintetizadas de acordo com as quantidades mostradas na Tabela 5, a qual apresenta além das quantidades de reagentes, os códigos das amostras.

Tabela 5- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Níquel.

Amostra	Redutor [#] (mmol)	OAM (mmol)	AO (mmol)	Precursor de Ni (mmol)	Precursor de Fe (mmol)	Solvente
FeNi8	3,6 DDD	3,6	3,6	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,6 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeNi13	3,6 HDD	3,6	3,6	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,6 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeNi14	3,6 DDD	7	7	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,6 [Fe(acac) ₃]	Benziléter

FeNi21	3,6 HDD	10	10	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,7 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeNi23	3,6 HDD	3,6	10	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,7 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeNi30	3,6 HDD	3,6	10	0,3 [Ni(CO ₂ CH ₃) ₂ .H ₂ O]	0,7 [Fe(OL) ₃]	Benziléter
FeNi32(ol)	---	---	1,1	0,75 [Ni(OL) ₂]	1,5 [Fe(OL) ₃]	Octadeceno
FeNi34(ol)	---	---	1,1	0,75 [Ni(OL) ₂]	1,5 [Fe(OL) ₃]	Benziléter
FeNi37(ol)	---	---	0,55	0,4 [Ni(OL) ₂]	0,75 [Fe(OL) ₃]	Octadeceno
FeNi40(ol)	---	---	1,1	0,75 [Ni(OL) ₂]	1,5 [Fe(OL) ₃]	Octadeceno

HDD: 1,2 hexadecanodiol e DDD: 1,2 dodecanodiol

Fonte: Autoria Própria

Para as sínteses FeNi8, FeNi13, FeNi14, FeNi21, FeNi23 e FeNi30 de ferrita de níquel o sistema de reação foi inicialmente aquecido até a temperatura de 100 °C por 30 minutos para a solubilização completa dos reagentes, seguido pelos seguintes patamares: 210 °C por 120 minutos, e na temperatura de refluxo do solvente, mantido por 60 minutos. As rampas de aquecimento, assim como as taxas de aquecimento utilizadas nas sínteses dessas amostras estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeNi8, FeNi13, FeNi14, FeNi21, FeNi23 e FeNi30.

Fonte: Autoria Própria

Para a síntese das amostras utilizando o precursor de oleato (FeNi32(ol), FeNi34(ol), FeNi37(ol) e FeNi40(ol)) a Figura 10 mostra um fluxograma representativo para a procedimento. O sistema foi inicialmente sonificado em banho de ultrassom por 15 minutos e

mantido sob agitação magnética por 120 minutos antes de ser levado ao aquecimento. Então, foi aquecido a 60 °C por 15 minutos para a solubilização dos reagentes, a 80 °C também por 15 minutos, sendo que neste patamar o fluxo de nitrogênio foi retirado do sistema. Um terceiro patamar a 200 °C por 60 minutos e finalmente ao refluxo por 60 minutos completaram a rota proposta.

Figura 10-Fluxograma do procedimento experimental para a síntese de nanopartículas magnéticas utilizando complexo de oleato de ferro e níquel FeNi32(ol).

Fonte: Autoria Própria

Assim como nos casos anteriores, as amostras foram purificadas por sucessivas lavagens e centrifugação e o precipitado redisperso em hexano e armazenado. Variações nas quantidades de reagentes foram realizadas com o intuito de obter uma proporção ótima para um melhor controle de forma e tamanho das nanopartículas magnéticas, conforme indicado na Tabela 5.

Com o intuito de diminuir a quantidade de reagentes, foi feita a síntese da FeNi37(ol) em 12,5 mL de octadeceno e os patamares de temperatura utilizados são mostrados na Figura 11. Os patamares foram modificados após a realização da análise termogravimétrica do oleatos de níquel que mostrou uma temperatura de inicial (T_{onset}) de perda de massa em 292°C, a qual foi relacionada com o início da decomposição térmica do precursor.

Figura 11-Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeNi37(ol).

Fonte: Autoria Própria

Cabe ressaltar que as proporções dos reagentes foram calculadas com base nos resultados de espectroscopia de absorção atômica (EAA) realizada nos precursores, com a qual se estimou a pureza e a quantidade de metal nos reagentes sintetizados. Os resultados da EAA indicaram pureza de 79% para o Ni(ol) e de 82,4% para Fe(ol). Todas as amostras sintetizadas foram armazenadas em refrigeradores para evitar a evaporação do solvente.

3.3.5 Ferrita de Cobre

As principais amostras foram sintetizadas de acordo com as quantidades mostradas na Tabela 6, a qual também apresenta os códigos das amostras.

Tabela 6- Quantidades dos reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de Ferrita de Cobre.

Cod. Amostra	Ag. Redutor (mmol)	OAM (mmol)	AO (mmol)	Sal Precursor de Cobre (mmol)	Sal Precursor de Ferro (mmol)	Solvente
FeCu17	3,6 [1,2dodecanodiol]	3,6	3,6	0,3 [Cu(acac) ₂]	0,6 [Fe(acac) ₃]	Octadeceno
FeCu33	---	---	1,1	0,75 [Cu(OL) ₂]	1,5 [Fe(OL) ₃]	Octadeceno
FeCu36(ol)	---	---	0,55	0,4 [Cu(OL) ₂]	0,75 [Fe(OL) ₃]	Octadeceno
FeCu39(ol)	---	--	1,1	0,4 [Cu(OL) ₂]	0,6 [Fe(OL) ₃]	Benziléter
FeCu1b	---	---	8	0,6 [Cu(acac) ₂]	1,3 [Fe(acac) ₃]	Octadeceno

Fonte: Autoria Própria

O sistema de reação foi inicialmente aquecido até a temperatura de 100 °C por 30 minutos para a solubilização completa dos reagentes. Em seguida o sistema foi aquecido a 260 °C por 120 minutos e a temperatura de refluxo do solvente por 60 minutos, como mostrado na Figura 12 para a amostra FeCu17. O processo de lavagem se deu como nos casos anteriormente descritos e a temperatura do segundo patamar foi definida conforme os resultados da análise termogravimétrica para o acetilacetonato de cobre que mostrou o início da perda de massa em 262°C.

Figura 12- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeCu17.

Fonte: Autoria Própria

No caso das sínteses realizadas com os precursores de complexos metálicos de oleato, por exemplo para a amostra FeCu36(ol), os reagentes foram colocados inicialmente em banho de ultrassom por 15 minutos e, posteriormente deixado sob agitação magnética por 60 minutos para homogeneização dos reagentes. As rampas e patamares de aquecimento foram modificadas de acordo com as características do precursor de oleato, e um exemplo do procedimento utilizado pode ser observado na Figura 13.

Figura 13- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses das amostras FeCu36(ol).

Fonte: Autoria Própria

Novamente, o patamar a 280 °C foi estabelecido através da temperatura inicial de perda de massa (decomposição térmica observada na análise térmica) do oleato de níquel, cujo valor foi de 230 °C. O valor ajustado em 280 °C foi feito com base em resultados de amostras anteriores que mostraram baixa incorporação de cobre. Desta forma, ajustou um patamar acima da temperatura de decomposição do cobre e próxima a do oleato de ferro. A proporção de reagentes foi calculada com base nos resultados de EAA, os quais indicaram pureza de 79% para o oleato de cobre.

Para a amostra FeCu39(ol), o solvente do meio de reação foi trocado por benziléter, o patamar intermediário fixado em 200°C, pouco abaixo da temperatura inicial de decomposição do oleato de cobre e o refluxo a 295 °C, correspondente ao ponto de ebulição do solvente. Ainda, no intervalo de aquecimento a 80 °C, o fluxo de nitrogênio foi desligado do sistema na tentativa de favorecer a formação do óxido. Para a síntese da FeCu1b, o sistema foi inicialmente aquecido até a temperatura de 100°C por 30 minutos para a solubilização completa dos reagentes e em seguida o sistema levado diretamente à temperatura de refluxo do solvente (octadeceno) 320 °C por um período de 60 minutos. Nesta amostra não foram utilizados como precursores acetilacetonatos sem a presença de redutores, ou seja, o diol e a oleilamina.

3.3.6 Síntese das NPM pelo processo poliol modificado com injeção a quente.

Uma variação ao processo poliol foi a injeção a quente do sal precursor²⁵. As quantidades de reagentes utilizadas em cada caso estão apresentadas na Tabela 7. Para obtenção das NP de ferritas de cobre, níquel e cobalto o procedimento de síntese seguiu de

acordo com o fluxograma representado na Figura 14. A Figura 14a apresenta o sistema de síntese para ferrita de cobre e a Figura 14b o sistema de síntese para ferrita de níquel e de cobalto.

Tabela 7- Quantidades de reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de ferrita de cobre (FeCu18iq), Níquel (FeCu22iq) e cobalto (FeCu22iq) via injeção a quente.

Amostra	Ag. Redutor (mmol)	OAM (mmo)	AO (mmol)	Sal Precursor M ⁺² (mmol)	Precursor de Ferro (mmol)	Solvente
FeCu18iq	3,6 [1,2DDD]	3,6	3,6	0,3 [Cu(CO ₂ CH ₃) ₂]	1,3 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeCu20iq	3,6 [1,2DDD]	3,6	3,6	0,3 [Cu(acac) ₂]	0,9 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeNi22iq	3,6 [1,2HDD]	3,6	3,6	0,3 [Ni(acac) ₂]	0,7 [Fe(acac) ₃]	Benziléter
FeCo25iq	3,6 [1,2DDD]	3,6	3,6	0,3 [Co(acac) ₂]	0,6 [Fe(OL) ₃]	Benziléter

Fonte: Autoria Própria

Para as sínteses utilizando a técnica de injeção à quente, foi feito anteriormente análise termogravimétrica dos precursores metálicos acetilacetato de ferro, níquel, cobalto e cobre para saber as temperaturas de decomposição térmica desses reagentes. Apenas para o caso da ferrita de cobre, também foi testado o precursor de acetato de cobre (FeCu20iq). Os reagentes utilizados nas sínteses foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Figura 14- Fluxograma do procedimento experimental para (a) síntese de ferrita de cobre e (b) para síntese de ferritas de níquel e ferrita de cobalto.

Fonte: Autoria Própria

Para todas as sínteses de ferrita de cobre (FeCu18iq), ferrita de níquel (FeNi22iq) e ferrita de cobalto (FeCo25iq) foi utilizado o mesmo sistema constituído pelo balão de 3 bocas de fundo redondo conectado ao condensador de Graham e sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, como descrito na sessão 3.3. No caso da ferrita de cobre, amostra FeCu18iq, o sistema de reação foi inicialmente aquecido até a temperatura de 100 °C por 30 minutos para a solubilização completa dos reagentes. Em seguida o sistema foi aquecido em um segundo patamar de 260 °C e foi injetado no meio de reação solução de precursor acetilacetonato de ferro, que foi previamente solubilizado em 5 mL de solvente dibenziléter e aquecido a 80 °C para a injeção. O sistema foi, então, mantido por um período de 120 minutos, em seguida foi aquecido em um terceiro patamar até a temperatura de refluxo e mantido por 60 minutos.

Para a ferrita de níquel (FeNi22iq) e ferrita de cobalto (FeCo25iq), após a solubilização dos reagentes a 100 °C, o sistema foi aquecido a 210 °C e foi injetado no meio de reação solução acetilacetonato de níquel para a amostra FeNi22iq e precursor de

acetilacetonato de cobalto para amostra FeCo25iq que foram previamente solubilizado em 5mL de solvente dibenziléter e aquecido a 80°C. As rampas e as taxas de aquecimento utilizadas nas sínteses via injeção a quente estão apresentadas na Figura 15. Após o resfriamento do sistema, as partículas foram lavadas e estocadas como nos casos anteriores.

Figura 15- Rampa de aquecimento utilizadas nas sínteses pelo método de injeção a quente (a) FeCu18iq, (b) FeCo25iq e (c) FeNi22iq.

Fonte: Autoria Própria

3.3.7 Recobrimento das Nanopartículas Magnéticas com sílica pelo método de Microemulsão Reversa

Nesta etapa do trabalho foram feitos vários testes para o recobrimento com uso do método de microemulsão reversa com o objetivo de encontrar para o controle de tamanho, forma e recobrimento homogêneo de partículas individuais do sistema nanoparticulado. Os testes foram realizados para analisar a influência da quantidade em proporção relativa de NPM e o precursor de Sílica (TEOS- Tetraetilortosilicato). As melhores condições para o recobrimento das NPM serão descritas a seguir e representadas na Figura 16 através do fluxograma.

Figura 16- Fluxograma do procedimento experimental para o recobrimento das NPM com precursor de Sílica (TEOS).

Fonte: Autoria Própria

Antes de efetuar as sínteses de recobrimento, foi necessário encontrar a concentração das amostras de óxido de ferro e das ferritas, para isso foi realizada medida de absorção atômica de chama. Nos primeiros testes de recobrimento, sem fazer a determinação da concentração da amostra O_xFe27b, foi retirada uma alíquota da dispersão que foi seca em estufa para obtenção do pó, para esses testes foi utilizada uma massa de NPM de 5mg de material. O pó foi disperso em 15 mL de ciclohexano e submetido a ultrassom por 10 minutos, concomitantemente foi preparada uma mistura de 0,8mL de surfactante Igepal CO-520[®] em 15,8 mL de ciclohexano que também foi homogeneizado por 10 minutos em ultrassom. As dispersões das NPM e do surfactante em solvente ciclohexano foram misturadas em um tubo de ensaio de 60 mL e após 10 minutos e agitação mecânica, foram adicionados 130µL de solução de NH₄OH_(aq) 30% (v/v). Este procedimento foi feito em dois tubos de

ensaio separados, no tubo 1 foi adicionado 75 μL de TEOS, e no tubo 2 foi colocado 100 μL de TEOS. Os tubos foram mantidos a temperatura ambiente, sob agitação mecânica por 24 horas. Ao término da reação, foram adicionados aos tubos, alíquotas de metanol e lavados por várias vezes com mistura de metanol/etanol.

As amostras foram recolhidas e armazenadas em frasco de vidro dispersas em etanol. As amostras foram codificadas como ReOxFe27@75_TEOS e ReOxFe27@100_TEOS , respectivamente. Para a determinação da concentração das soluções estoques de nanopartículas por EAA, foram retiradas alíquotas conhecidas das dispersões de OxFe28 , OxFe27b , FeNi32(ol) , FeNi34(ol) , FeCo31(ol) e OxFe35(ol) , e adicionadas em um tubo de ensaio contendo 1 mL de solução de água régia para a digestão da matéria orgânica das amostras. Os tubos de ensaio foram colocados em banho térmico com água a 70°C por 24 horas. Após este período as amostras foram retiradas dos tubos de ensaio e colocadas em balões volumétricos e preenchidos com solução aquosa contendo 2% HNO_3 . Sabendo a concentração das amostras, como mostradas na tabela 8, foi possível fazer os testes de recobrimento usando as amostras em solução sem precisar seca-las, minimizando possível agregação.

Tabela 8- Amostras teste para o recobrimento com seus respectivos tamanho, forma e concentração das amostras medidas por espectrometria de absorção atômica de chama (EAA).

Cod. Amostra	D_m de Partícula (nm)	Forma	Concentração da amostra por EAA (g L^{-1})
OxFe28	$29,7 \pm 3,30$	esferoidal	13,7
OxFe27b	$5,4 \pm 0,98$	esferoidal	11,02
FeNi32(ol)	$4,6 \pm 0,80$	esferoidal	8,34
FeNi34(ol)	$7,7 \pm 0,92$	esferoidal	6,37
FeCo31(ol)	$5,6 \pm 0,83$	esferoidal	9,82
OxFe35(ol)	$6,0 \pm 1,22$	Pseudoesférica	20,3

Fonte: Autoria Própria

A amostra de óxido de ferro (OxFe28) foi escolhida para os testes de recobrimento. Em um tubo de ensaio de 60 mL, foram adicionados 34 mL de ciclohexano e 1,8 mL do surfactante Igepal CO-520[®], esta mistura foi homogeneizada por 15 minutos em agitador mecânico. Uma alíquota da dispersão da amostra OxFe28 (massa de NP= 86 mg) foi transferida para um tubo de ensaio pequeno para a evaporação do solvente (hexano), e após sua completa evaporação as NPM foram redispersas com 4 mL de ciclohexano, a dispersão

foi mantido em ultrassom para homogeneização por 15 minutos. Em seguida a dispersão foi adicionada ao tubo de ensaio contendo o surfactante e ciclohexano e, a mistura foi mantida em agitação mecânica por 10 minutos. Passado este tempo foi adicionada à mistura 310 μL de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 30% (v/v) e novamente homogeneizada por 10 minutos. Por fim foi adicionado ao sistema de reação 360 μL de TEOS e agitação mecânica permaneceu por 24 horas a temperatura ambiente. Ao final do processo a mistura foi transferida para tubo de centrífuga e foram feitas lavagens com metanol e etanol. Os tubos contendo a amostra foi posto em banho de ultrassom por 15 minutos e centrifugado a 9500 rpm por 20 minutos. O precipitado foi redisperso em etanol e a amostra, denominada de OxFe28@SiOH foi armazenada. Procedimento similar foi adotado para as amostras FeNi32(ol) , FeNi34(ol) , FeCo31(ol) e OxFe35(ol) , $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 30% (v/v) e de TEOS, respectivamente, para 390 μL e 460 μL . Ainda, diferentes concentrações de NPM foram utilizadas, a saber: FeNi32(ol) 16 e 47mg/L, FeNi34(ol) 10, 20 e 30mg/L e para OxFe35(ol) 20mg/L da dispersão. Ao final, o precipitado resultante foi redisperso em etanol e as amostras, denominada ReFeNi32(ol)@SiOH , ReFeNi34(ol)@SiOH , ReFeCo32@SiOH e ReOxFe35(ol)@SiOH

3.3.8 Funcionalização das NPM recobertas com sílica com Trietilvinilsilano.

A funcionalização com grupos vinílicos terminais foi realizada visando adequar o material para, em trabalhos posteriores, promover a incorporação em sistemas hidrofóbicos, como siliconas ou outros polímeros similares. A funcionalização foi realizada com dois catalisadores distintos: ácido (HCl) e básico (NH_4OH), com o intuito de verificar se a natureza do catalisador influenciaria na quantidade de precursor vinil silicato funcionalizado na superfície da partícula. Uma porção da suspensão das nanopartículas ReOxFe28@SiOH em isopropanol foi seca em estufa a vácuo por 24 horas. Após a obtenção do pó, foram utilizados para ambas as sínteses 20mg de ReOxFe28@SiOH , 60 mL de etanol hidratado e 350 μL de TEVS. No sistema via catálise ácida foi utilizado uma concentração de 5 $\mu\text{mol/L}$ de ácido clorídrico e para a catálise básica a concentração de 5 $\mu\text{mol/L}$ de hidróxido de amônio.

O pó de ReOxFe28@SiOH foi adicionado em um balão de três bocas com etanol e foi colocado em ultrassom por 15 minutos para homogeneização das partículas no meio, em seguida o balão foi colocado em um agitador mecânico com haste metálica com rotação a 500 rpm, adicionados os respectivos catalisadores e, após 10 minutos para homogeneização, foi adicionado o TEVS, os sistemas permaneceram sob agitação mecânica a temperatura

ambiente por 24 horas. Após este período as partículas foram lavadas varias vezes com etanol e centrifugadas, as partículas foram separadas do sobrenadante e foram armazenadas dispersas em hexano.

4 CARACTERIZAÇÃO

Os parâmetros de tamanho, distribuição de tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando-se o microscópio eletrônico Philips CM120, operado a 120 kV, e o microscópio eletrônico TECNAI operado a 200 kV, ambos localizados no DeMa-UFSCar. Dispersões diluídas das amostras em hexano, exceto no caso da amostra recoberta com sílica, cujo solvente foi isopropanol foram gotejadas sobre um suporte de cobre previamente recoberto com filme polimérico de Formvar[®] e *sputtering* de carbono. O diâmetro médio e o desvio-padrão das nanopartículas foram determinados estatisticamente pela contagem de no mínimo 120 partículas a partir das micrografias eletrônicas. Foi determinado o grau de polidispersividade (σ = desvio-padrão/diâmetro médio) para as amostras e se considerou um limite de 10% para caracterizar um sistema monodisperso⁷².

A caracterização magnética das amostras foi realizada em magnetômetro de amostra vibrante (VSM), localizado no Instituto de Física da USP. As amostras foram preparadas compactando uma pequena quantidade na forma de pó, cuja massa foi previamente determinada, e uma capsula utilizada como porta-amostra. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com campo externo aplicado variando de -20 a 20 kOe.

Para a análise cristalográfica e a identificação das estruturas cristalinas presentes nas amostras, utilizou-se o difratômetro Siemens D-5005, localizado no DeMa-UFSCar e Bruker D8 Advance, ambos com radiação do cobre K α (λ = 1,5406Å), a velocidade de varredura de 0,02°s⁻¹ em 2 θ . As amostras foram preparadas gotejando-se uma dispersão dos nanomateriais em hexano na lâmina de vidro e deixando o solvente evaporar a temperatura ambiente. Para o caso da amostra recoberta com sílica, compactou-se a amostra em pó na lâmina de vidro utilizada como porta amostra.

A composição química semi-quantitativa foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) utilizando o equipamento de EDX Link Analytical, com detector de SiLi Pentafet, resolução de 133eV à 5,9keV, janela ultrafina ATW II (atmosfera Thin Window), (Isis System Serie 200), acoplado a um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss-Leica/400, no Instituto de Química de São Carlos.

As análises termogravimétricas (TG) para determinação das temperaturas de decomposição térmica dos oleatos de ferro, níquel, cobre e cobalto foram efetuadas no equipamento da TGA-50 da Shimadzu, taxa de aquecimento de 10°C por minuto e vazão de ar sintético de 100 mL/min. Para a análise foi utilizada massa dos complexos de oleato de 5mg

de cada amostra. Para a determinação das concentrações das dispersões dos óxidos de ferro e dos óxidos mistos, foi realizada análise elementar quantitativa (mg L^{-1}) de Fe, Ni, Co, Cu e espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA) no equipamento PinAAcle 900T (IQSC-USP).

Para a determinação da funcionalização do grupo vinil silano sobre superfície da partícula magnética recoberta com sílica foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), equipamento modelo Bruker utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram coletados no intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras onde se obteve uma média estatística dos sinais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese pelo processo poliol modificado

Nas últimas décadas o desenvolvimento de inúmeros métodos de síntese de nanopartículas magnéticas monodispersas com um controle de forma, tamanho e propriedade magnética, vêm sendo cada vez mais abordados na literatura. O método poliol que foi proposto por *Fiévet colaboradores*¹⁷ como observado na equação (9) propôs a redução de sais metálicos em temperatura elevadas utilizando um glicol de alto ponto de ebulição como solvente e agente redutor.

Com o aumento de temperatura o diol sofre oxidação que propicia a redução do cátion metálico, liberando no meio de reação outro agente redutor forte, o gás hidrogênio, que pode ser utilizado ou retirado do sistema por arraste de gás inerte.

Devido a rápida e homogênea nucleação do processo, estes fatores favorecem um controle de tamanho de partícula com tamanhos na escala nanométrica. De acordo com a literatura¹⁷ para síntese de nanopartículas magnéticas, difundiu-se a utilização de precursores de ferro, tais como o ferro pentacarbonil, porém estes compostos possuem agravantes como alta toxicidade e volatilidade, dificultando um controle na composição do produto final. Desta forma, o método do poliol modificado proposto por *Varanda e colaboradores*^{15, 60}, do qual se optou pela substituição do ferro pentacarbonil por um reagente com menor toxicidade, estabilidade termo-oxidativa a temperatura ambiente, como o caso dos sais de acetilacetato, acetato, complexo de oleato metálicos (Ni, Co, Cu e Fe), sendo a metodologia do poliol foi utilizada como base para as diversas sínteses realizadas.

Neste presente trabalho, a discussão dos resultados será dividida pelo método de síntese e pelo tipo de precursores utilizados para a síntese das nanopartículas magnéticas, o recobrimento da superfície das partículas com precursor de sílica e funcionalização com grupo vinil silano.

5.1.1 Óxido de Ferro

Como descrito no procedimento experimental, dois solventes diferentes foram utilizados na síntese de nanopartícula de óxido de ferro, o benziléter e o octadeceno. A utilização destes dois solventes com diferentes temperaturas de ebulição foi com o intuito de estudar a influência nas características finais do material. Para ambas as sínteses, foi utilizado um patamar de 100°C para a completa solubilização e homogeneização dos reagentes.

A síntese realizada com o solvente benziléter foi feita com um patamar intermediário para garantir a completa decomposição do precursor de ferro, que foi realizada a temperatura de 210 °C, um pouco acima da temperatura de decomposição do precursor acetilacetato de ferro(III), aproximadamente 180°C. A síntese realizada com solvente octadeceno não foi utilizada patamar intermediário, tendo apenas uma rampa até a temperatura de refluxo.

A síntese utilizando precursor complexo de oleato de ferro foi feita em octadeceno e também foi utilizado um patamar na temperatura de 200°C, um pouco abaixo da temperatura de decomposição que foi determinada pela técnica de termogravimetria, foi utilizada essa temperatura para método de comparação com as outras sínteses.

No difratograma de raios X apresentado na Figura 17, obtido para as amostras de óxido de ferro, a OxFeO_2 sintetizada em octadeceno, é sendo possível observar os planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de fase centrada (FCC) comparada com do padrão de difração da magnetita (JCPDS 19-629), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : 30,5°, 35,1°, 43,1°, 56,8°, 62,5°. Devido ao tamanho de partícula pequeno da amostra OxFeO_2 , a relação área/volume diminui e o perfil do difratograma apresenta picos alargados.

Figura 17-Difratograma obtido para amostra de OxFe02 , comparado ao padrão de difração para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629).

Fonte: Autoria Própria

A forma e o tamanho das partículas da OxFe02 analisadas por imagens de MET e mostradas na Figura 18 apresentou diâmetro médio de $4,7 \pm 0,55$ nm. De acordo com a literatura, o grau de polidispersividade, calculado a partir do diâmetro médio e desvio padrão de partículas (σ), pode ser considerado um limite de 10% do qual o sistema é classificado como monodispersos⁷². O valor calculado de σ para a OxFe02 foi 11%, podendo ser considerado sistema com partículas que apresentam baixa polidispersividade. Devido à presença de ácido oleico na superfície da partícula, este propicia uma melhor estabilidade coloidal quando as partículas são dispersas em solventes orgânicos evitando assim a formação de aglomerados.

Figura 18- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) O_xFeO₂ e (b) o histograma de distribuição do tamanho médio de partículas relativos às amostra O_xFeO₂.

Fonte: Autoria Própria

As propriedades magnéticas da amostra O_xFeO₂, indicaram através da curva de histerese magnética na Figura 19, magnetização de saturação $M_s = 27 \text{ emu g}^{-1}$ e comparado com a literatura que reporta o valor para a fase *bulk* para Fe₃O₄ (94 emu g^{-1})²⁶, a presença de grande quantidade de agente de superfície (ácido oleico) na partícula sendo que suas massas não foram subtraídos da massa total para o tratamentos dos dados. Ainda, partículas nanométricas tendem a apresentar defeitos devido a elevada superfície, características que afetam diretamente o comportamento magnético, diminuindo a magnetização de saturação. Na região ampliada da curva, é notado um pequeno valor de coercividade próximo a 0,02 kOe indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético.

Figura 19- Curva de histerese magnética da amostra OxFe02 a temperatura de 300 K, submetida a um campo magnético aplicado de até 20 kOe.

Fonte: Autoria Própria

Desta forma, pode-se concluir que a síntese da amostra OxFe02, resultou em uma fase cristalográfica que corresponde a estrutura da magnetita (FCC) em sua composição, assim como propriedade magnética, forma e tamanho de partículas adequados considerando os objetivos do trabalho.

O estudo da influência do agente redutor nas propriedades dos óxidos de ferro, foi realizada utilizando o 1,2 dodecanodiol para a OxFe27b. O difratogramas da Figura 20, obtido para as amostras de óxido de ferro, a OxFe27b sintetizada em benziléter, mostrou a relação dos picos e seus planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), comparada com do padrão de difração da magnetita (JCPDS 19-629), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : $30,1^\circ$, $35,6^\circ$, $43,2^\circ$, 57° , $62,8^\circ$.

A amostra OxFe28 sintetizada em octadeceno apresentou picos alargados e seus planos de difração (220), (311), (400) e (411) também compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de fase centrada (FCC) do padrão de difração da magnetita (JCPDS 19-629), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : 31° , $35,1^\circ$, $42,3^\circ$, $61,8^\circ$, entretanto, há o aparecimento de um pico na região de $36,4^\circ$ em 2θ que indica a presença da

estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC) da wustita (JCPDS 75-1550), como apresentada a Figura 20.

Figura 20- Difratograma obtido para amostra de NP sintetizadas com diferentes solventes: OxFE27b em benziléter e OxFE28 octadeceno, com as respectivos padrões de difração em vermelho para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629) e em azul para fase FCC da Wustita(JCPDF 75-1550).

Fonte: Autoria Própria

É possível ressaltar que o patamar de 210°C para a OxFE27b resultou apresentando picos com definição superior. A forma e o tamanho das partículas da OxFE27b e OxFE28 apresentadas na Figura 21, mostraram que independente do solvente utilizado as partículas apresentam forma esferoidal e um controle regular do tamanho. Os diâmetros médios para as amostras OxFE27b e OxFE28 foram respectivamente $5,4 \pm 0,98$ nm e $29,7 \pm 3,3$ nm. Os respectivos valores calculados de σ para as amostras OxFE27b e OxFE28 foram de 18% e 11%, podendo ser considerados sistemas com baixa polidispersividade.

Figura 21- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) OxFe27b e (b) histograma de distribuição do tamanho médio de partículas relativos à amostras OxFe27b, (c) OxFe28 e (d) o histograma de distribuição do tamanho médio de partículas relativos à amostra OxFe28.

Fonte: Autoria Própria

É possível observar que a amostra OxFe27b sintetizadas em benziléter apresentou um diâmetro médio de partícula menor, indicando que a presença de um patamar intermediário a 200°C não levou a um crescimento do tamanho de partícula, confirmando dos dados apresentados no DRX. O uso do agente redutor além de favorecer o processo de oxi-redução, ele também atua com o aumento da cinética de reação, isso acontece devido a presença em sua estrutura das hidroxilas que são mais reativas. A amostra OxFe28 sintetizada em octadeceno apresentou um diâmetro médio de partícula maior, indicando que a única rampa de temperatura utilizada levou ao crescimento da partícula, resultando no indicio de formação de uma fase secundária de wustita e em uma menor cristalinidade do produto final.

Com relação às propriedades magnéticas para a amostra O_xFe27b, é possível aferir através da curva de histerese magnética na Figura 22, uma magnetização de saturação $M_s = 25$ emu g⁻¹, relativamente menor quando comparado aos valores da literatura, como já discutido. Pode-se notar, ainda, na região ampliada da curva um pequeno valor de coercividade próximo a 0,04 kOe indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético.

Figura 22- Curva de histerese magnética da amostra O_xFe27b a temperatura , submetida a um campo magnético aplicado de até 20 kOe.

Fonte: Autoria Própria

As propriedades magnéticas da amostra O_xFe28, indicaram através da curva de histerese magnética na Figura 23, magnetização de saturação $M_s = 22$ emu g⁻¹, provavelmente devido a presença de grande quantidade de agente de superfície (ácido oleico) na partícula não foram subtraídos da massa total para o tratamentos dos dados. Adicionalmente, deve ser levado em conta a possível presença de fase wustita que possui propriedade antiferromagnética e contribui para a diminuição global da magnetização de saturação para o caso de um material ferrimagnético como a magnetita²⁹. A coexistência da fase wustita na amostra também pode ser identificada pelo perfil da curva de histerese onde há uma subida menos abrupta da magnetização em função do campo aplicado, levando a um perfil sigmoide

da curva. Esse comportamento evidencia a presença de fases magnéticas moles como, por exemplo, paramagnética ou antiferromagnética.

Na região ampliada da curva, é notado um pequeno valor de coercividade próximo a 0,1 kOe indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético. Um ponto a ressaltar na região ampliada da curva de magnetização é uma pequena inflexão (ombro), praticamente simétrico em relação à origem, ou seja, em campos positivos e negativos. Esse tipo de inflexão é característico da presença de duas ou mais fases com comportamento magnético distintos na mesma amostra, corroborando a presença da fase wustita.

Figura 23- Curva de histerese magnética da O_xFe₂₈, submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Para síntese da amostra O_xFe₃₅(ol), o precursor complexo de oleato de ferro foi sintetizado e caracterizado para a determinação de sua composição e propriedades química, antes de ser utilizado como reagente nas sínteses para as ferritas mistas e ferrita de ferro.

A primeira caracterização foi utilizando a técnica termogravimétrica para analisar as temperaturas de decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa do complexo de oleato de ferro (Fe(ol)). Como é possível observar na Figura 24, existem três regiões destacadas de perda de massa para o complexo de oleato de ferro. A região I (25-255°C) apresenta uma perda de massa de 11%, a região II (255-425°C) com uma perda de massa de 45%, a região III (425-510 °C) correspondendo à 25% de perda. Em temperaturas acima de

550°C apresentou 19% de resíduo sólido. Como não foi utilizada uma técnica adicional para identificar os produtos de cada etapa do perfil termogravimétrico, não é possível atribuímos quais são os produtos de decomposição. Através da análise termogravimétrica foi possível determinar a temperatura onset (T_{onset}), ou seja, a temperatura de início de perda de massa, que no caso do Fe(ol) foi de 153 °C.

Figura 24- Perfil termogravimétrico da Fe(ol) em preto, e em azul a sua derivada (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.

Fonte: Autoria Própria

O difratograma apresentado na Figura 25, obtido para a amostra O_xFe₃₅(ol) sintetizada com precursores de complexo de oleato, mostrou picos com seus planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de fase centrada (FCC) comparada com o padrão de difração da magnetita (JCPDS 19-629) centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ: 30,5°, 35,1°, 43,1°, 56,8°, 62,5°.

Figura 25- Difratoograma O_xFe₃₅(ol) sintetizada com precursores de complexo de oleato, com as respectivos padrões de difração em vermelho para fase FCC da Magnetita (JCPDF 19-629) e em azul para fase FCC da Wustita(JCPDF 75-1550).

Fonte: Autoria Própria

Conforme é apresentado na Figura 26, a amostra O_xFe₃₅(ol) mostrou diâmetro médio foi de $6,0 \pm 1,22$ nm e apresentou forma esferoideal. O valor calculado de σ para a O_xFe₃₅(ol) foi de 20% , podendo ser considerado sistema polidisperso

Figura 26- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra OxFe35(ol) e (b) o histogramas de distribuição do tamanhos médio de partículas relativos à amostras OxFe35(ol).

Fonte: Autoria Própria

As propriedades magnéticas da amostra OxFe35(ol), indicaram através da curva de histerese magnética na Figura 27, magnetização de saturação $M_s = 39 \text{ emu g}^{-1}$. Também é possível notar um pequeno valor de coercividade próximo a 0,1 kOe indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético.

Figura 27- Curva de histerese magnética da OxFe35(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Portanto todas as sínteses realizadas para obtenção de óxido de ferro, foram selecionados as amostras que estão apresentadas na Tabela 9, que mostrando em resumo as características de tamanho, forma e propriedade magnética, com partículas pequenas de 4,7 nm a partículas maiores próximas de 30 nm.

Tabela 9- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de ferro.

Cod. Amostra	D_m de Partícula (nm)	Forma	Magnetização de Saturação (emu g⁻¹)
OxFe02	4,7±0,55	Esférica	27
OxFe27b	5,4±0,98	Esférica	25
OxFe28	29,7±3,30	esferoidal	22
OxFe35(ol)	6,0±1,22	Esferoidal/Irregular	39

Fonte: Autoria Própria

5.1.2 Ferrita de Cobalto

Como descrito no procedimento experimental, todas as sínteses para obtenção da fase CoFe_2O_4 foram realizadas utilizando o benziléter e octadeceno como solvente. Para ambas as sínteses, foi utilizado um patamar de 100°C para a completa solubilização e homogeneização dos reagentes. A síntese contou com um patamar intermediário para garantir a completa decomposição do precursor de ferro, o qual foi realizado a temperatura de 210°C para FeCo_{24} , FeCo_{26} e FeCo_{28} e 200°C para $\text{FeCo}_{31}(\text{ol})$ e FeCo_{41} , um pouco acima da temperatura decomposição do precursor acetilacetato de ferro (III) em aproximadamente 180 °C e do precursor complexo de oleato de cobalto e oleato de ferro, como será abordado mais adiante.

A influência da quantidade de surfactante, natureza do precursor metálicos e presença ou não do agente redutor nos parâmetros de sínteses foi estudada visando à obtenção de nanopartículas com controle de forma, tamanho, composição química e estrutural. Uma vez conhecendo estes parâmetros, as nanopartículas com propriedades desejadas podem ser obtidas, de acordo com a sua necessidade de aplicação. Desta forma, algumas sínteses foram realizadas ajustando-se os parâmetros para obtenção de partículas esféricas ou esferoidais e com a fase cúbica relativa ao espinélio da ferrita de cobalto. A análise preliminar, neste caso, foi realizada através de microscopia de transmissão uma vez que a forma e tamanho da

nanopartícula é um parâmetro fundamental para as aplicações futuras que se deseja como sensores termo-ópticos.

Para a síntese da FeCo24 e FeCo26b foi utilizado o mesmo agente redutor (1,2 hexadecanodiol), sendo que somente as quantidades estequiométricas dos surfactantes foram alteradas, com uma razão em quantidades molares de aproximadamente 3 vezes menor para a FeCo26b. Pode-se observar nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na Figura 28 que mesmo alterando as quantidades molares de surfactante, a metodologia empregada não possibilitou o controle regular na forma das partículas.

Na síntese da amostra FeCo29, foi utilizado como agente redutor o 1,2 dodecanodiol a proporção molar oleilamina:ácido oleico (3:1). Como é possível observar na Figura 26b, as partículas mostraram irregularidades em sua forma apresentando partículas esferoidais, disformes e partículas facetadas, além da formação de aglomerados.

Figura 28- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo24 e (b) FeCo29.

Fonte: Autoria Própria

As partículas com forma esférica e uma boa estabilidade coloidal apresentam melhores propriedades magnéticas, desta forma as partículas sintetizadas pelo método poliol modificado para obtenção da fase ferrita de cobalto com forma e tamanho controlados se mostrou ineficaz. Devido à este fato não foram realizadas as demais caracterizações e a metodologia de síntese foi modificada na tentativa de obter melhores resultados para o sistema envolvendo a ferrita de cobalto.

Conforme é possível observar na figura 29, a FeCo26b que foi sintetizada com mesmas quantidades equimolares de ácido oleico: oleilamina:agente redutor, apresentou partículas com diâmetro médio de $5,8 \pm 0,7$ nm e grau de polidispersividade de 11,8% que identifica um sistema de partículas de baixa polidispersão.

Figura 29- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo26b e (b) o histograma de distribuição de tamanho de partícula .

Fonte: Autoria Própria

No difratogramas apresentado na Figura 30, obtido para a amostra de ferrita de cobalto FeCo26b sintetizada em benziléter, possível observar os planos de difração (220), (311), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de face centrada (FCC) comparada com do padrão de difração de ferrita de cobalto (JCPDS 22-1086, centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : $30,2^\circ$, $35,5^\circ$, $57,2^\circ$, $62,6^\circ$. Devido ao tamanho de partícula pequeno da amostra FeCo26b, o perfil do difratograma apresenta picos alargados, dificultando a diferenciação em relação à fase magnética, isoestrutural, como mostrado pela sobreposição dos padrões da ferrita de cobalto e magnetita (JCPDS 19-629) na Figura 30. Ressalta-se, ainda, que a reflexão alargada na região entre 20 - 25° em 2θ se refere ao halo de difração do porta amostra de vidro utilizado nas análises por DRX.

Figura 30-Difratograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo26b. Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto .

Fonte: Autoria Própria

Como a amostra FeCo26b, apresentou regularidade na forma e tamanho de partícula, bem como sua estrutura cristalina correspondente à ferrita de cobalto, o sistema de nanopartículas magnéticas mostrou-se promissora para as próximas etapas do presente trabalho. Entretanto, é necessário o estudo da propriedade magnética do material, que neste período de desenvolvimento do trabalho, não foi possível efetuar a medida de magnetização de amostra vibrante para essas partículas.

Para síntese da amostra FeCo31(ol), o precursor complexo de oleato de ferro e oleato de cobalto, Co(ol), foram sintetizados e caracterizados para a determinação de sua composição e propriedades química, antes de ser utilizado como reagente nas sínteses para as ferritas de cobalto.

A primeira caracterização foi utilizando a técnica termogravimétrica para analisar as temperaturas de decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa do complexo de oleato de cobalto (Co(ol)). Como é possível observar na Figura 31, existem três regiões principais de perda de massa do complexo de oleato de cobalto, sendo a primeira região (I,

25-200°C) com perda de massa de 17% que pode ser atribuída à perda de água e de solvente, a segunda região denominada de II (200-310°C) com perda de massa de 16%, a região III (310-435 °C) com 44%. Em temperaturas acima de 550°C a amostra apresentou 23% de resíduo sólido.

Figura 31-Perfil termogravimétrico da Co(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.

Fonte: Autoria Própria

A síntese da FeCo₃₁(ol) foi realizada com o uso dos precursores oleato de ferro e oleato de cobalto em solvente octadeceno. Comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de cobalto em roxo, se observa na Figura 32 que os planos de difração da amostra FeCo₃₁(ol), concordando com os planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de face centrada (FCC) do espinélio da ferrita de cobalto (JCPDS 22-1086), centrados respectivamente em 2θ: 30,1°; 35,54°; 37,6°; 43°; 57,2° e 62,6° indicam a formação da fase ferrita de cobalto. Este resultado está de acordo com a análise de espectroscopia de absorção atômica que apresentou uma razão da composição atômica dos metais Co:Fe (1,3:1,7) cuja fórmula pode ser representada por Co_{1,3}Fe_{1,7}O₄ e esses dados foram similares aos encontrados por EDX que mostrou razão molar Co:Fe de 1,2:1,8.

Figura 32- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo31(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDS 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto.

Fonte: Autoria Própria

Com relação à forma e tamanho das partículas apresentadas nas as imagens de microscopia da amostra FeCo31(ol) na Figura 33a e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula, as NPM apresentaram um diâmetro médio de $5,6 \pm 0,83$ nm e um valor de polidispersividade de 15%. Portanto a metodologia empregada mostrou-se satisfatória com um controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esféricas.

Figura 33- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCo31(ol) e (b) o histograma de distribuição de tamanho de partícula.

Fonte: Autoria Própria

O resultado da propriedade magnética para a amostra FeCo31(ol) realizado a 300K está apresentado na Figura 34, sendo possível observar pela curva de histerese um baixo valor de magnetização de saturação de $6,8 \text{ emu g}^{-1}$. E pode-se notar na região ampliada da curva um pequeno valor de coersividade próximo a $0,04 \text{ kOe}$ indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético.

Figura 34-Curva de histerese magnética da FeCo31(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Portanto de acordo com os resultados obtidos de DRX, EAA e MET a amostra FeCo31(ol) apresentou controle da estrutura, de composição química e de forma e tamanho de partícula, bem como sua propriedade magnética com um comportamento próximo ao superparamagnético, como desejado para a formação da ferrita de cobalto.

Na Figura 35 são mostradas as imagens de MET para a amostra FeCo41(ol), sintetizada com o precursor de oleato e na presença de um patamar intermediário de temperatura em 200 °C. Nas imagens da Figura 35, é possível notar que as partículas formam aglomerados do tipo *clusters*. O patamar de temperatura a 200°C foi introduzido no procedimento experimental na tentativa de melhorar a cristalinidade do material, bem como separar os processos de nucleação e crescimento para obter partículas mais regulares de tamanho e forma. O que se observou, no entanto, foi o comportamento oposto ao esperado. Analisando em conjunto as imagens da Figura 33 e o DRX da amostra apresentado na Figura 34, é notado a drástica diminuição da cristalinidade da amostra. Provavelmente, a nucleação efetiva das nanopartículas na temperatura do patamar intermediário, ocorreu na presença de excesso de oleato no meio de reação, levando a formação de pequenas partículas que, ao invés de crescerem, se organizaram em estruturas maiores devido às interações com as moléculas do surfactante.

Figura 35-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeCo41(ol).

Fonte: Autoria Própria

Para a amostra FeCo41(ol), as análises de MET, apresentaram uma concentração de partículas insuficiente para fazer o gráfico de distribuição do tamanho, sendo necessário refazer a medida para determinar de maneira consistente o diâmetro médio das partículas, na realidade, dos clusters observados. Ainda, lavagens adicionais com solventes orgânicos na amostra armazenada foram efetuadas devido à presença de compostos orgânicos contidos na dispersão em hexano de FeCo41(ol). O baixo número de partículas é facilmente explicado pela organização das mesmas para formar os clusters observados nas imagens da Figura 35 e, a grande quantidade de impureza orgânica na amostra, corrobora a ineficiência do patamar a 200 °C para a decomposição térmica adequada do precursor de oleato. O tamanho médio dos cluster foi estimado como sendo próximo a 76 nm, embora apresentem uma dispersão de tamanho relativamente larga, mas que não foi estatisticamente calculado pelo número pequeno da população medida. O resultado de análise EDX apresentou razão da composição atômica dos metais para o ferro de 56% e para o cobalto de 44% dando uma relação de Co:Fe (1,32:1,67), podendo ser representada a fórmula química como $\text{Co}_{1,32}\text{Fe}_{1,67}\text{O}_4$.

Comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de cobalto em roxo, se observa na Figura 36 algumas reflexões de baixa intensidade, sendo possível observar os planos de difração (220), (3110), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de face centrada (FCC) comparada com do padrão de difração da magnetita e da ferrita de cobalto, centrados respectivamente em 2θ : 30,4°; 35,6°; 57,2° e 62,7° indicando a formação da fase ferrita de cobalto. Devido à presença de compostos

orgânicos presentes na amostra, na preparação da placa de vidro para a medida de DRX a dispersão de FeCo41(ol) apresentou uma dificuldade na secagem e na aderência ao vidro.

Figura 36- Difrátograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeCo41(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita e em roxo (JCPDS 22-1086) para a ferrita de cobalto .

Fonte: Autoria Própria

Este resultado está de acordo com a análise de EDX que apresentou uma razão da composição atômica dos metais Co:Fe (1,3:1,7) compatível à formação da ferrita desejada. Portanto, de todas as sínteses realizadas para obtenção de ferrita de cobalto, foram selecionados as amostras que estão apresentadas na Tabela 10, as quais mostraram características de tamanho, forma e propriedade magnética coerentes com o esperado para a síntese. As nanopartículas individuais apresentaram tamanho ao redor 5,5 nm, destacando entre as amostras a que apresentou a formação de clusters de partículas com 75 nm de tamanho. Para determinar o comportamento magnético das amostras FeCo26b e FeCo41(ol), ainda se faz necessário a análise de magnetometria de amostra vibrante, não realizada até o

momento. A formação dos clusters de nanopartículas pode apresentar um efeito interessante na curva de histerese magnética intensificando algumas propriedades, como por exemplo, a magnetização de saturação, devido aos possíveis acoplamentos inter-partículas.

Tabela 10- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de cobalto.

Cod. Amostra	D_m de Partícula (nm)	Forma	Magnetização de Saturação (emu g⁻¹)
FeCo26b	5,8 ± 0,69	Esférica	-
FeCo31(ol)	5,6 ± 0,83	Esférica	6,8
FeCo41(ol)	≈ 76 nm	Cluster esférico	-

Fonte: Autoria Própria

5.1.3 Ferrita de Níquel

De acordo com o procedimento experimental, todas as sínteses para obtenção da fase ferrita de níquel (NiFe₂O₄) foram realizadas nos solventes benziléter ou octadeceno. Para ambas as sínteses, foi utilizado um patamar de 100°C para a completa solubilização e homogeneização dos reagentes. A síntese contou com um patamar intermediário para garantir a completa decomposição do precursor de ferro, o qual foi realizado a temperatura de 210°C, um pouco acima da temperatura de decomposição do precursor de acetilacetato de ferro (III). Para as amostras FeNi8, FeNi13, FeNi21 e FeNi23 o acetilacetato de níquel (II) foi utilizado como precursor de níquel e acetato de níquel(II) tetrahidratado para a FeNi30. O terceiro patamar na temperatura de refluxo do benziléter foi utilizado para o crescimento e consolidação da fase ferrita desejada. A quantidade de surfactantes, agente redutor e do precursor de níquel foram variadas para analisar a influência desses parâmetros nas características estruturais, forma e tamanho das nanopartículas. Os resultados da análise de MET são apresentados na Figura 37.

Figura 37-MET das amostras de ferrita de níquel: (a) FeNi8; (b) FeNi13; (c) FeNi14 (d) FeNi21; (e) FeNi23 e (f) FeNi30.

Fonte: Autoria Própria

Como é possível observar nas imagens de microscopia apresentadas na Figura 37, mantendo as mesmas quantidades molares de surfactante e alterando o agente redutor (1,2 hexadecanodiol ou 1,2 dodecanodiol) para as amostras FeNi8, FeNi13 e FeNi14, respectivamente representada pelas imagens (a), (b) e (c) na Figura 37, nota-se que não ocorreu um controle de forma regular das partículas apresentando formas e tamanhos variados. Na amostra FeNi14, pelo resultado da MET, é possível observar a existência de algumas partículas grandes e facetadas com tamanho de aproximadamente 100 nm e várias partículas menores. Nesta amostra, a quantidade de surfactantes, ácido oleico e oleilamina, foi duplicada em relação às amostras anteriores. Ao se aumentar ainda mais a quantidade de

agente de superfície na amostra FeNi21(Figura 37d) a quantidade de nanopartículas menores e com forma esférica parece ter aumentando, mas é ainda observado um grande número de partículas facetadas. Para a FeNi23(e), mantendo o mesmo agente redutor e ajustando a razão de surfactantes para 3:1 (oleilamina:ácido oleico), pode ser visto que ocorreu um melhor controle na forma da partícula, porém a FeNi23 apresentou aglomeração das partículas. O ácido oleico parece favorecer a formação de nanopartículas menores e com morfologia esférica, embora acabe ocorrendo interação entre as partículas devido ao excesso do surfactante que tende a ficar na superfície das mesmas. Por outro lado, o efeito da oleilamina no meio de reação ainda não está claro, mas parece favorecer nanopartículas na forma de lâminas achatadas (nanoplates). Para analisar a influência do precursor de níquel a FeNi30 foi sintetizada utilizando acetato de níquel e como é possível observar na Figura 37f, também não se obteve um controle na forma e tamanho das partículas. A amostra apresenta um aspecto de formação de heterodímeros e, tanto a composição como a estrutura dessas nanopartículas necessitam ser melhores avaliadas em trabalhos futuros.

Desta forma, assim como ocorreu com a as amostras de ferrita de cobalto, o processo poliol modificado não se mostrou efetivo para o controle da forma e do tamanho de nanopartículas de ferrita de níquel. No caso específico da amostra FeNi23, o controle de tamanho e da forma esférica foi obtido, no entanto, o controle foi alcançado em elevada concentração de ácido oleico durante a síntese o que dificulta o processo de lavagem. Mesmo não sendo considerado um resultado apropriado, essa amostra poderá vir a ser ajustada em relação à quantidade de ácido oleico permitindo obtenção de sistemas com menor grau de aglomeração. De maneira geral, a metodologia não foi considerada satisfatória para um controle regular de forma e tamanho de partícula e as amostras de ferritas de níquel obtidas não foram caracterizadas por outras técnicas.

Para síntese da amostra FeNi32(ol), os precursores complexos de oleato de ferro e oleato de níquel foram sintetizados e caracterizados para a determinação de sua composição e propriedades química, antes de serem utilizado como reagente nas sínteses para as ferritas de níquel.

A primeira caracterização foi utilizando a técnica termogravimétrica para analisar as temperaturas de decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa do complexo de oleato de níquel (Ni(ol)). Como é possível observar na Figura 38, existem três regiões de decomposição térmica do complexo de oleato de níquel, sendo a primeira região (I, 110-400°C) uma perda de massa de 59% que pode ser atribuída à perda de água e de solvente, seguida pela perda considerável da parte orgânica, indicando que a decomposição térmica tem

uma temperatura inicial ao redor de 290 °C. A região II (400-495°C) com uma perda de 15%, a terceira região (III, 495-630 °C) com 11%, sugerem a decomposição dos fragmentos orgânicos restantes e em temperaturas acima de 650°C apresentou 11% de resíduo sólido. Como não foi utilizada uma técnica adicional para identificar os produtos de cada etapa do perfil termogravimétrico, não é possível atribuímos quais são os produtos de decomposição.

Figura 38- Perfil termogravimétrico da Ni(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica.

Fonte: Autoria Própria

Para síntese da amostra FeNi32(ol) foram utilizando os precursores oleato de ferro e oleato de níquel em solvente octadeceno. Comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de níquel em azul, se observa na Figura 39 que as os picos de difração da amostra FeNi32(ol) correspondem aos os planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica fase ferrita de níquel (JCPDS 10-325), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : 30,1°; 35,54°; 43°; 57,2° e 62,6° indicam a formação da fase ferrita de níquel.

Este resultado está de acordo com a análise de espectroscopia de absorção atômica que apresentou uma razão da composição atômica dos metais Fe:Ni (2:1) cuja formula pode ser representada por $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_4$. Já os resultados de EDX também estão concordando com os demais resultados anteriormente apresentados, sendo que a proporção atômica para a amostra

FeNi₃₂(ol) referente ao ferro foi de 76% e de 24% para o níquel, dando uma relação estequiométrica de Fe:Ni (2,3:0,71).

Figura 39- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi₃₂(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.

Fonte: Autoria Própria

Com relação à forma e ao tamanho das partículas apresentadas nas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeNi₃₂(ol) na Figura 40a e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 40b, as NPM apresentaram um diâmetro médio de $4,6 \pm 0,80$ nm e um valor de polidispersividade de 17%.

Figura 40- (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi₃₂(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.

Fonte: Autoria Própria

O resultado da propriedade magnética para a amostra FeNi₃₂(ol) realizado a 300K está representado na Figura 41, sendo possível observar pela curva de histerese que não ocorre uma saturação do sistema no intervalo de campo externo sendo feita a varredura de $\pm 20 \text{ kOe}$. O máximo valor de magnetização foi de $4,3 \text{ emu g}^{-1}$ na região ampliada da curva observa-se um pequeno valor de coercividade próximo a $0,07 \text{ kOe}$, indicando comportamento superparamagnético. Embora o resultado de DRX sugira a formação da ferrita de níquel, o perfil de difração alargado e algumas inversões nos valores das intensidades relativas das reflexões, este resultado não podem ser considerados conclusivos. Por outro lado, o perfil da curva de histerese magnética mostra que, de fato, a ferrita de níquel não foi formada durante a síntese, ou pelo menos, não é uma amostra pura.

O perfil da histerese magnética evidencia uma amostra com características quase-paramagnética (comportamento próximo da linearidade com o campo aplicado com baixa intensidade de magnetização). Mesmo que as nanopartículas de ferritas de níquel apresentem valores de saturação magnética menores do que o material bulk, como esperado, o perfil da curva de histerese deve ser o de um material ferrimagnético, o que não foi observado para esta amostra. Um outro detalhe importante e que corrobora a não obtenção da fase pura de ferrita de níquel é o deslocamento da abertura do laço de histerese mostrado na região ampliada da Figura 41. Esse comportamento é tipicamente observado em sistemas que apresentam o efeito

de “*exchange bias*”, interações entre fases magnéticas diferenciadas, como magnetos moles e duros, ou diferentes efeitos cooperativos entre fases magnéticas e não-magnéticas ou paramagnéticas.

Figura 41- Curva de histerese magnética da FeNi32(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Desta forma podemos concluir que a amostra FeNi32(ol) de acordo com os resultados de DRX, EAA, EDX e MET apresentou composição química próxima ao esperado para a fase de ferrita de níquel e, regularidade de tamanho e forma. Entretanto, os dados de DRX não são conclusivos e o comportamento magnético sugere a possível formação de uma fase paramagnética em conjunto com uma possível fase ferrimagnética. Não é possível fazer qualquer afirmação conclusivo através dos dados obtidos, porém uma fase com formação de óxido de ferro com níquel adsorvido ou aleatoriamente distribuído na estrutura do óxido e, uma fase minoritária de magnetita ou ferrita de níquel (isoestruturais), poderia explicar o comportamento magnético observado na curva de histerese.

A amostra FeNi34(ol) foi sintetizada utilizando os precursores oleato de ferro e oleato de níquel em solvente benzíleter. Comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de níquel em preto, se observa na Figura 42, os picos de difração referentes aos planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de

coerência cristalográfica fase ferrita de níquel (JCPDS 10-325) centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : $30,1^\circ$; $35,54^\circ$; 43° ; $57,2^\circ$ e $62,6^\circ$, indicando a formação da fase ferrita de níquel.

Este resultado está de acordo com a análise de espectroscopia de absorção atômica que apresentou uma razão da composição atômica dos metais Ni:Fe (0,92:2,08) cuja fórmula pode ser representada por $\text{Ni}_{0,92}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$. Esta pequena diferença da proporção estequiométrica pode ser justificada devido à quantidade de Fe^{+2} ocupando os sítios octaédricos que deveriam estar sendo ocupados, na totalidade, pelos íons Ni^{+2} .

Figura 42- Difratograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi34(ol). Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.

Fonte: Autoria Própria

Com relação à forma e ao tamanho das partículas, apresentadas nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeNi34(ol) na Figura 43a, e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 43b, as NPM apresentaram um diâmetro médio de $7,7 \pm 0,92$ nm e um valor de polidispersividade de 11%. Portanto a metodologia empregada mostrou-se satisfatória com um controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esferoidal.

Figura 43- (a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi₃₄(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.

Fonte: Autoria Própria

O resultado da propriedade magnética para a amostra FeNi₃₄(ol) realizado a 300K está representado na Figura 44, sendo possível observar pela curva de histerese um valor de magnetização de saturação de 30 emu g⁻¹ e pela na região ampliada da curva um pequeno valor de coercividade próximo a 0,04 kOe, indicando comportamento superparamagnético.

Figura 44- Curva de histerese magnética da FeNi₃₄(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Desta forma podemos concluir que a amostra FeNi34(ol) de acordo com os resultados de DRX, EAA, EDX e MET apresentou composição química, estrutural cristalina, regularidade de tamanho e forma, bem como propriedade magnética compatíveis com a fase ferrita de níquel e comportamento próximo ao superparamagnético.

Para síntese da amostra FeNi37(ol), se utilizou os precursores oleato de ferro e oleato de níquel em octadeceno e foi estabelecido uma segundo patamar próximo a temperatura de início da decomposição térmica do oleato de níquel indicada pela análise termogravimétrica (290°C). Na Figura 45, através do resultados de DRX, foi possível comparar os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de níquel em preto, e estabelecer a correlação entre as reflexões observadas e os planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica fase ferrita de níquel (JCPDS 10-325), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : 30,2°; 35,6°; 43,3°; 57,4° e 62,8°. A reflexão alargada observada próximo ao valor de 20° em 2θ indica a possível formação da fase Hematita, mas é necessário um estudo mais minucioso deste material.

Figura 45- Difratoograma obtido para amostra de NP sintetizadas com precursores complexos de oleato. (a) FeNi37(ol) . Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em preto (JCPDS 10-325) para a ferrita de níquel.

Fonte: Autoria Própria

Com relação à forma e ao tamanho das partículas apresentadas nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeNi37(ol) na Figura 46a e 46b, não foi possível uma contagem de partículas devido à baixa definição das imagens, mas é possível notar que as partículas possuem uma irregularidade na forma, apresenta também aglomerados que dificultam ainda mais a interpretação do tamanho e forma das partículas. As imagens indicam a formação de nanopartículas multipodes em conjunto com partículas individuais com forma irregular.

Figura 46- (a e b) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi37(ol).

Fonte: Autoria Própria

Os resultado de difração de raios- X está de acordo com a análise por espectroscopia de absorção atômica que apresentou uma razão da composição atômica dos metais Ni:Fe (1,3:1,7) cuja formula pode ser representada por $\text{Ni}_{1,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$. Esta pequena diferença da proporção estequiométrica pode ser justificada devido à quantidade de Ni^{+2} ocupando os interstícios octaédricos que deveriam estar sendo ocupados pelos ions Fe^{+2} , ou seja, o patamar na temperatura de 290°C promoveu um aumento dos íons níquel no sítio octaédrico da estrutura da ferrita. Segundo o DRX, a amostra também apresentou ligeiro aumento de cristalinidade, mas de maneira negativa, o patamar a 290 °C sugere uma segunda etapa de nucleação e crescimento que tende a resultar em nanopartículas com forma irregular e multipodes.

Com relação à forma e ao tamanho das partículas apresentadas nas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra FeNi40(ol) na Figura 47a e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 47b, as NPM apresentaram um diâmetro médio de $6,3 \pm 0,89$ nm e um valor de polidispersividade de 14%. Portanto a metodologia empregada mostrou-se satisfatória com um controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esferoidal. De acordo com a análise de EDX que apresentou uma razão da composição atômica para o ferro de 66% e para o níquel de 34% dando uma proporção de Ni:Fe (1,02:1,97), a fórmula pode ser representada por $\text{Ni}_{1,02}\text{Fe}_{1,97}\text{O}_4$.

Figura 47-(a) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita de níquel FeNi40(ol) e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.

Fonte: Autoria Própria

Para fechar as conclusões sobre a amostra FeNi40(ol), ainda é necessário fazer análise de magnetização de amostra vibrante para saber o perfil magnético do material.

Portanto, de todas as sínteses realizadas para obtenção de ferrita de níquel, foram selecionados as amostras que estão apresentadas na Tabela 11, que mostrando em resumo as características de tamanho, forma e propriedade magnética, com partículas de 4,6 nm a partículas maiores próximas de 8 nm. Para determinar o perfil magnético FeNi41(ol) se faz necessário a análise de magnetometria de amostra vibrante.

Tabela 11- Resumo dos parâmetros obtidos da síntese de ferrita de níquel.

Cod. Amostra	D_m de Partícula (nm)	Forma	Magnetização de Saturação (emu g⁻¹)
FeNi32(ol)	4,6 ± 0,80	Esferoidal	4,3
FeNi34(ol)	7,7 ± 0,92	Esferoidal	30
FeNi41(ol)	6,3 ± 0,89	Esferoidal	-

Fonte: Autoria Própria

5.1.4 Ferrita de Cobre

Como descrito no procedimento experimental, as sínteses para obtenção da fase ferrita de cobre (CuFe₂O₄) foram realizadas utilizando o solvente benziléter. Foi realizada medida da composição relativa através de EDX da amostra FeCu17, com a porcentagem atômica para o ferro de aproximadamente 92% e o cobre apresentou uma porcentagem atômica de 8%, o que mostra que não ocorreu a incorporação estequiométrica do cobre para a formação da ferrita de cobre. Este resultado corrobora os dados obtidos da análise de DRX apresentados na Figura 48, onde não foi possível diferenciar as fases devido aos valores muito próximos dos padrões de DRX para a magnetita (JCPDF 19-629) e para ferrita de cobre (JCPDS 77-10), porém como a análise de EDX apresentou maior percentual de ferro, a quantidade de cobre incorporada foi menor do que a esperada para a proporção estequiométrica.

Figura 48-Difratograma obtido para amostra FeCu17 e os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da magnetita e em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10).

Fonte: Autoria Própria

Devido ao fato da FeCu17 não ter apresentado um controle estrutural e de composição relativa para formação da fase ferrita de cobre, não foram feitas as demais caracterizações.

Para síntese da amostra FeCu33(ol), o precursor complexo de oleato de cobre foi sintetizado e caracterizados para a determinação de sua composição e propriedades química, antes de ser utilizado como reagente nas sínteses para as ferritas mistas e ferrita de ferro.

A primeira caracterização foi utilizando a técnica termogravimétrica para analisar as temperaturas de decomposição térmica e a estabilidade termo-oxidativa do complexo de oleato de cobre (Cu(ol)). Como é possível observar na Figura 49, existem três regiões de decomposição térmica do complexo de oleato de cobre, sendo a primeira região I (120-325°C) uma perda de massa de 52% que pode ser atribuída à perda de água e de solvente, seguida pela decomposição térmica da porção orgânica com início ao redor de 230-240 °C. A segunda região II (325-560°C) com uma perda de 30%, correspondendo à decomposição das porções orgânicas formadas após a primeira de decomposição e em temperaturas acima de 600°C apresentou 18% de resíduo sólido. Como não foi utilizada uma técnica adicional para identificar os produtos de cada etapa do perfil termogravimétrico, não é possível atribuímos quais são os produtos de decomposição.

Figura 49- Perfil termogravimétrico da Cu(ol) em preto, e em azul a derivada termogravimétrica (DTG) mostrando as regiões de decomposição térmica

Fonte: Autoria Própria

O difratograma apresentado na Figura 50, obtido para a amostra FeCu33(ol) sintetizada com precursores de complexo de oleato, mostrou uma maior cristalinidade com relação aos picos e seus planos de difração (220), (311), (400), (511) e (440), compatíveis com a fase de coerência cristalográfica cúbica de face centrada (FCC) comparada com o padrão de difração da magnetita (JCPDS 19-629), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : $30,5^\circ$, $35,1^\circ$, $43,1^\circ$, $56,8^\circ$, $62,5^\circ$. Como os planos de difração da fase magnetita e da fase ferrita de cobre (JCPDS 77-10) são muito próximos, devido a isso, foram feitas análises de EDX.

Os resultados de EDX também estão concordando com os demais resultados anteriormente apresentados, sendo que a fase majoritária é a de óxido de ferro, contudo podemos observar que ocorreu a inserção de íons cobre (Cu^{+2}) nos sítios octaédricos da estrutura de espinélio da fase magnetita, ou seja, o sistema de síntese, porém não conseguiu promover a troca de Fe^{+2} por Cu^{+2} estequiometricamente, já que a proporção atômica para a amostra FeCu33(ol) referente ao ferro foi de 95% e de 5% para o cobre, dando uma proporção estequiométrica de Fe:Cu (2,84:0,15), apresentando fórmula $\text{Cu}_{0,15}\text{Fe}_{2,84}\text{O}_4$.

Figura 50- Difratoograma obtido para amostra FeCu33(ol) e os padrões de difração em vermelho (JCPDS 19-629) da magnetita e em azul a ferrita de cobre (JCPDS 77-10).

Fonte: Autoria Própria

As nanopartículas de FeCu33(ol) não apresentaram a fase de ferrita de cobre desejada proposta por este trabalho, mas a uma regularidade de tamanho de aproximadamente na ordem de 11 nm, sendo possível observar na Figura 51, algumas partículas esféricas, mas predominantemente partículas cúbicas que possuem uma auto-organização. O aparecimento predominantemente de nanopartículas cúbicas, sugere que o cobre possa ter se adsorvido preferencialmente em alguns sítios de crescimento das nanopartículas de magnetita atuando como um bloqueador e direcionador de crescimento de alguns planos cristalinos.

Figura 51-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a e b) FeCu33(ol).

Fonte: Autoria Própria

O resultado da propriedade magnética para a amostra FeCu33(ol) realizado a 300K está representado na Figura 52, sendo possível observar pela curva de histerese um valor de magnetização de saturação de $19,8 \text{ emu g}^{-1}$ e pela na região ampliada da curva um pequeno valor de coercividade próximo a $0,03 \text{ kOe}$, indicando comportamento superparamagnético. Para a análise do perfil magnético não foi descontado a massa de compostos orgânicos presentes na amostra FeCu33(ol).

Figura 52-Curva de histerese magnética da FeCu33(ol), submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

A amostra FeCu36(ol) foi produzida utilizando complexos de oleato de ferro e cobre solubilizados em octadeceno e foi utilizado um segundo patamar de 280°C, próximo a temperatura indicada pela análise térmica como início da decomposição do oleato de cobre. Como é possível observar na Figura 53a, a amostra FeCu36(ol) apresentou uma distribuição variada de tamanho de partícula e também pode-se notar partículas esferoidal e partículas facetadas, não tendo desta forma uma regularidade de tamanho e forma das nanopartícula.

A FeCu39(ol), sintetizada utilizando os complexos de oleato metálico e considerando a pureza nos cálculos para definir as quantidades molares dos reagentes utilizados. De acordo com a Figura 53b, é possível notar que a síntese também não apresentou partículas de tamanho e forma regulares. Nota-se a formação de aglomerados formados por partículas menores.

Portanto, como as amostras FeCu36(ol) e FeCu39(ol) precisam de adequações na síntese para obtenção de partículas com tamanho e forma regulares, bem como composição química e estrutural compatível para ferrita de cobre, e as amostras em questão não apresentaram tais parâmetros, as demais caracterizações não foram realizadas, e também não foram utilizadas para os próximos teste de recobrimento e funcionalização.

Figura 53-Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCu36(ol) e (b) FeCu39(ol).

Fonte: Autoria Própria

Para a amostra FeCu1b, obtida com os precursores de acetilacetonatos metálicos em octadeceno e sem a presença do diol como agente redutor, comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de cobre em azul, se observa na Figura 54

que mostram os picos de difração da amostra FeCu1b são compatíveis com os planos de difração (220), (311), (400), (511), (440), da fase de coerência cristalográfica referente à fase ferrita de cobre (JCPDS 77-10), centrados respectivamente nos seguintes valores em 2θ : $30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,5^\circ$; $56,8^\circ$ e $62,8^\circ$. Ressalta-se que o resultado apresentado no difratograma indica um aumento na intensidade de difração do pico em aproximadamente 43° e a presença de um pico não apresentado no padrão da estrutura da ferrita de cobre em aproximadamente $50,6^\circ$. Todavia, pode ter ocorrido a formação de uma liga metálica de composição FeCu_4 devido ao meio com elevado poder redutor e altas temperaturas de síntese. Não foi realizada análise de EDX e as outras demais caracterizações desta amostra tais como MET, EAA, a FeCu1b ainda deverá ser submetida caracterizações acima.

Figura 54- Difratograma obtido para amostra FeCu1b. Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita, em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10) e em verde (JCPDS 65-7002) para FeCu_4 .

Fonte: Autoria Própria

5.1.5 Injeção à Quente

O método de injeção a quente foi originalmente desenvolvido por Bawendi¹⁶ e colaboradores, sendo tal método fundamentado no alto grau de saturação do sistema de reação ocasionada pela rápida injeção de precursor em uma solução a quente na presença de agentes

de superfícies. Tal abordagem, resulta num processo rápido de formação de núcleos de partículas devido à quantidade de energia de excesso causado pela supersaturação do sistema, processo esse denominado de nucleação. De acordo com Lamer e Dinegar⁷⁴, o fenômeno de nucleação e crescimento de partículas é devido à decomposição do precursor ocasionando uma supersaturação de monômeros metálicos no sistema de reação, levando à formação de uma rápida e homogênea etapa de nucleação, com uma posterior etapa de crescimento que gera uma agregação de espécies de íons na superfície dos núcleos inicialmente formados.

Assim, diante do insucesso na síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto e de ferrita de cobre pelo processo poliol modificado, a metodologia de injeção a quente foi adaptada ao processo poliol na tentativa de síntese desses dois materiais. Comparando os padrões de difração da fase da magnetita em vermelho e da fase ferrita de cobre em azul, se observa na Figura 55 que as os planos de difração da amostra FeCu18iq centrados em 30,5°; 35,5°; 37° e 43,3° indicam a formação da fase ferrita de cobre. Os resultados de DRX estão de acordo com os dados obtidos da análise de composição relativas dos metais por EDX que apresentaram porcentagens relativas de 33,5 % de Fe e 16,3% para o cobre, indicando a incorporação esperada da estequiometria para ferrita de cobre, sendo a fórmula química descrita como $\text{Cu}_{0,98}\text{Fe}_{2,02}\text{O}_4$. Ressalta-se que o resultado apresentado na Figura 55 indica um aumento na intensidade de difração do pico em aproximadamente 43° e a presença de um pico não apresentado no padrão da estrutura da ferrita de cobre em ~50,5°.

Figura 55- Difrátograma obtido para amostra FeCu18iq. Abaixo os padrões de difração em vermelho (JCPDF 19-629) da Magnetita, em azul (JCPDS 86-2337) para a ferrita de cobre (JCPDS 77-10) e em verde (JCPDS 65-7002) para FeCu₄.

Fonte: Autoria Própria

A FeCu18iq foi produzida utilizando o precursor acetato de cobre que possui temperatura de decomposição em torno de 240°C, sendo que para garantir a completa decomposição do precursor de cobre foi utilizada uma patamar de 260°C para que ao adicionar o precursor acetilacetonato de ferro, cuja a temperatura de decomposição é em torno de 198°C, já aconteça de forma rápida a nucleação de íons ferro e cobre, formando partículas pequenas e homogêneas. É possível notar, que pode ter ocorrido a formação de uma liga metálica de composição FeCu₄ devido ao meio com elevado poder redutor e altas temperaturas.

De acordo com as imagens de microscopia da amostra FeCu18iq mostradas na Figura 56a, e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 56b, as NPM apresentaram um diâmetro médio de $6,6 \pm 0,7$ nm e um valor de polidispersividade de 11%. Portanto a metodologia empregada mostrou-se satisfatória no controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esféricas. Ainda na imagem de microscopia é possível notar algumas partículas com contraste mais escuro. Embora isso possa ser um

efeito de dissipação de carga, a diferença no contraste pode corroborar a presença da fase metálica na amostra e, como mencionado, estudos adicionais devem ser realizados para amostra, visto que a mesma apresentou o controle de forma esperado.

Figura 56- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) FeCu18iq (b) histogramas de distribuição de tamanho de partículas.

Fonte: Autoria Própria

O resultado da propriedade magnética para a amostra FeCu18iq realizado a 300K está representado na Figura 57, sendo possível observar pela curva de histerese um valor de magnetização de saturação de $31,7 \text{ emu g}^{-1}$. E pode-se notar na região ampliada da curva um pequeno valor de coercividade próximo a $0,05 \text{ kOe}$ indicando um comportamento muito próximo ao superparamagnético. Portanto de acordo com os resultados obtidos de DRX, EDX e MET a amostra FeCu18iq apresentou um regularidade de forma e tamanho de partícula, bem como sua propriedade magnética com um comportamento próximo ao superparamagnético. Restam dúvidas quanto à presença da fase metálica e controle da composição química e estrutural e estudos mais detalhados se fazem necessários para promover o ajuste nas condições de síntese.

Figura 57- Curva de histerese magnética da FeCu18iq, submetida a um campo magnético de 20kOe.

Fonte: Autoria Própria

Conforme com as imagens de microscopia da amostra FeNi22iq(a) e FeCo25iq(b), respectivamente para as amostras de ferritas de níquel e cobalto sintetizadas pela adaptação do processo poliol com injeção a quente do precursor, mostradas na Figura 58, em ambos os casos as amostras não apresentaram regularidade de forma e tamanho, desta forma não foram feitas as demais caracterizações.

Figura 58- Microscopia eletrônica de transmissão das amostras obtidas pelo método de injeção a quente (a) FeNi22iq e (b) FeCo25iq

Fonte: Autoria Própria

Portanto as amostras FeNi22iq e a FeCo25iq produzidas pela técnica de injeção à quente, não serão utilizadas nos demais teste de recobrimento e funcionalização.

5.2 Recobrimento das Nanopartículas Magnéticas com sílica pelo método de Microemulsão Reversa

Uma estratégia para propiciar maior estabilidade coloidal e química das partículas magnéticas em meio aquoso, é promover o recobrimento das nanopartículas com materiais que apresentem características de superfície hidrofílicas. Desta forma, optou-se pelo recobrimento com sílica, visto que este tipo de recobrimento previne a agregação das NPM ocasionando uma estabilidade química e coloidal. As vantagens de recobrir as partículas com sílica são devidas à estabilidade em soluções aquosas e a facilidade de modificação da superfície, como por exemplo, trocando e/ou colocando grupos funcionais específicos na superfície da partícula, processo este denominado funcionalização. A camada de sílica, além das vantagens mencionadas anteriormente, facilita a ancoragem dos complexos à superfície das NPM, funciona como uma barreira física minimizando efeitos de supressão de luminescência devido à proximidade do centro de emissão e o material magnético e, finalmente, melhora a estabilização das nanopartículas proporcionando condições adequadas para serem incorporadas em diferentes meios e dispositivos em trabalhos futuros.

A metodologia utilizada para o recobrimento foi a microemulsão por micela reversa³⁰, sendo que sistemas microemulsionados podem ser descritos como possuindo uma fase aquosa, uma fase orgânica e surfactantes. Esse procedimento foi escolhido por dois aspectos fundamentais: (i) como sintetizadas as nanopartículas magnéticas apresentam superfície hidrofóbica devido aos surfactantes presentes no meio reacional e ligados à superfície das nanopartículas, impedindo que processos de recobrimento em meio aquoso fossem realizados e, (ii) o processo via microemulsão reversa vem sendo aplicado no grupo de pesquisa com significativo sucesso no recobrimento de nanopartículas individuais, ao passo que outras metodologias podem gerar a formação de nanopartículas dispersas numa matriz de sílica. Para a obtenção de um recobrimento uniforme alguns parâmetros precisam ser adequados, dentre eles, os principais são a quantidade e proporção de precursor de sílica e de nanopartícula, quantidade e escolha do surfactante, tempo de reação, entre outros⁷³.

Os testes feitos com as amostras OxFe27b, mostraram que foi obtido o recobrimento das nanopartículas, formando o sistema core-shell (caroço-casca), porém é possível observar na Figura 59a e 59b que, apesar de ter ocorrido o recobrimento das NPM, com partículas individuais no centro e a camada de sílica homogênea, houve a formação de partículas de sílica sem presença de partícula magnética. Como foi mantido a quantidade em massa de OxFe27b e só foi acrescido a quantidade de precursor de sílica, foi observado mais partículas de sílica sem formação de sistema caroço-casca na ReOxFe27b@75_TEOS.

Figura 59- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReOxFe27b@75_TEOS e (b) ReOxFe27b@100_TEOS.

Fonte: Autoria Própria

O protocolo de recobrimento para os diferentes sistemas de nanopartículas magnéticas sintetizadas até o presente momento foi estabelecido através do ajuste na proporção dos reagentes e quantidade de partículas no meio de reação. Na Figura 60 é apresentado de forma ilustrativa, o resultado obtido para a amostra de magnetita recoberta com sílica, denominada de OxFe28@SiOH. Na imagem por MET da amostra OxFe28 recoberta com sílica, é possível observar a formação de uma camada de sílica homogênea sobre as NPM individuais, indicando que o processo de recobrimento foi efetivo e não gerou a formação de nanopartículas de sílica isoladas ou a formação de matriz de sílica contendo as NPM.

Com relação à forma e ao tamanho das partículas apresentadas nas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra OxFe28@SiOH na Figura 60a e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 60b, as NPM recobertas com sílica apresentaram um diâmetro médio de $35 \pm 4,7$ nm e um valor de polidispersividade de 13%. Portanto a metodologia empregada mostrou-se satisfatória com um controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esferoidal e controle na espessura da camada de recobrimento.

Figura 60- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) OxFe28@SiOH e (b) histogramas de distribuição tamanho de partículas.

Fonte: Autoria Própria

Como é possível observar na Figura 61a, a imagem de MET da amostra ReOxFe27b@SiOH e através do gráfico de distribuição do tamanho médio de partícula na Figura 61(b) as NPM contendo a concentração de 2mg/L de OxFe27b recobertas com sílica apresentaram um diâmetro médio de $21 \pm 4,2$ nm e um valor de polidispersividade de 19%. Portanto, a metodologia empregada mostrou-se satisfatória com um controle regular de tamanho e de forma das partículas com geometria esferoidal. A ReOxFe27b@SiOH, apresentou uma espessura de camada de aproximadamente $7,4 \pm 0,84$ nm, sendo possível observar o recobrimento de apenas uma NMP no centro da estrutura caroço-casca. Também é possível notar a formação de alguns núcleos compostos por mais do que uma nanopartículas, mas o número dessas estruturas observado na varredura do porta amostra é muito pequeno.

Figura 61- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReOxFe27b@SiOH e (b) histogramas de distribuição tamanho de partícula.

Fonte: Autoria Própria

Para o recobrimento das ferritas de níquel, foram escolhidas as amostras FeNi32(ol) e FeNi34(ol) . De acordo com as imagens de MET na Figura 62a-c, cujas concentrações são de 10, 20 e 30 mg/L de FeNi34(ol) respectivamente, é possível observar na Figura 62a que para a concentração de 10 mg de NPM foi obtido o recobrimento regular das partículas, mas também ocorreu a formação de partículas de sílica sem núcleos magnéticos e presença de aglomerados. Na síntese da $\text{ReFeNi34(ol)20_SiOH}$ utilizando a concentração de 20 mg de partícula de NPM e mostrada na Figura 62b, o sistema de recobrimento apresentou menos agregados e algumas estruturas com mais de um partícula no núcleo magnético, recobrimento regular com espessura de camada uniforme, porém ocorreu a formação de partículas de sílica sem núcleos magnéticos.

Para a concentração de 30mg de FeNi34(ol) , a Figura 62c mostra um recobrimento homogêneo, com apenas um núcleo magnético para cada partícula, sem formação de agregados, geometria esferoidal e regularidade no tamanho e forma da partícula do sistema caroço-casca. Na Figura 62d é apresentado o gráfico de distribuição de tamanho médio de partícula referente à amostra $\text{ReFeNi34(ol)30_SiOH}$, com diâmetro médio de partícula de $27 \pm 2,1 \text{ nm}$ e grau de polidispersividade de 7,8%, caracterizando assim um sistema de partículas monodisperso. A espessura da camada da $\text{ReFeNi34(ol)30_SiOH}$ é de $10,2 \pm 1,06 \text{ nm}$, geometria esferoidal com tamanho e forma de partícula com recobrimento adequado ao que

foi proposto com apenas um núcleo magnético recoberto sem formação de partículas de sílica isolada sem núcleos de ferrita de níquel.

Figura 62- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReFeNi34(ol)10_SiOH, (b) ReFeNi34(ol)20_SiOH, (c) ReFeNi34(ol)30_SiOH e (d) histogramas de distribuição tamanho de partículas para ReFeNi34(ol)30_SiOH.

Fonte: Autoria Própria

Devido os resultados o resultados obtidos para a ReFeNi34(ol)30_SiOH, com o melhor recobrimento com 30 mg de concentração NPM, os testes feitos na FeNi32(ol) foram a partir de 30mg de partícula, porém o tamanho de partícula para a FeNi32(ol) é aproximadamente a metade do tamanho da FeNi34(ol). Desta maneira, podemos observar na

Figura 63a e 63b, cuja concentrações são de 31,5 e 47 mg/L respectivamente de $\text{FeNi}_{32}(\text{ol})$, ambas apresentaram recobrimentos com vários núcleos magnéticos, este fato é devido a quantidade de partícula ser maior que a quantidade de micelas formadas, gerando agregados de NPM no núcleo do sistema caroço-casca.

Figura 63- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) $\text{ReFeNi}_{32}(\text{ol})_{31}\text{-SiOH}$, (b) $\text{ReFeNi}_{32}(\text{ol})_{47}\text{-SiOH}$.

Fonte: Autoria Própria

Portanto, com base nesses resultados, outros testes deverão ser realizados com o objetivo de adequar a quantidade de partícula para a amostra $\text{FeNi}_{32}(\text{ol})$ visando obtenção de nanoestruturas recobertas sem formação de agregados, com controle de quantidade de partícula no núcleo e com tamanho e forma regulares.

Para testar o sistema de agitação mecânica com haste metálica, foi utilizada a amostra $\text{OxFe}_{35}(\text{ol})$ para o recobrimento com sílica e como é possível observar na Figura 64, não foi obtido um recobrimento regular das partículas, mas sim a formação de uma matriz de sílica contendo as partículas de $\text{OxFe}_{35}(\text{ol})$ dispersas neste material. Para este sistema foi utilizado uma rotação de 500 rpm e o sistema foi realizado em um balão de 3 bocas tampados com septos de borracha. Portanto, o sistema de agitação mecânica com haste metálica se mostrou insatisfatório para obtenção de partículas com tamanho e forma regulares e com formação de sistema caroço-casca. Desta forma, outros testes deverão ser realizados para adequar a concentração de $\text{OxFe}_{35}(\text{ol})$ para um recobrimento uniforme.

Figura 64- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (a) ReFeNi35(ol)10_SiOH.

Fonte: Autoria Própria

Foram realizados testes de recobrimento para a amostras de ferrita de cobalto FeCo31(ol) e para a amostras de cobre FeCu18iq, ambas com concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹ das respectivas dispersão, mas não foi possível obter as imagens em tempo para adiciona-las neste presente trabalho, mas como serão realizadas assim que possível. Sendo assim, para a próxima etapa deste trabalho que é a funcionalização das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica com o trietilvinilsilano (TEVS), apenas a amostra OxFé28@SiOH foi escolhido para a otimização das condições de funcionalização.

5.3 Funcionalização com Tetraetilvinilsilano das NPM recobertos com sílica.

A presença de grupos funcionais reativos que podem ser ancorados ou ligados a superfícies de partículas através de reações químicas ou por adsorção física que propiciam novas propriedades a partícula, vem sendo denominado de processo de modificação de superfície por funcionalização⁷⁴. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de desenvolver métodos de preparação e modificação de superfície para interações com moléculas biológicas e fabricação de dispositivos sem afetar a estabilidade coloidal e biológica⁷⁵ de acordo com as inúmeras aplicações do material funcionalizado, tais como: catálise¹⁹, sensores multifuncionais⁷⁶, entre outros.

A modificação da superfície de partículas recobertas com sílica pode ser realizada através de reações com um ou mais precursores alcoxissilano e algumas halossilanos que são disponíveis no mercado. As reações de condensação na superfície das partículas formando as ligações Si-O-Si, geralmente formam superfícies contendo grupos silanois Si-OH, que além de oferecer a partícula propriedade hidrofílicas, aumentam a estabilidade coloidal em meio aquoso⁷⁵.

Quando um organossilano contém em sua estrutura funções olefínicas (metacrilato, vinil, dentre outros), existem condições para a formação da rede organo-polimerização da dupla ligação carbônica C=C, concomitante com a condensação da sílica. Atualmente a preparação desses compostos híbridos inorgânicos/orgânicos de classes dos copolímeros, de forma geral são produzidos pelo método sol-gel⁷⁷.

Nas condições consideradas de catálise alcalina, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico ao átomo de silício pelo ânion hidróxido para forma um intermediário em estado pentacoordenado carregado negativamente, com um bom grupo de partida ânion alcóxidos. O catalisador tem um papel muito importante que influência fortemente a cinética de reação e na formação da estrutura fina do gel e, apresentando estruturas de cadeias ramificadas já no início do processo. Se a hidrólise é sob condições de catalisador ácido, a velocidade de condensação é maior que a etapa de hidrólise, levando à formação de estruturas de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo⁶⁴. A Figura 63 mostra a reação de funcionalização da partícula magnética recoberta com sílica contendo em sua superfície grupos hidrofílicos (silanois) na presença do trietoxivinilsilano por método de catálise ácida ou alcalina em solvente etanol, formando uma partícula funcionalizada contendo grupos vinílicos livre na superfície.

Figura 65- Representação hipotética da reação das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica funcionalizadas com o reagente trietilvinilsilano.

Fonte: Autoria Própria

A deformação axial de C-H acima de 3000 cm^{-1} são característicos de vibrações de alceno, sendo que a intensidade das absorções das bandas de C-H são influenciadas pelo modo de substituição^{78, 79}. A Figura 64 apresenta o espectro no infravermelho da amostra funcionalizada da OxFE28@SiOH pelo método de catálise ácida, onde é possível observar a banda na região de 3173 cm^{-1} indicando a presença de ligação C-H de alcenos⁷⁸.

O modo de deformação axial da ligação C=C de alcenos não conjugados apresenta uma banda de absorção moderada a fraca na região de $1670\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, sendo possível observar no espectro uma banda na região de 1666 cm^{-1} referente ao estiramento dos grupos da dupla ligação carbono-carbono, que indicando a possível presença de grupo vinílico na superfície da partícula. As vibrações de deformação axial da ligação Si-O são bandas intensas que ocorrem na região em $830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$, as quais podem ser observadas na Figura 80 na região 833 cm^{-1} indicando a existência de ligação Si-O na partícula. Também é possível notar na região de 948 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e na região de estiramento assimétrico na região de $1000\text{ e }1100\text{ cm}^{-1}$, banda intensas que indicam a presença de grupos silanos confirmando o processo de condensação dos grupos Si-O-Si na funcionalização^{78, 80}.

Figura 66- Espectro no infravermelho da amostra OxFE28@SiOH funcionalizada com o grupo vinil silano pelo método de catálise ácida.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 65 apresenta espectro FTIR da reação da OxFe28@SiOH funcionalizada com o reagente trietilvinilsilano, pelo método de catálise alcalina por 24 horas sob agitação mecânica. O modo de deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ de alcenos não conjugados pode ser associado a presença da banda na região de 1670 cm^{-1} , atribuída ao estiramento dos grupos da dupla ligação carbono-carbono, indicando a possível presença do grupo vinílico na superfície da partícula. É também possível observar na região de 1000 e 1100 cm^{-1} bandas de menor intensidade comparadas com a funcionalização pelo método de catalise ácida, indicando presença de grupos silanos na amostra, confirmando o processo de condensação dos grupos Si-O-Si na funcionalização. Nota se uma banda fraca na região 2970 cm^{-1} que pode ser possivelmente referente à deformação assimétrica do metileno $-\text{CH}_2$, sendo assim podemos atribuir a possível presença de grupos vinílicos na superfície⁷⁸.

Figura 67- Espectro no infravermelho da amostra OxFe28@SiOH funcionalizada com o grupo vinil silano pelo método de catálise básica.

Fonte: Autoria Própria

Portanto com os resultados obtidos da reação de funcionalização da OxFe28@SiOH com o reagente trietilvinilsilano o método utilizando o catalisador ácido mostrou maior grau de condensação comparado com o método de catalise alcalina. Foi possível observar bandas na região para vibrações de dupla ligação carbono-carbono e ligações carbono-hidrogênio

para alcenos confirmando a presença do grupo vinílico na superfície da partícula, porém a presença de bandas da ligação SiOH indica que a troca não foi completa dos grupamentos pelo grupo vinilsilano. Este fato pode ter possivelmente ocorrido devido ao impedimento estérico dos grupos vinílicos volumosos que impedem o ataque do grupo -OH na superfície da partícula recoberta com o centro positivo do átomo de sílica proveniente do TEVS.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos deste presente trabalho, a primeira etapa que envolvem a obtenção e caracterização de óxido de ferro e ferritas de níquel, cobre e cobalto utilizando o método de decomposição térmica, poliol e injeção a quente. O método de decomposição térmica mostrou-se satisfatório para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro com controle de tamanho e forma para a OxFe02 e OxFe28 com diâmetro médio de $4,7 \pm 0,5 \text{ nm}$ e $29,7 \pm 3,3 \text{ nm}$ e magnetização de saturação de $19,7$ e 22 emu g^{-1} respectivamente, e o método do poliol modificado mostrou-se satisfatório para obtenção de óxido de ferro, obtendo-se partículas com tamanho e forma regulares para as amostras OxFe27b e OxFe35(ol) com diâmetros médios de partícula de $5,4 \pm 0,9 \text{ nm}$ e $6,0 \pm 1,2 \text{ nm}$ e magnetização de saturação de 22 e 39 emu g^{-1} respectivamente, sendo que todas as amostras apresentaram um comportamento muito próximo ao superparamagnético.

Foram obtidas nanopartículas de níquel pelo método de decomposição térmica apresentam controle de tamanho para a FeNi32(ol) , FeNi34(ol) e FeNi40(ol) de $4,6 \pm 0,8 \text{ nm}$, $7,7 \pm 0,9 \text{ nm}$ e $6,3 \pm 0,8 \text{ nm}$ respectivamente e magnetização de $4,3$ e 30 emu g^{-1} com comportamento muito próximo ao superparamagnético para a FeNi32(ol) , FeNi34(ol) respectivamente, sendo ainda necessário ser feita a análise de magnetometria de amostra vibrante para FeNi40(ol) para determinação do comportamento magnético.

Para as nanopartículas de cobalto obtidas pelo método de decomposição térmica apresentou um controle de tamanho para a FeCo31(ol) , FeCo41(ol) com diâmetro médio de partícula de $5,6 \pm 0,8 \text{ nm}$ e 76 nm respectivamente e magnetização de saturação para a FeCo31(ol) de $6,8 \text{ emu g}^{-1}$ com comportamento muito próximo ao superparamagnético. O método do poliol se mostrou satisfatório para a mostra FeCo26b , com partículas com diâmetro médio de $5,8 \pm 0,6 \text{ nm}$ com controle de forma e tamanho. É necessário realizar as medida de magnética para a FeCo41(ol) e FeCo26b para determinação do comportamento magnético.

Não foi possível obter ferrita de cobre com composição química, estrutural pelo método do poliol modificado, porém apesar de não apresentar forma esférica e composição química estequiométrica para ferrita de cobre, a amostra FeCu33(ol) apresentou um controle de forma com geometria cúbica e a magnetização $19,8 \text{ emu g}^{-1}$ mesmo com baixa inserção de Cu^{+2} na estrutura da ferrita. Já com o método de injeção a quente para FeCu18iq , foi possível a obtenção de nanopartícula de cobre com tamanho de $6,6 \pm 0,8 \text{ nm}$ e forma regular com geometria esferoidal, com composição química e estrutural compatível a ferrita de cobre,

sendo que para as amostras FeNi22iq e a FeCo25iq de níquel e cobalto respectivamente, não apresentam um controle de forma e tamanho de partícula.

O recobrimento das partículas de óxido de ferro (OxFe28) com sílica apresentou uma homogeneidade da espessura da camada, indicando um recobrimento individual das nanopartículas, e também mostrou um controle de forma e tamanho de partícula (OxFe28@SiOH) de diâmetro médio $35 \pm 4,7$ nm e valor de polidispersividade de 13%. Para a amostra ReOxFe27b@SiOH [2 mg L^{-1} da dispersão de OxFe27b] apresentou uma homogeneidade da espessura da camada de $7,4 \pm 0,8 \text{ nm}$, indicando o recobrimento individual das partículas, além do controle de forma e tamanho de partícula (ReOxFe27b@SiOH) de diâmetro médio $21 \pm 4,2$ nm e valor de polidispersividade de 19%.

O recobrimento das nanopartículas de ferrita de níquel com sílica apresentaram partículas recobertas, mas também é possível observar a formação de partículas de sílica sem a presença de núcleos magnéticos quando realizados com concentrações de 10 e 20 mg L^{-1} da dispersão da FeNi34(ol). Já a amostra ReFeNi34(ol)30_SiOH com concentração de 30 mg L^{-1} da dispersão de FeNi34(ol) apresentou homogeneidade da espessura da camada de $10,2 \pm 1,0 \text{ nm}$, indicando o recobrimento individual das NPM, e também mostrou um controle de forma e tamanho de partícula com sistema caroço-casca (ReFeNi34(ol)30_SiOH) com diâmetro médio $27 \pm 2,1$ nm e valor de polidispersividade de 7,8%.

Os resultados obtidos da reação de funcionalização da OxFe28@SiOH com o reagente trietoxivinilsilano, o método utilizando o catalisador ácido e de catalise básica, foi possível observar bandas da região para ligação de dupla ligação carbono-carbono e ligações carbono-hidrogênio para alcenos indicando que possivelmente tenha grupo vinílico na superfície da partícula, porém a presença de bandas da ligação SiOH indica que a troca não foi completa dos grupamentos pelo grupo vinilsilano, este fato pode ter ocorrido devido ao tempo de reação ser ineficiente para a total troca ou devido ao impedimento estérico dos grupos vinílicos volumosos que impedem o ataque do grupo -OH na superfície da partícula recoberta atacar o centro positivo do átomo de sílica proveniente do TEVS.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectivas deste trabalho são:

- Realizar medidas de XPS nas amostras de NPM@SiOH funcionalizadas com grupo vinil silano.
- Síntese da silica e incorporação dos compostos de terras raras e inserção das nanopartículas magnéticas funcionalizada com o grupo vinil silano;
- Realização de testes *in vitro* de viabilidade celular

REFERENCIAS

1. KOVALENKO, M. V.; MANNA, L.; CABOT, A.; HENS, Z.; TALAPIN, D. V.; KAGAN, C. R.; KLIMOV, V. I.; ROGACH, A. L.; REISS, P.; MILLIRON, D. J.; GUYOT-SIONNNEST, P.; KONSTANTATOS, G.; PARAK, W. J.; HYEON, T.; KORGEL, B. A.; MURRAY, C. B.; HEISS, W. Prospects of Nanoscience with Nanocrystals. **Acs Nano**, v. 9, n. 2, p. 1012-1057, 2015.
2. PARAK, W. J.; NEL, A. E.; WEISS, P. S. Grand Challenges for Nanoscience and Nanotechnology. **Acs Nano**, v. 9, n. 7, p. 6637-6640, 2015.
3. LI, Q.; WU, L. H.; WU, G.; SU, D.; LV, H. F.; ZHANG, S.; ZHU, W. L.; CASIMIR, A.; ZHU, H. Y.; MENDOZA-GARCIA, A.; SUN, S. H. New Approach to Fully Ordered fct-FePt Nanoparticles for Much Enhanced Electrocatalysis in Acid. **Nano Letters**, v. 15, n. 4, p. 2468-2473, 2015.
4. JO, W. K.; ADINAVEEN, T.; VIJAYA, J. J.; SELVAM, N. C. S. Synthesis of MoS₂ nanosheet supported Z-scheme TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts for the enhanced photocatalytic degradation of organic water pollutants. **Rsc Advances**, v. 6, n. 13, p. 10487-10497, 2016.
5. ZHOU, J.; YANG, Y.; ZHANG, C. Y. Toward Biocompatible Semiconductor Quantum Dots: From Biosynthesis and Bioconjugation to Biomedical Application. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11669-11717, 2015.
6. MESTROM, L.; LENDERS, J. J. M.; DE GROOT, R.; HOOGHOUDT, T.; SOMMERDIJK, N. A. J. M.; ARTIGAS, M. V. Stable ferrofluids of magnetite nanoparticles in hydrophobic ionic liquids. **Nanotechnology**, v. 26, n. 28, p. 2015.
7. GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; ASEFA, T.; GUO, H. Z.; BIRADAR, A. V.; PENG, D. L.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540-7590, 2015.
8. OBAIDAT, I. M.; ISSA, B.; HAIK, Y. Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. **Nanomaterials**, v. 5, n. 1, p. 63-89, 2015.
9. HACHANI, R.; LOWDELL, M.; BIRCHALL, M.; HERVAULT, A.; MERTZ, D.; BEGIN-COLINE, S.; THANH, N. T. K. Polyol synthesis, functionalisation, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agents. **Nanoscale**, v. 8, n. 6, p. 3278-3287, 2016.
10. HUTAMANINGTYAS, E.; UTARI; SUHARYANA; PURNAMA, B.; WIJAYANTA, A. T. Effects of the synthesis temperature on the crystalline structure and the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared via coprecipitation. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 69, n. 4, p. 584-588, 2016.
11. LAOKUL, P.; ARTHAN, S.; MAENSIRI, S.; SWATSITANG, E. Magnetic and Optical Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Microemulsion Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 8, p. 2483-2489, 2015.
12. THOLKAPPIYAN, R.; VISHISTA, K. Combustion synthesis of Mg-Er ferrite nanoparticles: Cation distribution and structural, optical, and magnetic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, n. p. 631-642, 2015.
13. SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; DA COSTA, G. M.; RIBEIRO, C. Insight into magnetite nanoparticle phase evolution in solvothermal synthesis through a simple method based on iron chloride and metallic iron. **Rsc Advances**, v. 4, n. 95, p. 53265-53272, 2014.

14. SUN, S. H.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.
15. SUN, X. H.; ZHENG, C. M.; ZHANG, F. X.; YANG, Y. L.; WU, G. J.; YU, A. M.; GUAN, N. J. Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16002-16008, 2009.
16. MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993.
17. FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Sub-Micron Size Metal Particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, n. p. 198-205, 1989.
18. SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
19. WU, W.; HE, Q. G.; JIANG, C. Z. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397-415, 2008.
20. HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J.; CHUNG, Y.; BIN NA, H. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 51, p. 12798-12801, 2001.
21. REISS, G.; HUTTEN, A. Magnetic nanoparticles - Applications beyond data storage. **Nature Materials**, v. 4, n. 10, p. 725-726, 2005.
22. TIBERTO, P.; BARRERA, G.; CELEGATO, F.; COISSON, M.; CHIOLERIO, A.; MARTINO, P.; PANDOLFI, P.; ALLIA, P. Magnetic properties of jet-printer inks containing dispersed magnetite nanoparticles. **European Physical Journal B**, v. 86, n. 4, p. 2013.
23. TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2613-2632, 2013.
24. LAURENT, S.; DUTZ, S.; HAFELI, U. O.; MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 8-23, 2011.
25. HERMAN, D. A. J.; FERGUSON, P.; CHEONG, S.; HERMANS, I. F.; RUCK, B. J.; ALLAN, K. M.; PRABAKAR, S.; SPENCER, J. L.; LENDRUM, C. D.; TILLEY, R. D. Hot-injection synthesis of iron/iron oxide core/shell nanoparticles for T-2 contrast enhancement in magnetic resonance imaging. **Chemical Communications**, v. 47, n. 32, p. 9221-9223, 2011.
26. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition**. Wiley, 2009. p.
27. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley, 2011. p.
28. COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge University Press, 2010. p.
29. ZHANG, Z. Y.; CHURCH, N.; LAPPE, S. C.; REINECKER, M.; FUITH, A.; SAINES, P. J.; HARRISON, R. J.; SCHRANZ, W.; CARPENTER, M. A. Elastic and

- anelastic anomalies associated with the antiferromagnetic ordering transition in wustite, Fe_xO . **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 24, n. 21, p. 2012.
30. WU, S.; SUN, A. Z.; LU, Z. W.; CHENG, C.; GAO, X. X. Magnetic properties of iron-based soft magnetic composites with SiO_2 coating obtained by reverse microemulsion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, n. p. 451-456, 2015.
31. LIU, S. Q.; FENG, L. R.; XU, N.; CHEN, Z. G.; WANG, X. M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, n. p. 432-439, 2012.
32. BENRABAA, R.; BOUKHLOUF, H.; LOFBERG, A.; RUBBENS, A.; VANNIER, R. N.; BORDES-RICHARD, E.; BARAMA, A. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 595-604, 2012.
33. FAUNGNAWAKIJ, K.; TANAKA, Y.; SHIMODA, N.; FUKUNAGA, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 74, n. 1-2, p. 144-151, 2007.
34. WANG, Y. B.; ZHAO, H. Y.; LI, M. F.; FAN, J. Q.; ZHAO, G. H. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, n. p. 534-545, 2014.
35. ZAHI, S. Nickel-zinc ferrite fabricated by sol-gel route and application in high-temperature superconducting magnetic energy storage for voltage sag solving. **Materials & Design**, v. 31, n. 4, p. 1848-1853, 2010.
36. FU, Y. S.; CHEN, Q.; HE, M. Y.; WAN, Y. H.; SUN, X. Q.; XIA, H.; WANG, X. Copper Ferrite-Graphene Hybrid: A Multifunctional Heteroarchitecture for Photocatalysis and Energy Storage. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 36, p. 11700-11709, 2012.
37. AHMAD, T.; BAE, H.; IQBAL, Y.; RHEE, I.; HONG, S.; CHANG, Y.; LEE, J.; SOHN, D. Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, n. p. 151-157, 2015.
38. CALBO, J.; SORLI, S.; LLUSAR, M.; TENA, M. A.; MONROS, G. Minimisation of toxicity in nickel ferrite black pigment. **British Ceramic Transactions**, v. 103, n. 1, p. 3-9, 2004.
39. AJROUDI, L.; MLIKI, N.; BESSAIS, L.; MADIGOU, V.; VILLAIN, S.; LEROUX, C. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 59, n. p. 49-58, 2014.
40. AMMAR, S.; HELFEN, A.; JOUINI, N.; FIEVET, F.; ROSENMAN, I.; VILLAIN, F.; MOLINIE, P.; DANOT, M. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 186-192, 2001.
41. WU, H. X.; LIU, G.; WANG, X.; ZHANG, J. M.; CHEN, Y.; SHI, J. L.; YANG, H.; HU, H.; YANG, S. P. Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 9, p. 3496-3504, 2011.
42. SHELLOCK, F. G. Magnetic resonance safety update 2002: implants and devices. **JMRI-J. Magn. Reson. Im.**, v. 16, n. p. 2002.
43. ZHAO, L. J.; ZHANG, H. J.; XING, Y.; SONG, S. Y.; YU, S. Y.; SHI, W. D.; GUO, X. M.; YANG, J. H.; LEI, Y. Q.; CAO, F. Studies on the magnetism of cobalt ferrite

- nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 2, p. 245-252, 2008.
44. HUO, J. Z.; WEI, M. Z. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 63, n. 13-14, p. 1183-1184, 2009.
 45. SANKARANARAYANAN, V. K.; SREEKUMAR, C. Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 3, n. 2-3, p. 205-208, 2003.
 46. STOIA, M.; BARVINSCHI, P.; TUDORAN, L. B.; BARBU, M.; STEFANESCU, M. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 3, p. 1033-1039, 2012.
 47. WAN, J.; CAI, W.; MENG, X.; LIU, E. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging. **Chemical Communications**, v. n. 47, p. 5004-5006, 2007.
 48. HANINI, A.; SCHMITT, A.; KACEM, K.; CHAU, F.; AMMAR, S.; GAVARD, J. Evaluation of iron oxide nanoparticle biocompatibility. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, n. p. 787-794, 2011.
 49. SANTRA, S.; TAPEC, R.; THEODOROPOULOU, N.; DOBSON, J.; HEBARD, A.; TAN, W. H. Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: The effect of nonionic surfactants. **Langmuir**, v. 17, n. 10, p. 2900-2906, 2001.
 50. WORTHINGTON, K. L. S.; ADAMCAKOVA-DODD, A.; WONGRAKPANICH, A.; MUDUNKOTUWA, I. A.; MAPUSKAR, K. A.; JOSHI, V. B.; GUYMON, C. A.; SPITZ, D. R.; GRASSIAN, V. H.; THORNE, P. S.; SALEM, A. K. Chitosan coating of copper nanoparticles reduces in vitro toxicity and increases inflammation in the lung. **Nanotechnology**, v. 24, n. 39, p. 2013.
 51. BAUTISTA, M. C.; BOMATI-MIGUEL, O.; MORALES, M. D.; SERNA, C. J.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. Surface characterisation of dextran-coated iron oxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis and coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 20-27, 2005.
 52. MORI, K.; KONDO, Y.; MORIMOTO, S.; YAMASHITA, H. Synthesis and multifunctional properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with mesoporous silica involving single-site Ti-oxide moiety. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 2, p. 397-404, 2008.
 53. LI, C. Y.; MA, C.; WANG, F.; XI, Z. J.; WANG, Z. F.; DENG, Y.; HE, N. Y. Preparation and Biomedical Applications of Core-Shell Silica/Magnetic Nanoparticle Composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 2964-2972, 2012.
 54. WANG, J. H.; ZHENG, S. R.; SHAO, Y.; LIU, J. L.; XU, Z. Y.; ZHU, D. Q. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293-299, 2010.
 55. SABERI, D.; HEYDARI, A. Oxidative amidation of aromatic aldehydes with amine hydrochloride salts catalyzed by silica-coated magnetic carbon nanotubes (MagCNTs@SiO₂)-immobilized imine-Cu(I). **Applied Organometallic Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 101-108, 2014.
 56. ZEIGLER, J. M.; FEARON, F. W. G.; CHEMISTRY, A. C. S. D. O. P. **Silicon-based polymer science: a comprehensive resource**. American Chemical Society, 1990. p.

57. FLORY, P. J.; SHIH, H. THERMODYNAMICS OF SOLUTIONS OF POLY(DIMETHYLSILOXANE) IN BENZENE, CYCLOHEXANE, AND CHLOROBENZENE. **Macromolecules**, v. 5, n. 6, p. 761-8, 1972.
58. MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004.
59. LI, Z.; TAN, D. S.; REN, Q. L.; FU, Q.; XU, Y. F.; TAO, Y. F. Synthesis and properties of UV-curable polysiloxane methacrylate obtained by one-step method. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 31, n. 2, p. 363-370, 2013.
60. VARANDA, L. C.; IMAIZUMI, M.; SANTOS, F. J.; JAFELICCI, M. Iron Oxide Versus Fe₅₅Pt₄₅/Fe₃O₄: Improved Magnetic Properties of Core/Shell Nanoparticles for Biomedical Applications. **Ieee Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 4448-4451, 2008.
61. ZOU, H.; WU, S. S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, 2008.
62. HENCH, L. L.; WEST, J. K. THE SOL-GEL PROCESS. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
63. POPE, E. J. A.; MACKENZIE, J. D. SOL-GEL PROCESSING OF SILICA .2. THE ROLE OF THE CATALYST. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, n. 1-2, p. 185-198, 1986.
64. SILVA, C. R.; AIROLDI, C. Acid and base catalysts in the hybrid silica sol-gel process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, n. 2, p. 381-387, 1997.
65. BHAGAT, S. D.; RAO, A. V. Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 12, p. 4289-4297, 2006.
66. GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.
67. JEONG, U.; TENG, X. W.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. N. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33-60, 2007.
68. LIBERMAN, A.; MENDEZ, N.; TROGLER, W. C.; KUMMEL, A. C. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 2-3, p. 132-158, 2014.
69. HSIN, Y. L.; LIN, C. F.; LIANG, Y. C.; HWANG, K. C.; HORNG, J. C.; HO, J. A. A.; LIN, C. C.; HWU, J. R. Microwave arcing induced formation and growth mechanisms of core/shell metal/carbon nanoparticles in organic solutions. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 14, p. 2048-2056, 2008.
70. CORR, S. A.; RAKOVICH, Y. P.; GUN'KO, Y. K. Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 3, p. 87-104, 2008.
71. NA, H. B.; SONG, I. C.; HYEON, T. Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents. **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, p. 2133-2148, 2009.
72. HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. Oxford University Press, 2001. p.
73. GRAF, C.; GAO, Q.; SCHUTZ, I.; NOUFELE, C. N.; RUAN, W. T.; POSSELT, U.; KOROTIANSKIY, E.; NORDMEYER, D.; RANCAN, F.; HADAM, S.; VOGT, A.; LADEMANN, J.; HAUCKE, V.; RUHL, E. Surface Functionalization of Silica Nanoparticles Supports Colloidal Stability in Physiological Media and Facilitates Internalization in Cells. **Langmuir**, v. 28, n. 20, p. 7598-7613, 2012.

74. LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
75. ASEFA, T.; TAO, Z. M. Mesoporous silica and organosilica materials - Review of their synthesis and organic functionalization. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 90, n. 12, p. 1015-1031, 2012.
76. TIMIN, A. S.; SOLOMONOV, A. V.; KUMAGAI, A.; MIYAWAKI, A.; KHASHIROVA, S. Y.; ZHANSITOV, A.; RUMYANTSEV, E. V. Magnetic polymer-silica composites as bioluminescent sensors for bilirubin detection. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, n. p. 422-429, 2016.
77. WOJCIK, A. B.; KLEIN, L. C. TRANSPARENT INORGANIC-ORGANIC COPOLYMERS BY THE SOL-GEL PROCESS - COPOLYMERS OF TETRAETHYL ORTHOSILICATE (TEOS), VINYL TRIETHOXYSILANE (VTES) AND (METH)ACRYLATE MONOMERS. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 57-66, 1995.
78. SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Livros Técnicos e Científicos, 2000. p.
79. WEI, Q.; CHEN, H. Q.; NIE, Z. R.; HAO, Y. L.; WANG, Y. L.; LI, Q. Y.; ZOU, J. X. Preparation and characterization of vinyl-functionalized mesoporous SBA-15 silica by a direct synthesis method. **Materials Letters**, v. 61, n. 7, p. 1469-1473, 2007.
80. ZHU, F.; LIANG, Y. J.; XIA, L. Y.; RONG, M. Z.; SU, C. Y.; LAI, R.; LI, R. Y.; OUYANG, G. F. Preparation and characterization of vinyl-functionalized mesoporous organosilica-coated solid-phase microextraction fiber. **Journal of Chromatography A**, v. 1247, n. p. 42-48, 2012.
81. VANVLECK, J. H. Fundamental Theory of Ferro-Magnetism and Ferri-Magnetism. **Proceedings of the Institute of Radio Engineers**, v. 44, n. 10, p. 1248-1258, 1956.
82. LUCHAK, G. A Fundamental Theory of the Magnetism of Massive Rotating Bodies. **Canadian Journal of Physics**, v. 29, n. 6, p. 470-479, 1951.
83. LIU, J. P.; FULLERTON, E.; GUTFLEISCH, O.; SELLMYER, D. J. **Nanoscale Magnetic Materials and Applications**. Springer US, 2010. p.
84. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. Bookman, 2003. p.

ANEXO A- MAGNETISMO

Magnetismo e suas propriedades

O magnetismo é uma propriedade que está diretamente associada ao movimento dos elétrons nos átomos que constituem o material, uma vez que uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético. O núcleo contribui com as propriedades magnéticas, porém o momento magnético nuclear é desprezível quando comparado com as contribuições provenientes dos movimentos dos elétrons⁸¹. Numa visão clássica, existem dois tipos de movimentos associados aos elétrons que contribuem para o momento magnético atômico: movimento orbital ao redor do núcleo e o movimento de rotação em torno de seu próprio eixo (spin), Figura 1⁸².

Figura 1: Representação esquemática dos momentos magnéticos referentes aos movimentos eletrônicos. Adaptado²⁶: (a) orbital e (b) spin.

Fonte: W. D. Callister and D. G. Rethwisch. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition**. Wiley, 2009.

A soma da contribuição do momento magnético de cada elétron, orbital e de spin, leva ao momento magnético atômico resultante. Desta forma, um átomo composto por N elétrons com momentos magnéticos μ_i , terá a soma vetorial da contribuição de todos os momentos eletrônicos, obtendo desta forma os dois fenômenos magnéticos possíveis para um átomo, ou seja, o comportamento paramagnético e o diamagnético²⁶. No primeiro caso, o momento magnético resultante é diferente de zero devido à presença de elétrons desemparelhados e o átomo apresenta um vetor momento magnético efetivo. Para o caso de um átomo diamagnético, os elétrons encontram-se emparelhados e não há momento magnético resultante efetivo. O átomo paramagnético pode, portanto, se alinhar na direção de um campo externo

aplicado, enquanto que o diamagnético apresentará fraco acoplamento com o campo externo se alinhando na direção oposta ao campo, como se afastando das linhas de indução²⁷.

1.2.1 Magnetização

A magnetização (M) pode ser descrita de forma matemática como sendo a soma dos momentos magnéticos elementares (μ) dividido pelo volume (V). A unidade de magnetização é emu cm^{-3} , e é representada pela fórmula da equação²⁶ (1):

$$M = \sum \mu a \quad (1)$$

Se o material foi submetido a um campo magnético de intensidade H , a soma de todos os momentos magnéticos contribui para a resposta com o campo magnético aplicado. A indução magnética ou também conhecida como densidade de fluxo (B) pode ser aferida e determinada pelo número de linhas por unidade de área conforme a equação²⁶ (2):

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2)$$

Com unidade do SI Weber m^{-2} ou tesla, onde μ_0 é a permeabilidade magnética absoluta no vácuo. A magnetização nos materiais varia de intensidade e se manifesta de diferentes formas porque é definida pelo efeito cooperativo entre todos os momentos magnéticos dos átomos que compõem o material. Acoplamentos entre os dipolos magnéticos desses átomos, definem, portanto, o regime e a propriedade magnética do material, podendo variar de menor intensidade (diamagnético) até as de maior intensidade (ferromagnético)²⁸.

1.2.2 Comportamento Magnético

Um grande número de materiais exibe propriedade magnética reduzida, ou seja, somente quando estão na presença de um campo magnético externo podem ser classificados com relação ao tipo de interação e alinhamento de seus momentos magnéticos. A exceção é feita aos ímãs permanentes, ou materiais ferromagnéticos, os quais exibem magnetismos intrínseco mesmo na ausência de campo magnético externo. Os materiais magnéticos são

classificados quanto às estas propriedade como: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético^{81, 83}.

Diamagnetismo. Esta é uma propriedade que todos os materiais que tem carga em movimento apresentam quando sujeitas à um campo externo ou a uma vibração. É caracterizada como a magnetização induzida por um campo externo (H) sendo contraria e proporcional ao campo magnético, embora de muito baixa intensidade. Existem vários metais que apresentam este comportamento magnético, tais como: Cu, Bi, Ag, Au, a grande maioria dos não metais (B, Si, P, S), gases nobres, alguns íons e seus sais, moléculas diatômicas, água e a maioria dos compostos orgânicos^{26, 27}.

Paramagnetismo. Nos materiais paramagnéticos, cada átomo possui um momento magnético permanente devido ao incompleto cancelamento dos momentos magnéticos de seus elétrons constituintes. Os momentos magnéticos desses átomos encontram-se, na ausência de campo externo (H), orientados de maneira aleatória, de forma que o material, como um todo, não apresenta nenhuma magnetização líquida. Quando um campo externo é aplicado os momentos magnéticos alinham-se no mesmo sentido do campo e o material exibe comportamento magnético resultante. Existem alguns metais que apresentam este comportamento magnético, tais como: Cr, Mn, Pt, alguns gases como O₂, NO, íons de metais de transição, sais e óxidos de terras raras²⁶⁻²⁸.

Ferromagnético. Os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea, isto é, os momentos magnéticos permanentes dos átomos encontram-se alinhados mesmo na ausência de um campo externo. Tal alinhamento deve-se à existência de um campo magnético interno chamado campo molecular, o qual envolve uma interação eletrônica entre dois átomos vizinhos, denominado acoplamento de troca^{26, 28}.

Este acoplamento é contraposto pela energia térmica, agindo no sentido de aumento de entropia do sistema, isto é, contra o alinhamento dos momentos magnéticos. Conforme a temperatura do material ferromagnético aumenta, a energia térmica vai aumentando no sentido de desalinhar os momentos magnéticos atômicos, diminuindo a magnetização do material²⁶.

Existe uma temperatura crítica para os materiais com propriedade ferromagnética que ao ser atingida, faz com que a energia térmica supere a energia de acoplamento magnético, promovendo a orientação aleatória dos momentos magnéticos, e o material exibe propriedade paramagnética, sendo esta temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (T_c). A relação entre a magnetização, M, a temperatura, T, e o campo magnético externo aplicado, H, é definida pela equação²⁶ (3):

$$M = C \times H / T \quad (3)$$

sendo que C a constante de Curie. De acordo com a Lei de Curie, e em temperaturas abaixo de T_c , cada átomo se comporta como pequenos ímãs permanentes e, espontaneamente, se alinhando paralelamente aos seus vizinhos em regiões delimitadas dentro do material, tais regiões são conhecidas como domínios magnéticos^{26, 27}.

Ferrimagnéticos. Os materiais ferrimagnéticos possuem átomos cujos momentos de dipolo magnético permanente interagem entre si, levando ao alinhamento antiparalelo e desigual. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando altos valores positivos de susceptibilidade magnética [1]. Um dos exemplos mais comuns de materiais com propriedade ferrimagnéticos são as ferritas ou óxidos mistos de metais de transição com ferro, com fórmula de $(M^{2+})O \cdot Fe_2O_3$, onde M^{2+} pode ser : Ni, Co, Cu, Fe, Ba. As ferritas podem ser divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita^{27, 83}.

Antiferromagnético. O emparelhamento antiparalelo de momentos de “spin.” de cátions adjacentes é encontrado em materiais iônicos. Aqueles que há um cancelamento nos momentos de “spin” na temperatura de Néel são denominados antiferromagnético, todavia na presença de um campo magnético externo, apresenta valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética²⁷.

A Figura 2, mostra as diferentes orientações dos dipolos magnéticos para as diferentes classes de materiais magnéticos.

Fonte: Autoria Própria

As ferritas são compostos iônicos, e suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. O subgrupo das ferritas espinélio é de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas²⁶. As ferritas cúbicas de face centrada e com cátions divalentes magnéticos como (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) e não magnéticos (Ba^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2}) ocupando os sítios entre eles[1], possuem estruturas do tipo espinélio, sendo sua fórmula geral de uma estrutura ideal $\text{A}[\text{B}]_2\text{O}_4$ sendo considerada bastante complexa²⁶⁻²⁸.

Figura 3: Estrutura do tipo espinélio.

Fonte: http://marciodasilveira.blogspot.com.br/2015/10/questionario-referente-ao-capitulo-3-do_4.html acessado dia : 31/05

Os sítios podem ser denominados de dois tipos, tetraédricos ou sítio [B] em vermelho, onde os cátions estão localizados no centro do tetraedro e nos vértices são ocupados pelos íons oxigênios e, octaédrico ou sítio[A] em verde, sendo os íons oxigênio circundam os cátions ocupando os vértices do octaedro²⁶.

1.2.3 Domínios Magnéticos

Os domínios magnéticos são regiões presentes em materiais, nas quais os momentos magnéticos estão alinhados mesmo sem presença de campo, sendo que nos limites entre os

domínios os momentos magnéticos giram gradativamente entre as duas orientações preferenciais. Estas regiões que separam os domínios magnéticos são denominadas de paredes de domínio, e elas se formam com o objetivo de diminuir a energia interna do sistema., sendo que a junção e movimentação das paredes de domínio propiciam uma redução da energia magnetostática do material²⁶. Desta forma como podemos observar na Figura 4, um material magnético macroscópico que possui domínios em que os momentos magnéticos apontam em orientações diferentes, pode ou não apresentar magnetização resultante, dependendo do cancelamento total ou parcial dos momentos dos domínios magnéticos. A magnetização de um material, ou mesmo de uma partícula com multidomínios pode ser modificada com o movimento das paredes de domínio²⁶.

Figura 4: Representação de domínios magnéticos A e B separados por parede magnética, com a rotação dos momentos magnéticos apontando em direções diferentes em cada domínio.

Fonte: Autoria Própria

Com a diminuição do tamanho de partícula, tomando como referência um diâmetro crítico (D_c), consequentemente ocorre a redução do número de multidomínios magnéticos, a energia para a formação das paredes de domínio aumenta, levando à diminuição da energia magnetostática. Esse fenômeno faz com o sistema se mantenha com um único domínio magnético, ou seja, uma região onde o momento magnético resultante da partícula aponte em uma única direção, apresentando uma magnetização espontânea e, gerando um momento magnético gigante^{28, 83}, como é representado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática de um material com multidomínio magnético e um material com monodomínio magnético.

Fonte: Autoria Própria

1.2.4 Superparamagnético

Em 1959 os físicos Bean e Livingston, consideraram uma partícula na qual os momentos magnéticos atômicos (μ_{at}) se movem de maneira coerente e que o momento magnético total (μ_t) possa ser representação por um único vetor, sendo (N) o número de átomos magnéticos presentes na partícula, seguindo a equação²⁷ (4):

$$\mu_t = \sum \mu_{at} \quad (4)$$

Partículas com dimensão igual ou menor do que D_c , como mostrado na Figura 6, apresentam forte influência da energia térmica. Ainda, partículas que possuem tamanho menores que outro diâmetro crítico, D_{sp} , apresentam campo coercivo nulo provenientes de efeitos das flutuações térmicas. Tal diâmetro, denominado de diâmetro superparamagnético, faz com que as flutuações térmicas tenham energia suficiente para promover a desmagnetização espontânea das partículas monodomínios e a estas partículas são chamadas de superparamagnéticas²⁷ (SP).

Figura 6: Variação do campo coercivo intrínseco com o diâmetro de partícula. Adaptação²⁷

Fonte: B. D. Cullity and C. D. Graham. **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley, 2011. p. 361.

No regime superparamagnético, a partícula se comporta como átomo paramagnético “gigante” alinhando seu momento magnético intrínseco com a direção do campo aplicado, rapidamente atingindo um máximo de saturação magnética, e rapidamente desmagnetizada quando o campo é removido. Portanto, o material não apresenta laço de histerese em seu perfil magnético, ou seja o campo coercivo (H_c) e a magnetização de remanência (M_r) são nulos. A estabilidade das partículas que apresentam comportamento superparamagnético (SD), depende de fatores como volume, forma e principalmente da temperatura. Uma vez submetida ao campo externo e após a sua remoção, cada partícula tem um tempo de relaxação, isto é, o tempo que leva para reverter o momento magnético de orientação de uma direção a condição de desmagnetização. O tempo de relaxação (τ) é determinado por um fator exponencial de Boltzmann [$e^{(-E_b / k_b T)}$], onde E_b é a energia barreira que separa dois estados de equilíbrio, k_b é constante de Boltzmann e T é a temperatura^{24, 27}.

A energia térmica tem a tendência de desalinhar os momentos levando à oscilação constante e aleatória. Quando o fator energético relacionado às flutuações térmicas for maior que a energia de anisotropia, sistema tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia gerando as flutuações rápidas dos momentos magnéticos em todas as direções entre $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ^{27, 28}.

O tempo médio que uma partícula leva para reverter o momento magnético de uma direção para outra (estados de equilíbrio) é definido como tempo de relaxação. De acordo com

Neel- Arrhenius, o tempo médio (τ_m) para um salto de uma amplitude a outra pode ser calculado considerando a dependência da temperatura (T), do volume de uma partícula e da frequência de magnetização de flutuações (τ_0) que é uma propriedade que depende da temperatura, (Ka) é a constante de anisotropia e (kb) a constante de Boltzmann²⁶ (6):

$$\tau_m = \tau_0 e^{((-Ka \times V / kbT))} \quad (6)$$

Curvas de Magnetização

Um material ferromagnético quando submetido a um ciclo de varredura de campo magnético (H) resulta num rearranjo da distribuição de momentos magnéticos de modo a manter reduzida a energia do sistema. O comportamento magnético de uma amostra (incluindo sistemas nanoparticulados) pode ser analisado através de uma curva de histerese, a qual mede a resposta da magnetização da amostra (M) com a variação da intensidade de campo magnético aplicado^{8, 26}

Na ausência de campo magnético, o momento magnético resultante de cada partícula aponta em diferentes direções e a magnetização da amostra é zero. Na aplicação de um campo magnético, os momentos magnéticos das partículas se alinham na mesma direção do campo, até que esta seja suficientemente forte para que todas as partículas tenham seus momentos orientados em direção do campo. A partir deste ponto se obtém a saturação da amostra, e seu valor é dito como magnetização de saturação (M_s)²⁶.

Quando o campo aplicado é reduzido, os momentos magnéticos das partículas vão perdendo o alinhamento, e conseqüentemente a magnetização da partícula também é reduzida. Quando o campo magnético atinge seu valor zero, as partículas que possuem um comportamento ferromagnético apresentam uma magnetização residual ou remanescente considerável, conhecida como magnetização remanescente (M_r). Esta propriedade é devido ao acoplamento magnético resultante do alinhamento que surge após a saturação das partículas^{26, 27}.

Para a desmagnetização completa do material ou para remover a magnetização remanescente M_r , deve-se aplicar um campo magnético na direção contrária e seu módulo deve variar até que a magnetização seja igual à zero. Este parâmetro é conhecido como coercividade ou campo coercivo (H_c). A forma e o tamanho das curvas, caracterizados

principalmente por H_c , M_r , M_s , são dependentes de vários fatores como a anisotropia cristalina, de forma, de esforço (stress), temperatura, tamanho de partícula, entre outras²⁶.

O campo coercivo, o qual é a força necessária para remover M_r para o estado desmagnetizado, está diretamente relacionado com a facilidade de magnetização do material. Observa-se à curva de histerese completa M vs. H , com os demais ramos completando o “loop” de histerese, como mostrado na Figura 8²⁶.

Figura 8: Exemplo de curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para materiais.

Fonte: B. D. Cullity and C. D. Graham. **Introduction to Magnetic Materials**. Wiley, 2011. p.19.

Metais de Transição

Em um átomo livre, os orbitais d presentes dos metais de transição encontram-se todos degenerados. Em um complexo de metal de transição, o sítio metálico não é esférico, a degenerescência é quebrada: em um complexo octaédrico, os cinco orbitais d do átomo metálico se desdobram em dois grupos, um com degenerescência tripla (T_{2g}) e o outro com degenerescência dupla (e_g), sendo que a mesma quebra de degenerescência acontece em complexos tetraédricos, invertendo a ordem dos níveis t_{2g} e e_g . As transições dos níveis t_{2g} e e_g ocorrem, de forma geral, na região do visível do espectro eletromagnético, das quais são responsáveis pelas variadas cores características dos metais de transição⁸⁴. Quando configurações de preenchimento de elétrons nos orbitais t_{2g} e e_g ocorrem, é possível de duas

maneiras: quando a espécie com um menor número de spins de elétrons paralelos é chamado de complexo de baixo, a quando a espécie com maior número de elétrons de spin paralelos é chamado de spin alto. As propriedades magnéticas, com espécies diamagnética e paramagnética, depende do estado de oxidação do metal e da força do campo ligante, formando complexo de alto ou baixo spin⁸⁴.

Os materiais podem ser classificados como diamagnético se eles são repelidos por um campo magnético e como paramagnético se eles são atraídos por uma campo magnético.

Quando um átomo ou íons é parte de um complexo, qualquer momento angular orbital pode ser suprimido, isso ocorre como resultado das interações dos elétrons em seu ambiente não-esférico, no entanto o momento angular de spins dos elétrons, dando origem ao paramagnetismo de spin, que é característico de vários complexos de metais de transição d^{84} .

Efeito Jahn-Teller

O teorema prevê que se a configuração eletrônica fundamental e um complexo não linear apresenta uma degenerescência orbital, o complexo distorcerá para remover a degenerescência e alcançar menor energia. O efeito Jahn-Teller identifica a geometria instável; ela não prevê a distorção preferencial, podendo ocorrer o alongamento de ligações axiais e a compressão de quatro ligações que se encontram no plano ou a compressão ao longo de um eixo e alongamento no plano, também quebraria de degenerescência. A distorção que ocorre na prática é que âmbito energético, não de simetria⁸⁴.

Um complexo d^9 octaédrico apresenta degenerescência orbital porque os orbitais e_g ($d_x^2-y^2$) e e_g (d_z^2) têm a mesma energia e um único elétron pode ocupar qualquer um deles. Um distorção tetragonal faz com que os dois orbitais tenham energias diferentes, tornando a energia do complexo resultante menor do que a o complexo não-distorcido. Um complexo d^8 octaédrico de spin baixo é degenerado, porque os elétrons podem ocupar o orbital e_g ($d_x^2-y^2$) e o orbital e_g (d_z^2) de várias maneiras emparelhando os spins⁹.