

MARIA APARECIDA SANTIAGO DA SILVA

Nanopartículas magnéticas de FeCo@Au: preparação,
caracterização e funcionalização com complexo de Ru(II)
luminescente

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Miguel Jafelici Junior

Araraquara
2014

MARIA APARECIDA SANTIAGO DA SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutora em
Química.

Araraquara, 31 de março de 2014.

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP



Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP



Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Maria Aparecida Santiago da Silva

Filiação: Valdeci Serafim da Silva e Maria Lúcia Santiago da Silva

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara.
R. Professor Francisco Degni, 55, Departamento de Físico-Química - Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides.
Quitandinha - Araraquara
14801-970, SP - Brasil

Endereço eletrônico: aparecida_ufc@yahoo.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2009 - 2014** **Doutorado em Físico-Química**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Nanopartículas magnéticas de FeCo@Au: preparação, caracterização e funcionalização com complexo de Ru(II) luminescente.
Orientador: Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2007 - 2009** **Mestrado em Química Inorgânica**
Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil.
Título: Síntese e caracterização do composto heterobimetálico *trans*-[(SO₃)(cyclam)Co-NCS-Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄).
Orientador: Izaura Cirino Nogueira Diógenes
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2003 - 2007** **Graduação em Bacharelado em Química**
Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil.
Título: 5-(4-Piridil)-1,3,4-Oxadiazol-2-Tiol: estudo de adsorção sobre ouro e eletroatividade.
Orientadora: Izaura Cirino Nogueira Diógenes
- 2003 - 2006** **Graduação em Licenciatura em Química**
Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, Brasil.
Título: Abordagem de novas estratégias metodológicas no ensino de química: o uso de experimentos e jogos didáticos.
Orientadora: Alda Karine Medeiros Holanda

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2012 - 2012** **Treinamento-Microscopia Eletrônica de Transmissão**
(Carga horária: 8 h.)
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil.
- 2010 - 2010** **Química Coloidal e de Superfície.**
(Carga horária: 6 h.)
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, SP, Brasil.

- 2010 - 2010** **Escola de Nanomagnetismo**
(Carga horária: 40 h.)
Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia (CBAN)
Laboratório de Luz Síncrotron, Campinas, SP, Brasil.
- 2010 – 2010** **Escola de Nanocatálise**
(Carga horária: 40 h.)
Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia (CBAN)
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- 2009 - 2009** **Química de biomoléculas Redox aplicadas ao desenvolvimento de Biossensores.**
(Carga horária: 6 h.)
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, SP, Brasil.
- 2009 - 2009** **Curso de formação de tutores em EAD.**
(Carga horária: 120 h.)
Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, CE, Brasil.
- 2005 - 2005** **Cromatografia Líquida: Fundamentos e Aplicações.**
(Carga horária: 40 h.)
Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luís, MA, Brasil.

IDIOMAS

Inglês Compreende Bem, fala razoavelmente, escreve bem e lê bem.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

-ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- 1. SILVA, MARIA A. S., PAULO, TÉRCIO DE F., PINHEIRO, SOLANGE DE O., BATISTA, ALZIR A., ELLENA, JAVIER, SOUSA, EDUARDO H. S., LOPES, LUIZ G. DE F., DIÓGENES, IZAURA C. N.** Asymmetric heterobimetallic mixed-valence complex trans-[(SO₃)Co(cyclam)(NCS)Ru(NH₃)₄(NCS)](BF₄): Synthesis and characterization. *Polyhedron*, v.30, p.2083 - 2089, 2011.
- 2. SILVA, MARIA A. S., PINHEIRO, S. O., FRANCISCO, T. S., SILVA, F. O. N., BATISTA, A. A., ELLENA, J., CARVALHO, I. M. M., RODRIGUES, J. S., DIAS-FILHO, F. A., LONGHINOTTI, E., DIOGENES, I. C. N.** A Novel and Simple Synthetic Route for a Piperazine Derivative. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v.21, p.1754 - 1759, 2010.
- 3. PINHEIRO, S. O., PAULO, T. F., SILVA, MARIA A. S., ANDRADE, G. F. S., TEMPERINI, M. L. A., CARVALHO, I. M. M., SOUSA, J. R., LOPES, L. G. F., DIAS-FILHO, F. A., SOUSA, E. H. S., LONGHINOTTI, E., SANTIAGO, M. O., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N.** On the Correlation between Electronic Intramolecular Delocalization and Au–S. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v.21, p.1283 - 1292, 2010.
- 4. PAULO, T. F., PINHEIRO, S. O., SILVA, MARIA A. S., LOPES, L. G. F., PINHEIRO, L. S., AQUINO, G. F. A., TEMPERINI, M. L. A., LIMA NETO, P.** Thionicotinamide SAM on Gold: Adsorption Studies and Electroactivity. *Electroanalysis (New York)*, v.21, p.1081/9 - 1089, 2009.

5. PAULO, T. F., **SILVA, MARIA A. S.**, PINHEIRO, S. O., MEYER, E., PINHEIRO, L. S., FREIRE, J. A., TANAKA, A. A., LIMA NETO, P., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N. 5-(4-Pyridinyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol on Gold: SAM Formation and Electroactivity. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso), v.19, p.711/04 – 719, 2008.

-TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

Trabalhos Completos:

1. **SILVA, MARIA A. S.**, PAULO, T. F., PINHEIRO, S. O., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N. Electrochemical Studies of 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol Self-assembled Monolayers. In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia - SP. **XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)**, 2007.

Resumos:

1. **SILVA, MARIA A. S.**, JAFELICCI JUNIOR, M., COUTO, G. G. FeCo nanocubes: synthesis, characterization and self-assembly In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013, Campos do Jordão. **XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2013.

2. **SILVA, MARIA A. S.**, JAFELICCI JUNIOR, M., COUTO, G. G. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas FeCo/Au com estruturas caroço/casca In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2013.

3. **SILVA, MARIA A. S.**, JAFELICCI JUNIOR, M., COUTO, G. G. FeCo nanoparticulado: obtenção, caracterização e auto-organização In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2012.

4. **SILVA, MARIA A. S.**, JAFELICCI JUNIOR, M., COUTO, G. G. Synthesis and Characterization of Magnetic FeCo/Au Core-Shell Nanoparticles In: XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis. **XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**, 2012.

5. Aguiar, N. A., **SILVA, MARIA A. S.**, PAULO, T. F., DIOGENES, I. C. N. Incorporação de íons complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]_3^-$ com $\text{L} = \text{NH}_3$ e pirazina (pz) em matriz polimérica de quitosana. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010.

6. SOUSA, A. E. A., PAULO, T. F., **SILVA, MARIA A. S.**, FRANCISCO, T. S., DIOGENES, I. C. N. $[\text{Fe}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$: Síntese, caracterização e Adsorção do complexo sobre TiO_2 In: 32ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. **32ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.

7. **SILVA, MARIA A. S.**, PINHEIRO, S. O., BATISTA, A. A., ELLENA, J., DIOGENES, I. C. N. Síntese e Caracterização do Complexo Heterobimetálico *trans*- $[\text{CoIII}(\text{cyclam})\text{SO}_3\text{RuII}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})(\text{BF}_4)]$ In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.

8. PINHEIRO, S. O., SOARES, A. A. M., FRANCISCO, T. S., **SILVA, MARIA A. S.**, DIOGENES, I. C. N. Síntese e Caracterização do Complexo trans-[Ru(NH₃)₄(pyS)]₂-μ-1,4-DCB(PF₆)₄ In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. **32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.
9. **SILVA, MARIA A. S.**, SILVA, F. O. N., SOUSA, A. E. A., BATISTA, A. A., ELLENA, J., RODRIGUES, J. S., CARVALHO, I. M. M., DIOGENES, I. C. N. 2-oxo-6-trioxosulfur-piperazina: Síntese e caracterização In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. **32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.
10. PINHEIRO, S. O., **SILVA, MARIA A. S.**, PAULO, T. F., MOREIRA, I. S., PINHEIRO, L. S., TEMPERINI, M. L. A., DIOGENES, I. C. N. Estudo Eletroquímico e Espectroscópico da Molécula Tionicotinamida sobre Ouro In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008.
11. **SILVA, MARIA A. S.**, PINHEIRO, S. O., PAULO, T. F., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N. Complexo trans-[Ru(NH₃)₄(CNPY)(Tio)]²⁺: Eletroatividade da SAM sobre ouro e Estudos de Correlações Eletrônicas. In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia SP. **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.
12. **SILVA, MARIA A. S.**, PINHEIRO, S. O., PAULO, T. F., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N. Síntese e Caracterização de Complexos binucleares do Tipo [(pyS)Ru(NH₃)₄]₂(N-L) onde L = pz e pySSpy. In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.
13. **SILVA, MARIA A. S.**, DIOGENES, I. C. N. Síntese e Caracterização de Complexos do Tipo Trans-[Co(cyclam)(pz)L]ⁿ⁺ In: XXVI Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2007, Fortaleza - Ce. **XXVI Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa**, 2007.
14. **SILVA, MARIA A. S.**, PINHEIRO, S. O., PAULO, T. F., SILVA, F. O. N., MOREIRA, I. S., DIOGENES, I. C. N. Síntese e Caracterização dos Complexos trans-[Co(cyclam)Lpz]ⁿ⁺, onde L = SO₂ e SO₃- In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP. **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.
15. **SILVA, MARIA A. S.**, SOUSA, J. R., DIOGENES, I. C. N., SALES, F. A. M., COSTA FILHO, R. N., ANDRADE JR., J. S., MOREIRA, I. S. Unusual Coordination Mode of 2,2' - Dithiodipyridine Ligand. Synthesis, Characterization, and Redox Properties of Ruthenium Complex In: XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), 2006, Fortaleza -Ce. **XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC)**, 2006.
16. **SILVA, MARIA A. S.**, DIOGENES, I. C. N., LOPES, L. G. F. 5-(4-Piridil)-1,3,4-Oxadiazol-2-Tiol: Estudo de Adsorção Sobre Ouro e Eletroatividade In: XXV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2006, Fortaleza-CE. **XXV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa**, 2006.
17. **SILVA, MARIA A. S.**, DIOGENES, I. C. N., LOPES, L. G. F. Incorporação da Espécie [16]janeS4-D no Biopolímero Quitosana In: XXIV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2005, Fortaleza-CE. **XXIV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa**, 2005.

18. SILVA, Maria A. S., PINHEIRO, S. O., DIOGENES, I. C. N. Síntese, Caracterização e Eletroatividade de SAMs Formadas com Compostos Catiônicos de Tetraaminas de Rutênio In: 28ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas-MG. **28ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química**, 2005.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO E PALESTRA

1. SILVA, MARIA A. S., LOPES, L. G. F., DIOGENES, I. C. N. 5-(4-Piridil)-1,3,4-Oxadiazol-2-Tiol: Estudo de Adsorção Sobre Ouro e Eletroatividade, **XXV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa**, 2006.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

FeCo nanocubes: synthesis, characterization and self-assembly.

2. XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013.

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas FeCo/Au com estruturas caroço/casca.

3. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

FeCo nanoparticulado: obtenção, caracterização e auto-organização.

4. 33ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2010

Incorporação de íons complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ com $\text{L} = \text{NH}_3$ e pirazina (pz) em matriz polimérica de quitosana.

5. 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

Síntese e caracterização do Complexo Heterobimetálico trans- $[\text{CoIII}(\text{cyclam})\text{SO}_3\text{RuII}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})]_{\mu}\text{-NCS}(\text{BF}_4)$.

6. 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

2-oxo-6-trioxosulfur-piperazina: Síntese e Caracterização.

7. Workshop de Química Inorgânica: Os 15 anos da Divisão de Química Inorgânica-SBQ, 2009.

8. XXVI Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2007.

Síntese e Caracterização de Complexos do tipo trans- $[\text{Co}(\text{CYCLAM})(\text{pz})\text{L}]^{n+}$.

9. XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), 2006.

Unusual Coordination Mode of 2,2' - Dithiodipyridine Ligand. Synthesis, Characterization, and Redox Properties of Ruthenium Complex.

10. XXV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2006.

5-(4-Piridil)-1,3,4-Oxadiazol-2-Tiol: Estudo de Adsorção Sobre Ouro e Eletroatividade.

11. XXIV Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa, 2005.

Incorporação da Espécie $[\text{16}]_{\text{aneS4-D}}$ no Biopolímero Quitosana.

12. XIV ENEQUI - Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2005.

PARTICIPAÇÃO EM BANCA DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO

1. Silva, M. S. P.; PINHEIRO, S. O.; SILVA, MARIA A. S.

Participação em banca de Francisco Clauvys Felipe de Oliveira. **Propostas de Ferramentas Utilizando Materiais de Baixo Custo Visando Um Melhor Entendimento, em Sala de Aula, dos Conceitos de Química**, 2009. (Licenciatura em Química) Universidade Federal do Ceará.

2. Gomes, E. C. C.; Sales, F. A. M.; SILVA, MARIA A. S.

Participação em banca de Dário Cavalcante Henrique. **A Química e sua História: Uma Nova Abordagem para Alunos do Ensino Médio**, 2008. (Licenciatura em Química) Universidade Federal do Ceará.

Dedico este trabalho,

Ao meu amado pai, Valdeci Serafim da Silva. Um dos maiores idealizadores da minha profissão. Não está mais presente na minha vida, mas sei que de onde estiver sempre cuidará de mim. Te amo pai.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pela orientação segura e liberal, pela extrema credibilidade dispensada a mim, pelos incentivos constantes, pela máxima consideração ao longo do trabalho e, sobretudo pelo seu grande profissionalismo. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica.

A Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes, por me oferecer a oportunidade de trabalhar e crescer no universo da pesquisa. A ela devo a minha formação profissional. Seu apoio, seus direcionamentos, sua confiança no meu trabalho, tornaram a realização deste sonho possível.

Aos Professores: Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, Dr. Celso Aparecido Bertran, Dr. Laudemir Carlos Varanda e Dra. Sandra Helena Pulcinelli, pelo aceite em participar da banca de arguição de defesa desta tese de doutorado e pelas valiosas contribuições oferecidas ao trabalho.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Daniel Cornejo, do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, por ter dispensado do seu tempo e do equipamento VSM para realização das medidas magnéticas dos materiais sintetizados neste trabalho. Ao Prof. Igor Vasconcelos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pela disponibilização do equipamento Mössbauer e discussão dos resultados.

A Profa. Hebe de las Mercedes Villullas pela avaliação e contribuição ao meu trabalho na etapa de qualificação. Agradeço pelo espaço e materiais de laboratório cedidos quando necessários para realização dos experimentos. Em especial, pelos conselhos que me fizeram acreditar mais no meu potencial.

Aos meus amigos do Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides (Giselle, Caio, Douglas, Rodolfo, Jaime e Taciane) pelo auxílio na realização dos experimentos, pela discussão científica e momentos de descontração.

A minha amiga e irmã Socorro (Universidade Federal do Ceará), que nos últimos seis anos da minha vida, esteve presente, me ouvindo e incentivado, nunca medindo esforços para me auxiliar. Agradeço pela síntese e caracterização dos complexos de Rutênio(II).

Aos técnicos e também amigos: Sérgio (Medidas no infravermelho, UV-Vis e emissão eletrônica - IQ/UNESP - Araraquara), Diogo (Análises MET - IQ/UNESP - Araraquara), Diego (Análises de MEVT e EDX - LCE/UFSCar), Manoel (DRX - LCE/UFSCar) e Neide (DRX - IQ/UNESP - Araraquara) pela paciência, compreensão e prontidão para execução das análises.

Minha gratidão aos funcionários do Departamento de Físico-Química, da Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química e da Biblioteca do IQ/UNESP - Araraquara, partes fundamentalmente importantes durante o curso de doutorado. Um obrigado muito especial a Wennia, supervisora da seção de pós-graduação, pela paciência e prontidão em me auxiliar com os procedimentos necessários a defesa do título. Meus agradecimentos a Cristina, não somente pela correção das referências inseridas na tese, mas também, pela compreensão e carinho demonstrados a mim.

Devo essa vitória especialmente a minha família. A minha mãe Lúcia e aos meus irmãos Sheyla, Wagner, Vandeir e Chirlene pelo amor, pelas orações, pelo suporte espiritual durante essa caminhada tão árdua.

Aos órgãos CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta tese.

“O ser humano vivencia seus pensamentos como algo separado do resto do universo — numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior”.

Albert Einstein

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna”.

(João 3: 16)

RESUMO

Nanomateriais com propriedades magnéticas e luminescentes conjugadas em nanoestruturas do tipo caroço@casca, também chamados de magneto-luminescentes ou magneto-óticos, foram preparados e são promissores como novos agentes bimodais para aplicações em bioimagem. Nas nanoestruturas caroço@casca sintetizadas, partículas magnéticas da liga FeCo foram utilizadas como caroço magnético, por apresentarem altos valores de magnetização de saturação (M_s) em dimensões reduzidas, enquanto que o ouro foi escolhido como material para a casca, devido à biocompatibilidade e à química de superfície que possibilitam a incorporação de biomoléculas e de novos componentes óticos moleculares nas estruturas híbridas. As partículas de FeCo de composições percentuais nominais distintas ($Fe_{60}Co_{40}$, $Fe_{50}Co_{50}$, $Fe_{40}Co_{60}$) foram preparadas pelo método do poliol modificado, utilizando atmosfera redutora de H_2 . As análises de difração de raios X e de ICP-AES confirmam a formação da liga FeCo, contudo as partículas são susceptíveis à oxidação, quando em contato com ar por períodos prolongados. A camada de óxido de ferro na superfície das partículas foi confirmada através da espectroscopia Mössbauer. Através dessas medidas, foi possível verificar para as partículas de FeCo com baixo teor de Fe, uma maior resistência à oxidação da superfície, após exposição ao ar. As curvas de histerese obtidas através das medidas magnéticas de amostra vibrante (VSM) sugerem o comportamento ferromagnético para todas as amostras. O maior valor de M_s (203 emu/g) foi obtido para partículas $Fe_{40}Co_{60}$ e está próximo do valor relatado para ligas massivas com mesma composição. Concomitantemente, um leve deslocamento do ciclo de histerese, ao longo do eixo do campo aplicado, é observado, em todas as amostras, como uma consequência do fenômeno de polarização de troca ou *exchange-bias*, o que indica a formação de uma camada de óxido sobre a superfície das partículas da liga FeCo e corrobora os dados observados obtidos por DRX e Mössbauer. As partículas de FeCo foram recobertas por uma camada de Au através do método de crescimento mediado via sementes. A razão molar FeCo: Au foi ajustada para 5:1, 3:1, 2:1 e 1:1, variando-se o teor do precursor de Au(III) na síntese. Os resultados de DRX e das análises de EDX obtidas de regiões selecionadas nas imagens de MET das amostras preparadas com concentrações mais baixas de Au (III) (razões 5:1 e 3:1), indicam a presença de partículas magnéticas sem recobrimento de Au. Contrariamente, esse resultado não foi observado para as partículas preparadas com maiores teores de Au (razões 2:1 e 1:1). Para este caso, a análise de EDX de uma única partícula confirma a co-existência dos três elementos Fe, Co e Au. Em adição, a composição da superfície obtida através da análise de XPS indica uma maior concentração para o Au com relação aos outros metais. O espectro UV-Vis da dispersão das partículas FeCo recobertas por Au ($FeCo@Au$) apresenta um deslocamento batocrômico do máximo da banda plasmônica de 10 nm com relação às partículas de Au puro segregadas, sugerindo a formação das estruturas caroço@casca. O valor de M_s relativo ao núcleo de FeCo, na amostra $FeCo@Au$, é drasticamente reduzido após o recobrimento com Au devido à contribuição da massa não magnética da casca que dilui a magnetização do FeCo. A propriedade luminescente foi conferida a nanoestrutura $FeCo@Au$ através da adsorção dos complexos *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(AB)Cl]Cl₂ e *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(TBO)Cl]Cl₂ na superfície dessas partículas. A análise de ICP-AES dos nanocompósitos confirma a presença dos elementos Fe, Co, Au e Ru em ambas as amostras. Através dessa análise estimou-se uma quantidade de até 1416 moléculas/partícula. O nanocompósito apresenta forte emissão em 625 nm com perfil semelhante ao observado para o complexo livre em solução, porém deslocada cerca de 10 nm para região de maior energia. Em adição, a adsorção do complexo sobre as nanopartículas não causa mudanças significativas no valor de M_s . Assim, os nanocompósitos retêm as propriedades magnéticas do caroço, e as propriedades luminescentes do complexo na casca.

Palavras-chave: Caroço@casca, Materiais magneto-luminescentes, Ligas de FeCo, Cobertura de ouro.

ABSTRACT

Nanomaterials with magnetic and luminescent properties conjugated in core@shell type nanostructures, also called magneto-luminescent or magneto-optical, have been prepared and are promising as new bimodal agents for applications in bio-imaging. In synthesized core@shell nanostructures, FeCo alloy magnetic particles were used as magnetic core, because they present high values of saturation magnetization (M_s) in small dimensions, while the gold was chosen as the material for their shell because of its biocompatibility and its surface chemistry that allow the incorporation of new biomolecules and molecular structures in the hybrid core@shell optical components. Different nominal percentage compositions FeCo particles ($Fe_{60}Co_{40}$, $Fe_{50}Co_{50}$, $Fe_{40}Co_{60}$) were prepared by the modified polyol method, using a reducing atmosphere of H_2 . XRD and ICP-AES analyzes confirm the formation of FeCo alloy, however the particles are likely rust when in contact with air for prolonged periods. The layer of iron oxide on the surface of the particles was confirmed by Mössbauer spectroscopy. Through these measures, we observed for low Fe content FeCo particles greater resistance to surface oxidation upon exposure to air. The magnetic hysteresis curves from vibrating sample magnetic measurements (VSM) suggest the ferromagnetic behavior for all samples. The higher value of M_s (203 emu/g) was obtained for $Fe_{40}Co_{60}$ particles and it is close to reported one to massive alloys with the same composition. Concurrently, a slight hysteresis loop displacement along the applied field axis is observed in all samples as a result of polarization exchange phenomenon or exchange-bias, which indicates the formation of an oxide layer on the FeCo alloy particles surface and corroborates the observed XRD and Mössbauer data. FeCo particles were coated by an Au layer by the seed-mediated growth method. Molar ratios of FeCo: Au were set to 5:1, 3:1, 2:1 and 1:1 by varying the Au (III) precursor concentration in the synthesis. The XRD and EDX analyzes from the selected TEM images results for prepared samples with the lowest concentration of Au (III) (5:1 and 3:1 ratios) indicate the presence of uncoated-gold magnetic particles. In contrast, magnetic particles prepared with higher concentrations of Au (ratios 2:1 and 1:1) resulted in gold-shell particles. In this case, the EDX analysis of a single particle confirms the co-existence of the three elements, Fe, Co, and Au. In addition, the XPS surface analysis composition indicates a higher concentration of Au compared to the other metals. The UV-Vis spectrum of Au-coated FeCo particles dispersion ($FeCo@Au$) exhibits a bathochromic shift of the plasmon band maximum of 10 nm compared to the segregated pure Au particles, suggesting the formation of core@shell nanostructures. The value of relative M_s of FeCo core of $FeCo@Au$ sample is drastically reduced after Au coating because the mass contribution of the non-magnetic shell, which dilutes the magnetization of FeCo. The luminescent property was given to nanostructure $FeCo@Au$ by adsorption of $cis-[Ru(bpy)(dcbH_2)(AB)Cl]Cl_2$ and $cis-[Ru(bpy)(dcbH_2)(TBO)Cl]Cl_2$ complexes on the particles surface. The ICP-AES analysis results confirm the presence of the elements Fe, Co, Ru and Au nanocomposites in both samples. Through this analysis it was estimated an amount up to 1416 molecules/particle. The nanocomposite exhibits strong emission at 625 nm, similar to that observed for the free complex profile in solution, but shifted about 10 nm to higher energy region. In addition, adsorption of the complex on nanoparticles does not cause significant changes in M_s value. Therefore, the nanocomposites retain the core magnetic properties and the luminescent properties of the complex in the shell.

Keywords: Core@shell nanoparticles, Magneto-luminescent particles, FeCo alloys, Gold shell.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática de alguns padrões de mistura para dois metais A (amarelo) e B (vermelho) em nanoescala: (a) Partícula caroço@caca; (b) Subclusters segregados; (c) Partículas mistas; (d) Partículas *multishell* (três camadas).....36
- Figura 2:** (a) Diagrama de fase de sistemas binários de FeCo; (b) Representação da estrutura cristalina da liga FeCo; (c) Variação do parâmetro reticular da liga de FeCo em função da conteúdo de Co.....38
- Figura 3:** (a) Variação da magnetização de saturação (M_s) em função do conteúdo de Co; (b) Variação da coercividade em função da temperatura em ligas equimolares; (c) Variação da constante de anisotropia (K_1) e magnetoestrição de saturação em função do conteúdo de Co (linhas pontilhadas mostram a variação de K_1 em condição ordenada).....39
- Figura 4:** (a) Ilustração esquemática da formação das nanopartículas FePt através da decomposição térmica do composto $Fe(CO)_5$ e a redução química do composto $Pt(acac)_2$; (b) Representação dos modos de ligação dos agentes de superfície (moléculas de alquilaminas e alquilcarboxilatos) nas nanopartículas de FePt.....44
- Figura 5:** Representação da oscilação dos plasmons para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativo à partícula.....51
- Figura 6:** (a) Variação da cor da dispersão das nanocascas de Au, da região do Visível ao IV próximo, em função da espessura da casca. (b) Ressonância ótica para partículas de $SiO_2@Au$ em função da sua razão caroço/casca (o tamanho do caroço de SiO_2 é 60 nm e a espessura da casca foi variada de 5, 7, 10 e 20 nm)52
- Figura 7:** Processo de formação das nanoestruturas $NP@Au$ na presença de moléculas surfactantes, o qual envolve três etapas: a dessorção dos surfactantes, a deposição de Au e a reencapsulação do surfactante. 1^* = precursor de Au(III), agente redutor e surfactantes.....54
- Figura 8:** Formação de NP caroço@casca via um processo de transmetalização redox. Onde $M_{II}-L_i$ é o complexo contendo os íons M_{II} a serem reduzidos; M_I-L_j é o complexo formado com os íons M_I^{j+} oxidados da superfície da partícula M_I e $M_I@M_{II}$ são as NP com estruturas caroço@casca formadas no fim do processo.....55
- Figura 9:** Nanopartícula magnética com diversos ligantes funcionais: multifuncionalidade em um único material.....56
- Figura 10:** Nanopartículas luminomagnéticas sintetizadas por Li e colaboradores.....58

Figura 11:	(a) Aplicação em terapia fototérmica – sistemas de liberação controlada de drogas e (b) Aplicação em bioimagens.....	60
Figura 12:	(a) Nanocristais de FeCo/Grafite/PL-PEG como agentes de contraste; (b) Imagens de ressonância magnética obtidas antes e após 30 minutos da injeção inicial de uma dispersão dos nanocristais de 4 nm de FeCo/Grafite/PL-PEG (dose metal de aproximadamente 9,6 $\mu\text{mol/Kg}$ para um coelho de 5 Kg). O poço de sangue na aorta é significativamente mais iluminado (contraste positivo) no RMI após injeção. O aumento na medula e no córtex devido ao alto volume de sangue no rim e se observa pouco sinal no músculo.....	63
Figura 13:	Estrutura química dos reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese das nanopartículas.....	66
Figura 14:	Fotografia do aparato experimental utilizado na síntese das nanopartículas.....	67
Figura 15:	Representação esquemática da metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas da liga FeCo.....	68
Figura 16:	Representação esquemática da formação das nanopartículas da liga FeCo através do método do poliol modificado.....	69
Figura 17:	Representação esquemática da metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas FeCo@Au.....	74
Figura 18:	Representação esquemática da reação de recobrimento das nanopartículas magnéticas FeCo.....	74
Figura 19:	Estrutura química dos corantes (a) AB e (b) TBO e dos complexos (c) Ru-AB e (d) Ru-TBO.....	76
Figura 20:	Representação esquemática da reação de adsorção dos complexos de Ru(II) sobre as nanopartículas magnéticas FeCo@Au.....	77
Figura 21:	Curvas de magnetização versus temperatura, para um nanomaterial medidas sobre condições ZFC e FC.....	82
Figura 22:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DF-N ₂ -256°C-120'-AO:OL e (b) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DF-H ₂ N ₂ -256°C-120'-AO:OL e dos padrões de difração (JCPDS): – CoFe ₂ O ₄ (JCPDS No. 22-1086); – Fe ₃ O ₄ (JCPDS No. 19-629); – γ -Fe ₂ O ₃ (JCPDS No. 39-1346); – FeCo (JCPDS No. 48-1817).....	84
Figura 23:	Difratograma de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL e dos padrões de difração (JCPDS): – FeO (JCPDS No. 74-1881); – CoFe ₂ O ₄ (JCPDS No. 22-1086); – FeCo (JCPDS No. 48-1817).....	88
Figura 24:	Difratogramas de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL e dos	

	padrões de difração (JCPDS): — liga FeCo (JCPDS No. 48-1817); — α -Fe (JCPDS No. 65-4899); — α -Co (JCPDS No. 89-4307).....	89
Figura 25:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (Fe ₆₀ Co ₄₀), (b) Fe ₅₀ Co ₅₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (Fe ₅₀ Co ₅₀) e (c) Fe ₄₀ Co ₆₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (Fe ₄₀ Co ₆₀) (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $40 \leq 2\theta \leq 50$ (direita).....	92
Figura 26:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-30'-AO:OL, (b) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-60'-AO:OL e (c) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $43 \leq 2\theta \leq 47$ (direita).....	94
Figura 27:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-30'-AO:OL, (b) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-45'-AO:OL, (c) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-60'-AO:OL, (d) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL e (e) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL' obtidas com o solvente dibenzil éter e dos padrões JCPDS: — CoFe ₂ O ₄ (22-1086); — FeCo (48-1817); — CoO (JCPDS No. 75-418); — FeO (JCPDS No. 74-1881); (■) Se refere à fase de óxido de ferro; (*) Se refere à fase da liga FeCo.....	96
Figura 28:	Difratograma de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL, (b) Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL e (c) Fe ₄₀ Co ₆₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $40 \leq 2\theta \leq 50$ (direita).....	99
Figura 29:	Difratogramas de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL obtido após 2 dias da preparação (*) FeCo e (*) óxido.....	100
Figura 30:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10, (b) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-40 e (c) Padrão de difração da liga FeCo (JCPDS No. 48-1817).....	101
Figura 31:	Difratogramas de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-TOP e do padrão de difração da (—) Fe ₃ O ₄ - JCPDS No. 89-4319. A fase indicada com o asterico em azul representa a liga FeCo.....	102
Figura 32:	Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL, (b) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL-ER, (c) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL, (d) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL-SR e os padrões de difração: — FeO (JCPDS No. 74-1881); — CoO (JCPDS No. 75-418); — CoFe ₂ O ₄ (JCPDS No. 22-1086).....	105

- Figura 33:** Espectros Mössbauer das amostras obtidos a temperatura ambiente das amostras: (a) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL, (b) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL, (c) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL, (d) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL, (e) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL e (f) Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL. Nos espectros (a), (b) e (c): – **singleto ou dubleto/óxido superparamagnético**; – **sexteto 1/CoFe₂O₄ (sítio A)**; – **sexteto 2/CoFe₂O₄ (sítio B)**; – **sexteto 3/FeCo**; Nos espectros (d), (e) e (f): – **sexteto 1/CoFe₂O₄**; – **sexteto 2/FeCo**; – **sexteto 3/FeCo**.....108
- Figura 34:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 50 nm; (c) Histograma da distribuição de tamanho; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Imagem em 20 nm; (f) Imagem em alta resolução com os espaçamentos interplanares da NP FeCo.....117
- Figura 35:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL: (a) Imagem em 100 nm; (b) Imagem em 50 nm; (c) Histograma da distribuição de tamanhos; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Imagem em 20 nm; (f) Imagem em alta resolução com os espaçamentos interplanares da NP FeCo.....119
- Figura 36:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 100 nm; (c) Imagem em 20 nm; Imagens em alta resolução com os espaçamentos interplanares das (d) partículas cúbicas e (e) partículas esféricas; (f) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.....121
- Figura 37:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 100 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.....122
- Figura 38:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 50 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.....122
- Figura 39:** MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-300'-AO:OL: (a) e (b) Imagens em 200 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.....123
- Figura 40:** (a), (b) e (c) Imagens de MET em 200 nm; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Histograma da distribuição de tamanho para os arranjos em nanoflowers; (f) Histograma da distribuição de tamanho para as partículas esféricas observadas na amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL.....125
- Figura 41:** Imagens de MET em alta resolução da amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL com os espaçamentos interplanares do FeCo (a) Partículas em formas cúbicas; (b)

	Partículas em formas esféricas.....	126
Figura 42:	Imagem de MEV da amostra Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (a) 80.000 X de aumento (b) 150.000 X de aumento.....	126
Figura 43:	Imagens de MET: (a) 200 nm; (b) 50 nm; Imagens no modo MEVT: (c) 100 nm; (d) 100 nm (campo escuro); (e) Histograma da distribuição de tamanho para os arranjos em nanoflowers; (f) Histograma da distribuição de tamanho para as partículas esféricas observadas na amostra Fe ₄₀ Co ₆₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL.....	127
Figura 44:	(a) Imagens de MET em 50nm; (b) Histograma da distribuição de tamanho para a amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP10.....	128
Figura 45:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do surfactante ácido oleico.....	130
Figura 46:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do surfactante oleilamina.....	130
Figura 47:	Espectros vibracionais na região do Infravermelho das amostras Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL' (preto); Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL' (azul); Fe ₅₀ Co ₅₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (vermelho); Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (verde) obtidos em pastilhas de KBr.....	131
Figura 48:	Espectros vibracionais na região do Infravermelho das amostras: Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL' (preto); Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL' (azul); Fe ₅₀ Co ₅₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL (vermelho); Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (verde) obtidos em pastilhas de KBr; (a) na região de 1700 –1300 cm ⁻¹ e (b) na região de 1300 – 700 cm ⁻¹	132
Figura 49:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do polímero PVP10 obtido em pastilhas de KBr.....	132
Figura 50:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do polímero PVP40 obtido em pastilhas de KBr.....	133
Figura 51:	Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10 obtido em pastilhas de KBr.....	133
Figura 52:	Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-40 obtido em pastilhas de KBr.....	134
Figura 53:	Espectro vibracional na região do Infravermelho das amostras (a) PVP10 e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10; (b) PVP40 e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-40 obtidos em pastilhas de KBr, na região de 2000 – 1500 cm ⁻¹	134
Figura 54:	Espectro vibracional na região do Infravermelho das amostras (a) PVP10 e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10; (b) PVP40 e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-40, obtidos em pastilhas de KBr, na região de 1150 – 1000 cm ⁻¹ . obtido em pastilhas de	

	KBr.....	135
Figura 55:	Representação dos modos de coordenação dos grupos carboxilatos na superfície das nanopartículas: (a) Estrutura monodentada; (b) Estrutura bidentada em ponte; (c) Estrutura bidentada em quelato.....	141
Figura 56:	Modelo de interação entre as partículas de FeCo e o polímero PVP através dos grupos carbonilas.....	144
Figura 57:	Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.....	146
Figura 58:	Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.....	146
Figura 59:	Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe ₄₀ Co ₆₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.....	147
Figura 60:	Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10 à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.....	147
Figura 61:	Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) obtidas para as amostras: (a) Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL e (b) Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL.....	154
Figura 62:	Difratogramas de raios X das amostras: (a) Fe ₅₀ Co ₅₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL; (b) Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-5:1; (c) Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1; (d) , Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1; (e) Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1; (f) Padrão de difração de raios X (JCPDS) do Au - 89-3697 (topo). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $35 \leq 2\theta \leq 50$ (base).....	157
Figura 63:	(a) Imagens de MET em 100 nm; (b) Padrão de difração de elétrons; (c) Imagem de MET em 20 nm; (d) Imagem de MET em alta resolução com os espaçamentos interplanares do FeCo e do Au e (e) Histograma da distribuição de tamanho para a amostra Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1.....	162
Figura 64:	(a) Imagem de MET e padrão de difração de elétrons e (b) Histograma da distribuição	

	de tamanho para as NP de Au.....	163
Figura 65:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.....	163
Figura 66:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de uma única partícula, indicada pelo ponto 1 na imagem.....	164
Figura 67:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 (a) campo claro; (b) e (c) campo escuro; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.....	166
Figura 68:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) e (d) Análise de EDX dos pontos 1 e 2 indicados nas imagem.....	167
Figura 69:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1 (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos; (e) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.....	169
Figura 70:	Imagem de MET no modo MEVT das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1 (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de uma única partícula, indicada pelo ponto 1 na imagem.....	170
Figura 71:	Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 obtido em pastilhas de KBr.....	175
Figura 72:	Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 obtido em pastilhas de KBr; (a) na região de 1800 – 1500 cm ⁻¹ ; (b) na região de 1600 – 400 cm ⁻¹	175
Figura 73:	Espectro completo de XPS das amostras: (a) Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 e (b) Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1. (*) indica contaminação da amostra por flúor.....	178
Figura 74:	Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das amostras: NP de Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 (preto), NP de Au (azul) e NP de FeCo (vermelho) obtidos da dispersão das NP em hexano.....	180
Figura 75:	Fotografias das dispersões: (a) NP de Au; (b) NP de Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1; (c) NP de FeCo@Au após separação e secagem do pó (d) NP de FeCo@Au em uma maior concentração, antes da exposição do ímã de Neodímio; (e) NP de FeCo@Au após a exposição do ímã de Neodímio por um tempo de 5 minutos.....	181

Figura 76:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante AB obtido em pastilha de KBr.....	183
Figura 77:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante TBO obtido em pastilha de KBr.....	183
Figura 78:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo Ru-AB obtido em pastilha de KBr.....	184
Figura 79:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo Ru-TBO obtido em pastilha de KBr.....	184
Figura 80:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB obtido em pastilha de KBr.....	185
Figura 81:	Espectro vibracional na região do Infravermelho do nanocompósito FeCo@Au@Ru-TBO obtido em pastilha de KBr.....	185
Figura 82:	Espectros vibracionais na região do Infravermelho do complexo Ru-AB e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB, na região de 1800 – 400 cm ⁻¹ , obtidos em pastilhas de KBr.....	186
Figura 83:	Espectros vibracionais na região do Infravermelho do complexo Ru-TBO e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-TBO, na região de 1800 – 400 cm ⁻¹ , obtidos em pastilhas de KBr.....	186
Figura 84:	Espectros de absorção eletrônica dos corantes AB e TBO em solução de metanol, 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	194
Figura 85:	Espectros de absorção eletrônica dos complexos Ru-AB e Ru-TBO em solução de metanol, 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	195
Figura 86:	Espectros de absorção eletrônica dos nanocompósitos: FeCo@Au@Ru-AB em dispersão de metanol (–) e dimetilformamida (–); FeCo@Au@Ru-TBO em dispersão de dimetilformamida (–), 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	195
Figura 87:	Espectros de absorção eletrônica das nanopartículas de FeCo@Au e dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO obtidos no modo de refletância difusa.....	196
Figura 88:	Espectros de emissão eletrônica normalizados do corante AB e do complexo Ru-AB, em solução de metanol, 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ _{exc} = 500 nm.....	203
Figura 89:	Espectro de emissão eletrônica normalizado do nanocompósito FeCo@Au@-Ru-AB, em solução de metanol, 1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ _{exc} = 500 nm.....	204
Figura 90:	Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra	

FeCo@Au em temperatura ambiente. A curva de magnetização da amostra Fe₅₀Co₅₀-AO:OL obtida nas mesmas condições foi inserida para comparação. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade das amostras.....206

Figura 91: Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra FeCo@Au@Ru-AB à temperatura ambiente. A curva de magnetização da amostra FeCo@Au obtida nas mesmas condições foi inserida para comparação. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade das amostras.....206

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas.....	65
Tabela 2:	Condições experimentais para a obtenção das nanopartículas de FeCo através do método do poliol modificado.....	71
Tabela 3:	Condições experimentais para a obtenção das nanopartículas FeCo@Au através do método do poliol.....	75
Tabela 4:	Condições experimentais para a obtenção dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.....	78
Tabela 5:	Atribuições dos principais picos de difração de raios X observados no difratograma de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DF-N ₂ -256°C-120'-AO:OL e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DF-H ₂ N ₂ -256°C-120'-AO:OL.....	85
Tabela 6:	Atribuição dos principais picos de difração de raios X observados no difratograma de raios X da amostra Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL.....	88
Tabela 7:	Atribuição dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL, Fe ₅₀ Co ₅₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL, Fe ₄₀ Co ₆₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL.....	90
Tabela 8:	Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidos em dioctil éter calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.....	93
Tabela 9:	Atribuição dos principais picos observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-30'-AO:OL, Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-45'-AO:OL, Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-60'-AO:OL, Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL, Fe ₆₀ Co ₄₀ -DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL e dos padrões JCPDS das fases identificadas.....	97
Tabela 10:	Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidos em dibenzil éter calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.....	100
Tabela 11:	Atribuições dos principais picos de difração de raios X observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP10, Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-PVP40 e Fe ₆₀ Co ₄₀ -DO-H ₂ -286°C-120'-TOP.....	103
Tabela 12:	Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidas com os agentes de superfície PVP e TOP, calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.....	104
Tabela 13:	Resultados de ICP-AES para as partículas de FeCo sintetizadas em dibenzil éter e dioctil éter.....	107

Tabela 14:	Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-30'-AO:OL (30 min), Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-45'-AO:OL (45 min), Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-60'-AO:OL (60 min), Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL (120 min), Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (180 min) e Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL (180 min) medidos a temperatura ambiente.....	109
Tabela 15:	Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho dos surfactantes ácido oleico e oleilamina e das amostras Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL, Fe50Co50-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL.....	136
Tabela 16:	Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho dos polímeros PVP10 e PVP40 e das amostras Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP10 e Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP40.....	138
Tabela 17:	Principais parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das partículas FeCo.....	148
Tabela 18:	Atribuição dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL; Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-5:1; Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1; Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1; Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 e o padrão de difração de raios X (JCPDS) do Au - 89-3697.....	158
Tabela 19:	Resultados de ICP-AES das amostras Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1, Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1 e Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1.....	160
Tabela 20:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 obtida através da análise de EDX da área indicada na imagem da Figura 65.....	165
Tabela 21:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na imagem da Figura 66.....	165
Tabela 22:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 obtida através da análise de EDX da área 1 indicada na imagem da Figura 67.....	168
Tabela 23:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na imagem da Figura 68.....	168
Tabela 24:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1 obtida através da análise de EDX do ponto 2 indicada na imagem da Figura 68.....	168
Tabela 25:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1 obtida através da análise de EDX da área 1 indicada na Imagem da Figura 69.....	171
Tabela 26:	Composição química das partículas Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na Imagem da Figura 70.....	171
Tabela 27:	Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho da	

	amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$	176
Tabela 28:	Energia de ligação e composição atômica dos principais elementos encontrados na superfície das partículas $\text{FeCo}@Au$ nas amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$ através da análise de XPS.....	178
Tabela 29	Razão atômica Fe:Co:Au das partículas $\text{FeCo}@Au$ nas amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$ obtida através da análise de XPS e de ICP-AES.....	179
Tabela 30:	Atribuição dos principais modos vibracionais observados nos espectros infravermelho das amostras: corantes AB e TBO, complexos Ru-AB e Ru-TBO e compósitos $\text{FeCo}@Au@Ru-AB$ e $\text{FeCo}@Au@Ru-TBO$	187
Tabela 31:	Tentativa de atribuição dos máximos de absorção observados nos espectros dos corantes AB e TBO, dos complexos Ru-AB e Ru-TBO e das nanopartículas $\text{FeCo}@Au$, $\text{FeCo}@Au@Ru-AB$ e $\text{FeCo}@Au@Ru-TBO$	197
Tabela 32:	Resultados de ICP-AES das amostras $\text{FeCo}@Au@Ru-AB$ e $\text{FeCo}@Au@Ru-TBO$	201
Tabela 33:	Principais parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{FeCo}@Au$ e $\text{FeCo}@Au@Ru-TBO$	207

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
Å	Angstron
AB	Azure B
AO	Ácido oleico
TBO	Azul de Toluidina
bpy	2,2'-bipiridina
B _{hf}	Campo hiperfino
H	Campo magnético
H _C	Campo coercivo ou coercividade
H _{EB}	Campo de polarização de troca ou Exchange bias
ε _m	Constante dielétrica do meio
k _a	Constante de anisotropia
k _B	Constante de Boltzmann
δ	Deslocamento isomérico em relação ao ferro
D _C	Diâmetro crítico para mudança do estado de multidomínio para monodomínio
D _{SP}	Diâmetro crítico para mudança do estado de monodomínio para o superparamagnetismo
1,2-DDD	1,2-dodecanodiol
dcbH ₂	4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina
SAED	Difração de elétrons de área selecionada
DRX	Difratometria de raios X
ΔQ	Desdobramento quadrupolar
EDX	Energia dispersiva de raios X
ICP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica com plasma Induzido
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios
ER	Excesso de redutor
ccc	Estrutura cúbica de corpo centrado
cfc	Estrutura cúbica de face centrada
ε	Função dielétrica da partícula
FC	Field cooling – medida de magnetização versus temperatura feita na presença de campo magnético
1,2-HDD	1,2-hexadecanodiol
Γ	Largura de linha
M	Magnetização

M_r	Magnetização remanente ou remanência
M_s	Magnetização de saturação
μm	Micrometro
MET	Microscopia eletrônica por transmissão
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
MEVT	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão
NP	Nanopartícula
NAu	Número de átomos de Au por partícula
N_{Ru}	Número de átomos de Ru por partícula
OL	Oleilamina
Oe	Oersted
a_{DRX}	Parâmetro reticular da célula unitária, estimado através dos difratogramas de raios X
PVP	Polivinilpirrolidona
SPR	Ressonância dos plasmons de superfície
Ru-AB	$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{AB})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
Ru-TBO	$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{TBO})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
χ	Susceptibilidade magnética
DF	Solvente difenil éter
DO	Solvente dioctil éter
DB	Solvente dibenzil éter
SR	Sem redutor
T	Temperatura
T_B	Temperatura de Bloqueio
T_c	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
T	Tesla
TOP	Tri-n-octilfosfina
TCML	Transição de transferência de carga do metal para o ligante
ZFC	Zero Field cooling - medida de magnetização versus temperatura obtida a partir da amostra resfriada na ausência de campo magnético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVOS	34
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1 Nanoligas Metálicas Binárias	35
3.2 Nanoligas de FeCo	37
3.2.1 Estrutura Cristalina e Propriedades Magnéticas.....	37
3.2.2 Métodos de Preparação – O Método do Poliol.....	40
3.3 Nanopartículas Magnéticas com Estruturas Carço@Casca	46
3.3.1 Coberturas com Metais Nobres: Nanocascas de Au.....	49
3.3.2 Nanocascas de Au: Propriedades Óticas.....	50
3.3.3 Processos de Fabricação das Nanocascas de Au.....	52
3.3.4 Funcionalização das Nanocascas de Au.....	55
3.3.5 Aplicações das Nanopartículas Magnéticas com Revestimentos de Au.....	59
4 PARTE EXPERIMENTAL	65
4.1 Reagentes e Materiais	65
4.2 Procedimento Experimental	66
4.2.1 Síntese de Nanopartículas da Liga FeCo.....	67
4.2.1.1 Tipo de atmosfera.....	69
4.2.1.2 Efeito da temperatura de reação.....	69
4.2.1.3 Efeito do tempo de reação.....	69
4.2.1.4 Mudança dos agentes estabilizantes.....	70
4.2.1.5 Efeito do poliol.....	70
4.2.1.6 Efeito da razão molar entre os metais Fe e Co.....	70
4.2.2 Síntese de Nanopartículas de FeCo@Au.....	73
4.2.3 Síntese de Nanopartículas de Au.....	75
4.2.4 Imobilização dos Complexos cis-[Ru(bpy)(dcbH ₂)(AB)Cl]Cl ₂ e cis-[Ru(bpy)(dcbH ₂)(TBO)Cl]Cl ₂ sobre a Superfície das Nanopartículas de FeCo@Au.....	75
4.3 Técnicas de Caracterização	78
4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	78
4.3.2 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES).....	78
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	78
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG).....	79

4.3.5 Espectroscopia Mössbauer.....	79
4.3.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR).....	80
4.3.7 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	80
4.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS).....	80
4.3.9 Espectroscopia de Luminescência.....	80
4.3.10 Caracterização Magnética.....	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1 Caracterização das Nanopartículas da Liga FeCo.....	83
5.2 Caracterização das Nanopartículas de FeCo@Au.....	156
5.3 Caracterização dos Nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@RuTBO.....	182
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	209
REFERÊNCIAS.....	212

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a síntese de partículas com tamanho em torno de 1 a 100 nm tem sido intensivamente estudada, não apenas por causa do interesse científico, mas também devido a muitas aplicações tecnológicas¹. Nanopartículas exibem propriedades óticas, magnéticas, elétricas e químicas que são extremamente dependentes do tamanho e material e não podem simplesmente serem obtidas pela quebra física do material estendido². O parâmetro chave para futuras aplicações é a obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanho, possibilitando assim a homogeneidade no tamanho e forma das partículas, pois as propriedades dos nanomateriais são extremamente dependentes da dimensão do material^{3; 4; 5}. A demonstração mais popular de que a propriedade é fortemente dependente do tamanho é a fluorescência de nanomateriais semicondutores, também conhecido como *quantum dots*, pois a fluorescência pode ser vista em todo o espectro do visível dependendo do tamanho do material⁵.

O magnetismo de nanopartículas é uma área da ciência de intenso desenvolvimento, que se associa a muitos outros campos, incluindo ciência dos materiais, física da matéria condensada, biologia, medicina, ciência planetária, e assim por diante⁶. Devido à redução drástica de tamanho, as propriedades magnéticas intrínsecas das partículas (como temperatura de ordenamento, magnetização de saturação, energia de anisotropia entre outras), diferem daquelas dos mesmos materiais em escala macroscópica. Além disso, novos fenômenos magnéticos são observados tais como o superparamagnetismo e a magneto-resistência gigante, suscitando novos estudos em física do estado sólido. Devido suas propriedades magnéticas avançadas, nanopartículas magnéticas tornam-se uma classe de materiais interessantes não só do ponto de vista científico, mas também tecnológico. Materiais magnéticos em nanoescala são de interesse para aplicações em ferrofluidos, gravação magnética de alta densidade, eletrônicos de alta frequência, ímãs permanentes de alta performance, refrigeração magnética, etc⁷⁻⁹. Nanopartículas magnéticas também encontram aplicações em medicina e biotecnologia, como exemplo: como carreadores em sistemas de liberação de drogas, agentes de contrastes em ressonância magnética por imagem, hipertermia magnética, imunoenaios e separação celular¹⁰⁻¹³. Para a maioria das aplicações biológicas são requeridas pequenas partículas com formas uniformes, curta distribuição de tamanhos, boa resistência à corrosão, altos momentos magnéticos e uma superfície biocompatível. Nesse sentido, as nanopartículas metálicas de Fe, Co, Ni, bem como as ligas FeCo, FePt são fortes candidatos, por apresentarem alto momento magnético, mesmo em dimensões reduzidas. Contudo, estes materiais não podem ser utilizados

diretamente para biopalição, pois são potencialmente tóxicos e facilmente oxidados quando em contato com ar ou em condições fisiológicas⁶.

Uma estratégia tecnológica importante para estabilizar e preservar as nanopartículas baseia-se no uso de estruturas do tipo caroço@casca, nas quais o caroço é formado pela nanopartícula magnética, revestido por uma casca protetora de um material inerte, a qual isola o caroço do ambiente^{1; 14; 15}. O uso desse tipo de estrutura apresenta muitas vantagens, pois combinam as propriedades magnéticas do caroço com a proteção dada pela casca. Além disso, dependendo do material escolhido, a casca pode adicionar novas propriedades físicas e/ou químicas a superfície das nanopartículas magnéticas. O uso de um material na superfície permite ainda a funcionalização, o que amplia a possibilidade de aplicações desses materiais. Assim, a síntese das nanoestruturas do tipo caroço@casca constitui uma estratégia simples para a combinação de múltiplas funcionalidades em um único material sobre uma escala nanométrica¹⁵.

Para fins de proteção, vários materiais têm sido empregados na formação das coberturas, tais como: surfactantes, polímeros, sílica, metais preciosos e óxidos¹. Em especial, o ouro oferece muitas vantagens no revestimento das nanopartículas magnéticas. Além de promover a proteção do caroço magnético contra degradação química, o ouro exibe estabilidade química, boa biocompatibilidade e alta afinidade para ligação com grupos aminas e tióis presentes em moléculas orgânicas funcionais, o que possibilita a modificação da superfície e, portanto a conjugação de novas propriedades ou funções a estes materiais^{16; 17}. Em adição, as propriedades plasmônicas e catalíticas características da superfície do ouro ampliam o campo de aplicações das nanopartículas magnéticas. O revestimento com ouro oferece, portanto, uma plataforma adequada para a multifuncionalização de partículas magnéticas. A próxima geração de agentes de contraste para RMI e carreadores para liberação de drogas, inclui nanopartículas magnéticas com revestimentos de ouro conjugados a ligantes funcionais que possibilitem o aprimoramento da detecção e a liberação específica dos fármacos¹⁷.

Um exemplo da adição de funcionalidade as nanopartículas NP@Au diz respeito a combinação dessas partículas com corantes orgânicos ou fluoróforos os quais são conhecidos por suas funções como agentes de contrastes em imagens óticas. Neste caso, a combinação das propriedades magnéticas, plasmônicas e luminescentes, em um único material, possibilita a detecção por modalidades múltiplas de imagens¹⁸. Dentro desse contexto, a incorporação dos complexos polipiridínicos de Ru (II) e seu derivados nas nanopartículas NP@Au constitui uma nova estratégia para obtenção de nanocompósitos magneto-luminescentes. Esses complexos, também conhecidos como corantes inorgânicos, apresentam intensa luminescência na região do

visível, estabilidade térmica e baixa fotodegradação¹⁹. Essas características superam os problemas associados ao uso dos corantes orgânicos e *quantum dots*. Os corantes orgânicos tipicamente sofrem processos de fotodegradação²⁰ enquanto que os *quantum dots* são quimicamente instáveis e potencialmente tóxicos, e podem mostrar intermitência da fluorescência²¹.

Apesar do grande número de aplicações explorando as propriedades únicas das combinações dos materiais NPM@Au em nanoescala, o controle da espessura da casca e a composição do material permanecem ainda como desafios que norteiam a preparação das nanoestruturas caroço@casca. Além disso, com relação a funcionalização das partículas NPM@Au, existem poucos trabalhos na literatura relatando o uso de complexos luminescentes, tais como os complexos polipiridínicos de Ru (II) e seu derivados, na construção de materiais magneto-luminescentes ou magneto-óticos.

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas. Na primeira, foi realizada a preparação e caracterização de nanopartículas da liga FeCo. A escolha deste material deve-se a sua alta magnetização de saturação ($M_S = 235$ emu/g), comparativamente as nanopartículas de óxido de ferro ($M_S = 80$ emu/g), as quais são mais comumente empregadas em bioaplicações por razões de biocompatibilidade e disponibilidade comercial. O efeito das variáveis que norteiam o método de síntese sobre as características finais do produto, como tamanho, morfologia e composição das partículas foi averiguado. A segunda etapa consistiu da síntese e caracterização de nanoestruturas do tipo caroço@casca, com o caroço constituído por partículas da liga FeCo e a casca formada por ouro (FeCo@Au). A deposição do Au sobre as partículas de FeCo foi realizada através do método do crescimento mediado via sementes. A motivação no desenvolvimento de nanomateriais FeCo@Au advém da junção das propriedades óticas, magnéticas e catalíticas em único material, bem como da possibilidade de ancorar na superfície do Au, compostos luminescentes, os quais podem tornar o material apto para aplicações em bioanálise, biossensores e bioimagem. Desta forma, a terceira etapa do trabalho resumiu-se na incorporação dos complexos luminescentes *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(AB)Cl]Cl₂ (Ru-AB) e *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(TBO)Cl]Cl₂ (Ru-TBO), onde bpy = 2,2'-bipiridina, dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, AB = azure B e TBO = azul de toluidina (*Toluidine Blue O*), sobre a superfície das nanopartículas FeCo@Au.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho estão inseridos aos objetivos gerais do grupo de Materiais Magnéticos e de Coloides, e consistem na obtenção de nanomateriais multifuncionais com propriedades magnéticas e óticas conjugadas em uma única estrutura. Mais especificamente, este trabalho objetiva:

- (I) A obtenção das nanopartículas da liga FeCo através do método do poliol modificado. Os parâmetros de síntese, tipo de atmosfera, temperatura e tempo de reação, presença do poliol, agentes estabilizantes e a razão molar Fe:Co foram modificados com o objetivo de se avaliar o efeito dessas variações sobre as características finais do produto, como tamanho, morfologia e composição das partículas;
- (II) A proteção da superfície das nanopartículas de FeCo com coberturas de ouro, gerando nanoestruturas magnéticas do tipo FeCo@Au;
- (III) A funcionalização da superfície das nanoestruturas FeCo@Au com os complexos luminescentes $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{AB})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (Ru-AB) e $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{dcbH}_2)(\text{TBO})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (Ru-TBO), dando origem aos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO;
- (IV) O estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas FeCo, FeCo@Au e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB;
- (V) O estudo das propriedades luminescentes do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Nanoligas Metálicas Binárias

Em ciências dos materiais, a gama de propriedades dos sistemas metálicos pode ser grandemente ampliada através da realização de misturas de elementos para gerar ligas ou compostos intermetálicos. Em muitos casos, após a mistura dos elementos, ocorre uma intensificação de propriedades específicas, devido aos efeitos sinérgicos. Além disso, a rica diversidade de composições, estruturas e propriedades das ligas metálicas possibilita uma vasta aplicação desses materiais em eletrônica, engenharia e catálise²². O desejo na fabricação de materiais com propriedades controladas e estruturas bem definidas sobre a escala nanométrica unidas a flexibilidade proporcionada pelos materiais intermetálicos tem promovido o interesse no desenvolvimento de nanoligas bi- e trimetálicas.

Como observado para as ligas massivas, em sistemas de nanoligas binárias é possível obter uma grande faixa de combinações e composições dos elementos na mistura. Nanoligas bimetalicas (A_mB_n) podem ser geradas com tamanhos $(m+n)$ e composições (m/n) controladas. A estrutura das partículas e o grau de segregação ou mistura A-B dependem do método e das condições de preparação. As nanoligas podem ser produzidas em uma variedade de meios, tais como feixes de alta energia de clusters iônicos, soluções coloidais, imobilizadas sobre superfícies e em materiais porosos²². As propriedades, físicas e químicas, das nanoligas podem ser controladas variando a composição e o ordenamento atômico tão bem quanto o tamanho dos clusters. De fato, nanoligas podem mostrar não somente tamanhos mágicos, mas também composições mágicas, isto é, composições nas quais os nanoclusters da liga apresentam alta estabilidade e melhor desempenho de suas propriedades. Além disso, as nanoligas podem exibir estruturas e propriedades distintas das nanopartículas monometálicas dos seus respectivos elementos puros. Como exemplo, as nanoligas binárias de ouro e paládio exibem maior estabilidade e são mais ativas como catalisadores em comparação as nanopartículas monometálicas de ouro e paládio²³. Elas podem também mostrar propriedades distintas comparativamente as suas ligas na forma massiva, devido aos efeitos de tamanho finito. Existem exemplos de combinação de pares de elementos (tais como ferro e prata) os quais se apresentam imiscíveis no material estendido, mas são facilmente miscíveis nos clusters finitos²²⁻²⁴.

As nanoligas podem ser classificadas de acordo com o seu padrão de mistura (também chamado de ordenamento químico) e sua estrutura geométrica²². De um modo geral, quatro tipos de padrões de mistura e estruturas podem ser identificados para essa classe de materiais.

A Figura 1 apresenta um modelo esquemático dos tipos de padrões de mistura e estruturas encontrados para nanoligas binárias, constituídas por dois elementos A e B. *Nanoligas do tipo caroço-casca* (Figura 1-a) - consistem de uma casca formada por um tipo de átomo (B) envolvendo um caroço constituído por outro átomo (A), embora possa haver alguma mistura entre o caroço e a casa. Esse padrão de mistura é comum a uma variedade de sistemas. *Nanoligas de subclusters segregados* (Figura 1-b) - consistem de subclusters A e B, os quais podem compartilhar uma interface constituída por uma mistura dos átomos dos subclusters (ilustração à esquerda) ou podem somente conter um pequeno número de ligações A-B (ilustração à direita), neste caso não existe miscibilidade possível entre os dois tipos de átomos A e B e a nanopartícula bimetálica consiste de um arranjo de duas nanopartículas monometálicas conectadas. Esse padrão de mistura é, em princípio, possível, mas ainda não existem exemplos relatados na literatura. *Nanoligas mistas A-B* (Figura 1-c) - podem ser arranjadas de maneira ordenada ou randômica. Nesse padrão de mistura, os átomos A e B estão distribuídos estaticamente sobre o volume da partícula. É tipicamente observado em sistemas de nanoligas binárias com superfícies facetadas. *Nanoligas multishell* (Figura 1-d) - podem apresentar camadas ou cascas A-B-A alternadas como uma cebola. Nessa estrutura, o caroço constituído por átomos de A é envolvido por uma primeira camada formada por átomos de B e então, é novamente revestido por uma segunda camada consistindo de átomos de A.

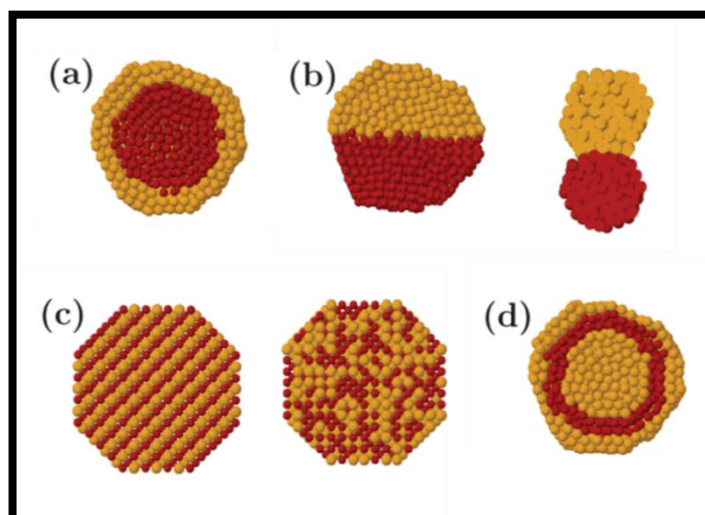


Figura 1 – Representação esquemática de alguns padrões de mistura para dois metais A (amarelo) e B (vermelho) em nanoescala: **(a)** Partícula caroço@caca; **(b)** Subclusters segregados; **(c)** Partículas mistas; **(d)** Partículas multishell (três camadas)²².

3.2 Nanoligas de FeCo

3.2.1 Estrutura Cristalina e Propriedades Magnéticas

Materiais magnéticos moles constituem uma importante classe de materiais de engenharia uma vez que eles podem ser facilmente magnetizados e desmagnetizados sobre um pequeno campo externo. Em geral, materiais magnéticos moles são caracterizados pela alta permeabilidade inicial na faixa de 1,1 a 100000 e baixa coercividade na faixa de 0,4 a 1000 A m⁻¹. Suas propriedades magnéticas são fundamentais para aplicações envolvendo geração e distribuição de energia, em atuadores, blindagem magnética, armazenamento de dados e comunicação por microondas. Ligas magnéticas moles podem ser amplamente divididas em três categorias, nomeadamente em ligas metálicas, intermetálicas e cerâmicas. Alguns dos materiais magnéticos moles comercialmente disponíveis são ferro, aço de baixo carbono, ligas de ferro-silício, aços ferríticos, ligas de ferro-níquel, ligas de ferro-cobalto, ligas magnéticas amorfas moles e ferritas moles²⁵.

A seleção de um material magnético mole para uma dada aplicação é baseada na obtenção da melhor combinação das propriedades tais como magnetização de saturação, permeabilidade, coercividade, resistividade elétrica, força mecânica, e mais importante, o custo. Entre os materiais magnéticos moles, aços elétricos lideram em termos de participação no mercado. Entretanto, ligas baseadas em compostos intermetálicos são bem conhecidas por suas propriedades magnéticas superiores. Ligas baseadas em compostos intermetálicos ferro-cobalto exibem a mais alta magnetização de saturação dentre os materiais magnéticos comercialmente disponíveis. Em adição elas exibem alta temperatura de Curie, boa permeabilidade, boa resistência e são idealmente adequadas para aplicações que exigem alta densidade de fluxo²⁵.

O diagrama de fase da liga FeCo é apresentado na Figura 2-a. Em temperatura ambiente, o composto intermetálico FeCo na fase ordenada (α') é estável na faixa de 29-70 % at. de Co. A estrutura cristalina B2 (CsCl) do FeCo é uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) ordenada e pode ser visualizada como dois sub-retículos cúbicos simples se interpenetrando no qual os átomos de ferro ocupam um sub-retículo e os átomos de Co ocupam o outro sub-retículo, como ilustrado na Figura 2-b.

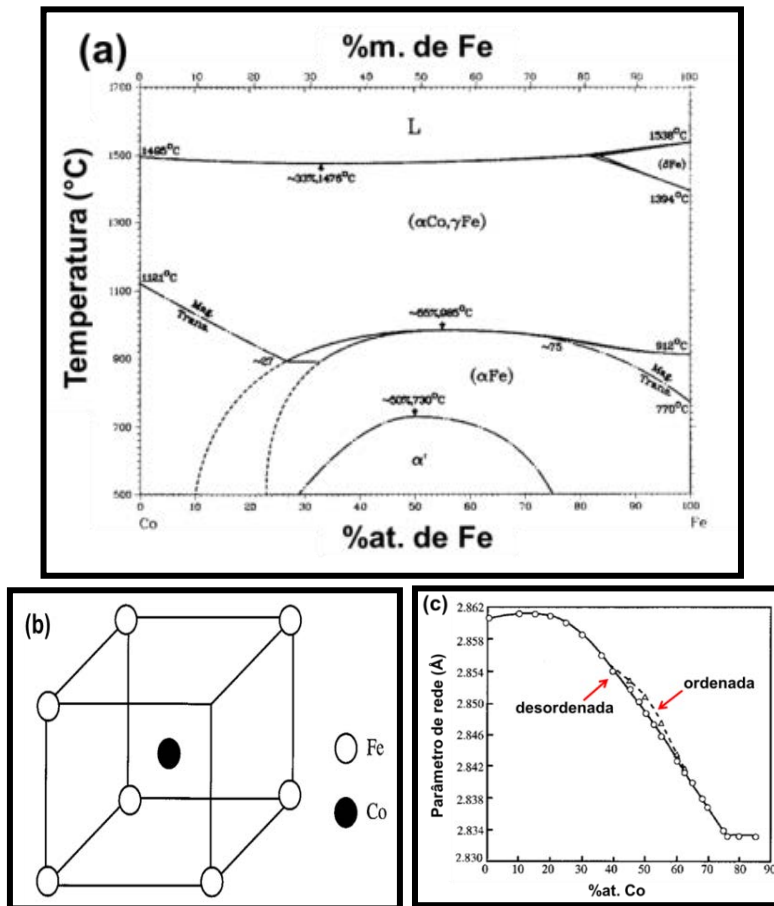


Figura 2 – (a) Diagrama de fase de sistemas binários de FeCo; (b) Representação da estrutura cristalina da liga FeCo; (c) Variação do parâmetro reticular da liga de FeCo em função da conteúdo de Co²⁵.

A fase α' passa por uma transformação de ordem-desordem quando aquecidas a temperaturas elevadas. Uma mudança no grau de ordenamento da liga FeCo é também observada quando a temperatura é reduzida para abaixo da temperatura de ordenamento crítico (T_c) indicando a ocorrência de uma segunda transformação de ordem-desordem. A temperatura de ordenamento crítico (T_c) depende do conteúdo de Co e exibe um máximo de 730°C próximo a composição estequiométrica. O ordenamento ocorre rapidamente quando a liga é resfriada do estado desordenado (α). Em temperatura mais elevadas, a fase desordenada (α) passa por uma transformação polimorfa para a fase cúbica de face centrada (fcc) (γ). A temperatura de Curie da liga FeCo coincide com a temperatura de transição das fases α para γ , e também depende da composição da liga. Uma liga com 46 %at. de Co mostra uma temperatura máxima de Curie de 985°C. A alta temperatura de Curie das ligas lhe permitem reter boas propriedades magnéticas em temperaturas mais elevadas, tornando assim a liga FeCo um material atrativo para aplicações magnéticas em altas temperaturas. O parâmetro reticular da liga FeCo diminui com um aumento no conteúdo de Co, Figura 2-c. Ligas no estado ordenado tem um parâmetro reticular ligeiramente maior comparado ao estado desordenado²⁵.

Ferro puro é um dos materiais magnéticos moles mais conhecidos. No entanto, na forma pura elementar, ele não possui força e resistividade suficiente para atender aos requisitos de aplicação. Esforços significativos foram feitos para melhorar a força e a resistividade do ferro através da formação de ligas com este metal. Entretanto, quase todos os elementos adicionados na liga diminuem invariavelmente a magnetização de saturação do ferro. Cobalto e manganês aumentam a magnetização de saturação do ferro. A magnetização de saturação do ferro aumenta com a adição de Co e exibe uma saturação máxima de 2,45 T (Tesla) com 35% de Co, como mostra a Figura 3-a. A magnetização de saturação da liga FeCo com 35% de Co é cerca de 13% mais alta que o ferro puro. O aumento na magnetização com o conteúdo de Co é atribuído a um aumento na polarização dos átomos de Fe com a adição de Co²⁵.

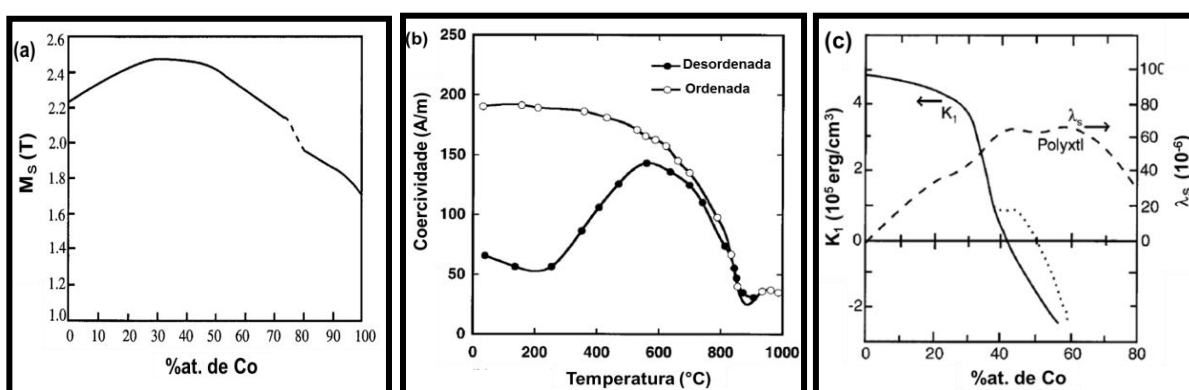


Figura 3 – (a) Variação da magnetização de saturação (M_s) em função do conteúdo de Co; **(b)** Variação da coercividade em função da temperatura em ligas equimolares; **(c)** Variação da constante de anisotropia (K_1) e magnetoestrição de saturação em função do conteúdo de Co (linhas pontilhadas mostram a variação de K_1 em condição ordenada)²⁵.

Em temperatura ambiente, a coercividade da liga FeCo na condição desordenada é menor que da liga na condição ordenada, Figura 3-b. Com o aumento da temperatura, a coercividade das ligas ordenadas diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a coercividade das ligas desordenadas começa a aumentar com o ordenamento da liga. O aumento na coercividade é devido ao estresse interno criado na material como um resultado da coexistência de regiões ordenadas e desordenadas. O ordenamento ocorre rapidamente em temperaturas maiores que 500°C e a coercividade do material desordenado começa a cair e se aproximar de um valor correspondente a de uma liga ordenada²⁵.

A adaptação das propriedades magnéticas de um material magnético mole requer um entendimento da anisotropia magnética do material e a habilidade para controlá-la através de um tratamento termomecânico. Além de terem alta magnetização de saturação, ligas de FeCo tem uma propriedade magnética atrativa chamada de baixa anisotropia magnetocristalina. A constante de anisotropia K_1 , a qual expressa a magnitude de anisotropia depende do estado de

ordenamento bem como do conteúdo de cobalto, Figura 3-c. Na condição desordenada, K_1 diminui com o aumento de conteúdo de Co e muda o seu sinal de positivo para negativo em uma composição próxima a 40% de Co. Por outro lado, na condição ordenada, o cruzamento (*crossover*) ocorre na composição estequiométrica. Isto é, o valor de K_1 é zero para a liga estequiométrica na condição ordenada. Similarmente, a direção de fácil magnetização muda de 100 a 111 quando o conteúdo de Co é aumentado acima de 41%. A magnetoestrição de saturação (λ_s) representa a mudança na dimensão devido ao stress sobre o campo magnético e é substancial para ligas de FeCo, Figura 3-c. Uma baixa anisotropia magnética ($K_1 = 0$) combinada com alta magnetoestrição torna a liga de FeCo ordenada um material candidato para aplicações em transdutores. Em adição, a alta magnetização de saturação das ligas de FeCo pode ser utilizadas para induzir grandes forças atrativas para operar peças móveis. Ligas de FeCo são consideradas ideais para aplicações em dispositivos comutadores eletromecânicos (relés de armadura)²⁵.

Nos últimos anos, a preparação das nanopartículas da liga FeCo têm recebido considerável atenção, devido as propriedades magnéticas únicas apresentadas por essas ligas na forma massiva (incluindo a grande permeabilidade magnética e alta magnetização de saturação). Essas propriedades tornam as nanopartículas de FeCo, materiais magnéticos ideais para aplicação em dispositivos eletrônicos e magnéticos, como agentes de contraste em ressonância magnética por imagem, em catálise e outros²⁶⁻²⁸. A síntese de nanopartículas monodispersas de FeCo, entretanto, é uma tarefa extremamente desafiadora, devido a baixa estabilidade química desses materiais no ambiente e em soluções ácidas.

3.2.2 Métodos de Preparação – O Método do Poliol

Vários métodos de síntese, físicos e químicos, têm sido propostos na literatura para a obtenção de NP monodispersas da liga FeCo. Com relação aos métodos físicos, podem ser citados: mistura mecânica em moinho de bolas de alta energia²⁹, eletrodeposição³⁰, pirólise a laser³¹ e condensação química de vapor²⁷. No caso dos métodos químicos, foram relatadas publicações abordando a preparação das partículas através dos métodos: sonoquímico³², sol-gel³³, decomposição térmica de compostos organometálicos zero-valentes³⁴ e redução química de sais e compostos metálicos por meio de agentes redutores inorgânicos baseados nos derivados de borohidreto³⁵ e orgânicos (como exemplo, os polióis e hidrazina)³⁶. Dentre os métodos publicados, em termos de simplicidade de síntese e produção em larga escala, a redução química (co-precipitação) tem sido a rota preferencialmente escolhida para obtenção de NP magnéticas. Em contrapartida, a decomposição térmica (aliada ou não a redução química)

propicia um melhor controle no tamanho, na morfologia e na monodispersividade das partículas³⁴.

A redução química de sais metálicos utilizando derivados de borohidreto apresenta vantagens sobre os outros métodos químicos por ser um processo simples e de fácil preparação, na maioria das vezes, água é utilizada como solvente, o que permite a fácil dissolução de uma ampla variedade de sais metálicos, eles são classificados como fortes agentes redutores, por isso a reação de redução é rápida e pode ser realizada em temperatura ambiente. Em contrapartida, as partículas produzidas, em baixas temperaturas, apresentam baixa cristalinidade e pobres propriedades magnéticas, sendo necessário realizar tratamento térmico após a síntese do material. Além disso, a contaminação por boro no produto final é um problema recorrente nesse método^{35; 37}. Partículas preparadas através do método de coprecipitação tendem a ser polidispersas apresentando uma larga distribuição de tamanhos. Para superar esse problema, o método requer o uso de agentes estabilizantes para manter o controle do tamanho e da monodispersão.

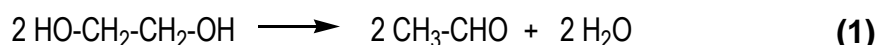
A síntese das NP via reações de decomposição térmica de precursores organometálicos metaestáveis, tais como os compostos metálicos de carbonilas, oferece vantagens com relação à obtenção de sistemas monodispersos, com tamanhos e formas controláveis, contudo esse método apresenta desvantagens associadas à natureza física destes precursores. Os compostos metálicos de carbonilas, como exemplo o complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, são altamente tóxicos e inflamáveis a temperatura ambiente, portanto, são completamente inadequados para a produção industrial. Além disso, no caso da preparação de ligas metálicas a partir destes precursores, o controle da composição da liga se torna difícil devido ao fato da temperatura da reação se encontrar, normalmente, acima do ponto de ebulição desses compostos, portanto são esperadas perdas do metal zero valente durante o processo. Desta forma, o ajuste da composição da liga não é possível através do uso dessa metodologia^{34; 38}.

Dentre os métodos publicados, o processo do polioli é o que possibilita um controle mais preciso na forma, no tamanho, na composição e na estrutura do material, através do ajuste fino das variáveis experimentais inerentes ao método. O processo do polioli é preferível sobre os outros métodos químicos, pois não emitem gases tóxicos tal como o monóxido de carbono liberado nas reações de termod decomposição ou contaminam o produto final da síntese, como no caso da redução química por meio dos derivados de borohidretos³⁹.

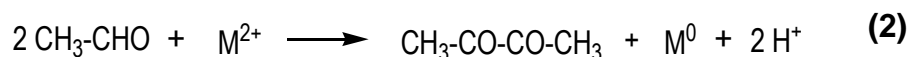
O processo do polioli, desenvolvido na década de 80 por Fièvet e colaboradores⁴⁰, envolve a redução química de cátions metálicos por um diol ou poliálcool, tipicamente etileno glicol (dietileno glicol e tetraetileno glicol têm sido extensivamente utilizados)⁴¹. Neste processo,

compostos metálicos tais como óxidos, hidróxidos ou sais são dissolvidos em um poliol, sob atmosfera inerte, e aquecidos a temperaturas elevadas (temperatura de ebulição do poliol) para obter nanopartículas monometálicas ou suas ligas. Neste caso, o poliol atua no meio reacional simultaneamente como agente redutor, solvente e estabilizante das NP, protegendo a superfície do material e impedindo a aglomeração das partículas e assim, fazendo a manutenção do tamanho. O modelo geral de reação pode ser estabelecido como uma reação em solução, e possui as seguintes etapas: (i) dissolução do precursor metálico no diol ou poliálcool; (ii) redução do íon metálico em solução e (iii) etapas de nucleação e crescimento, que levam a formação das NP. As reações envolvidas no processo ocorrem em duas etapas, a primeira delas é a desidratação de duas moléculas do poliol para originar o aldeído que por sua vez atua no meio como agente redutor provocando a redução do cátion metálico a metal, de acordo com as reações mostradas a seguir, nas equações 1 e 2, para o caso de usar etileno glicol (EG) como poliol⁴⁰:

Etapa 1 (desidratação do poliol):



Etapa 2 (redução do cátion metálico):



No método do poliol convencional, as propriedades das nanopartículas dependem da velocidade da reação do processo de redução (r), esta é função dos parâmetros experimentais descritos na equação 3, onde P : é o potencial de redução do poliol, M : é a concentração dos íons metálicos, H : a concentração do catalizador (íons hidróxidos) e T : é temperatura da reação.

$$r = f(P, M, H, T) \quad (3)$$

A redução de metais nobres como Ag, Au e Pt e suas ligas metálicas e de alguns metais de transição como Co, Ni e Cu tem sido alcançada com êxito através do processo do poliol⁴². Ao contrário do caso dos metais puros, a formação das ligas binárias tem de satisfazer a condição de coredução dos íons metálicos. A incapacidade na redução simultânea dos íons metálicos resultará na formação das entidades metálicas separadas, na formação de compósitos com estruturas do tipo caroço@casca, com o caroço e a casca constituídos por metais distintos ou na redução de um dos dois metais. Existem duas situações possíveis através das quais podem suceder a formação das NP de ligas metálicas⁴³. No primeiro caso, as ligas binárias são formadas quando os potenciais redox dos metais são comparáveis, como por exemplo, Ni e Co. Este argumento é válido somente quando ambos os íons permanecem nas formas redutíveis em

solução. No segundo caso, as ligas são formadas quando um metal, que é facilmente reduzido, atua como um catalisador e auxilia a redução do outro metal o qual, de forma contrária, apresenta maior dificuldade para se reduzir. Tal situação ocorre no caso de ligas constituídas com metais nobres, como FePt, CoPt, entre outras⁴². Embora a síntese das NP metálicas de alguns metais de transição, tais como Ni e Co, seja relativamente simples, a formação das ligas constituídas somente por metais de transição, tais como FeCo e FeNi, com composição, morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos controlados, pelo processo do poliol convencional, permanece ainda um desafio.

A síntese de NP de FeCo pelo método do poliol, com tamanhos na escala de micrômetros, foi relatada pela primeira vez na literatura em 1996, por Viau e colaboradores⁴⁴. As partículas foram obtidas pela redução dos precursores cloreto de ferro (II) tetrahidratado [FeCl₂.4H₂O] e cloreto de cobalto (II) hexahidratado [CoCl₂.6H₂O] em EG na presença de íons hidróxidos (catalizador), sendo a reação conduzida na temperatura de ebulição do poliol. Nestas condições foi observado a formação de fases adicionais (α -Co e ferritas) juntamente com as partículas de FeCo, a composição da liga não pode ser livremente manipulada, bem como a concentração máxima de Fe nas partículas foi cerca de 20%. Para evitar a formação de múltiplas fases, deve ser levadas em consideração medidas preventivas tais como o uso de gás inerte no meio reacional e o controle rigoroso dos parâmetros experimentais envolvidos no método do poliol (temperatura da reação e taxa de aquecimento, concentração dos precursores metálicos e do catalizador adicionado ao meio e o tipo de poliol).

Kodama e colaboradores⁴⁵ obtiveram partículas de FeCo livre de qualquer fase secundária e composição controlada pela condução da reação de redução em temperaturas abaixo do ponto de ebulição do poliol e pela substituição do [CoCl₂.6H₂O] por acetato de cobalto (II) tetrahidratado, [Co(Ac)₂.4H₂O] (Ac = acetato), na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Segundo os autores, em temperaturas mais baixas (T= 120°C) o composto intermediário de Fe formado durante a reação na presença dos íons hidróxidos requer potencial de redução menor para gerar as espécies Fe zero valente. Concomitantemente, a escolha do precursor de Co é essencial para coredução com o ferro em temperaturas baixas. A síntese de Co metálico em EG é obtida somente quando o acetato de cobalto é utilizado como precursor ao invés de cloreto de cobalto, em temperaturas baixas. A facilidade com que esses sais metálicos tendem a formar os complexos redutíveis em soluções difere e pode influenciar no processo de formação das ligas. Mesmo usando o sal de acetato, a velocidade da reação tem de ser aumentada para permitir a coredução com o ferro, em temperaturas baixas. Desta forma, o controle sobre a concentração dos íons hidróxidos [OH⁻] é o ponto crítico para obtenção da liga FeCo. Contrariamente ao ferro,

a redução do intermediário de cobalto é favorecida em temperaturas elevadas, assim, o ajuste fino na $[\text{OH}^-]$ permite a redução na diferença de energia entre as temperaturas de redução desses metais, possibilitando a formação da liga FeCo. O tamanho médio das partículas foi variado de 300 para 35 nm, variando-se a concentração dos íons metálicos em solução. Nessa escala de tamanho, o comportamento ferromagnético é ainda observado, portanto, o método não se mostra adequado para obtenção de sistemas coloidais com partículas no regime do superparamagnetismo. Partículas magnéticas com tamanhos relativamente grandes (> 100 nm) são fortemente interagentes e tendem a formar grandes aglomerados, por isso seu uso pode ser desvantajoso para algumas aplicações biológicas, como exemplo a liberação de drogas, no qual partículas com tamanhos maiores, ou aglomerados, podem obstruir as barreiras endoteliais.

A otimização de metodologias de síntese que possibilitem a obtenção de pequenas partículas, com diâmetro médio na região de 2-20 nm, dentro do limite superparamagnético, têm sido preferencialmente buscada na literatura, pois as características das nanopartículas superparamagnéticas são bastante atrativas para uma ampla faixa de aplicações biomédicas porque o risco da formação de aglomerados é negligenciável em temperatura ambiente^{1; 46; 47}.

Sun e colaboradores⁴⁶ propuseram uma modificação do método do poliol, substituindo o diol de cadeia curta (etileno glicol) por um diol de cadeia longa (1,2-hexadecanodiol) para produzir NP da liga FePt através da redução do acetilacetionato de platina $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ e a decomposição térmica da pentacarbonilla de ferro $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, como ilustrado na Figura 4-a.

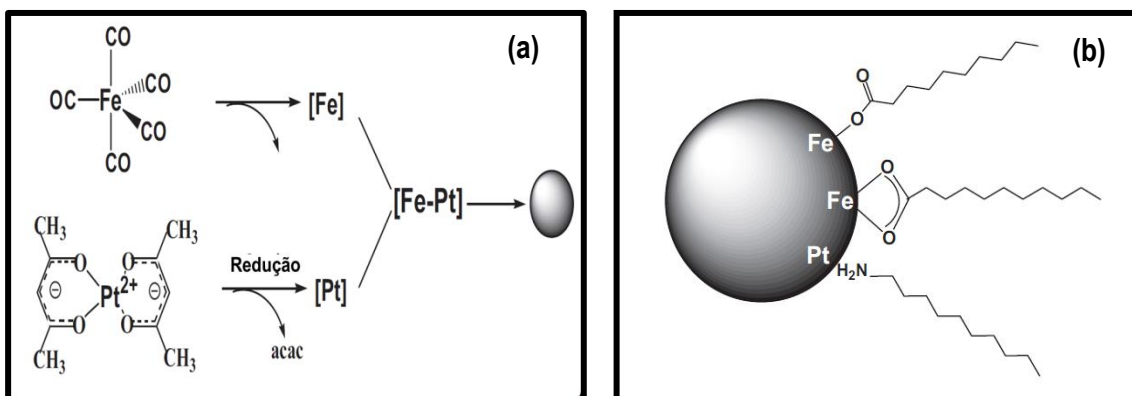


Figura 4 - (a) Ilustração esquemática da formação das nanopartículas FePt através da decomposição térmica do composto $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e a redução química do composto $\text{Pt}(\text{acac})_2$; **(b)** Representação dos modos de ligação dos agentes de superfície (moléculas de alquilaminas e alquilcarboxilatos) nas NP de FePt⁴⁷.

Ambas as reações foram iniciadas, simultaneamente, na presença de moléculas surfactantes (ácidos carboxílicos e aminas primárias de cadeias longas) que atuam no meio como agentes protetores e estabilizantes das partículas prevenindo a oxidação e a aglomeração. Ácidos carboxílicos (RCOOH) se ligam covalentemente aos átomos de Fe, formando na

superfície da partícula, os carboxilatos de ferro ($-\text{COO}-\text{Fe}$). Por outro lado, aminas primárias (RNH_2), como doadores de elétrons, se ligam preferencialmente aos átomos de Pt. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho das NP de FePt revestidas com ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico) e oleilamina (cis-9-octadecenilamina)⁴⁸ indica a presença de ambos surfactantes na superfície das partículas como mostra a Figura 4-b. Os grupos ($-\text{COO}^-$) atuam como ligantes quelatos, se ligando ao Fe via dois átomos de O ou como ligantes monodentados, se ligando através de um átomo de O. Os surfactantes baseados em ácidos carboxílicos ou aminas podem ser substituídos por outros ligantes com grupos funcionais que tenham alta afinidade para Fe ou Pt. Nesta variação do método, chamado de *poliol modificado*, acredita-se que o 1,2-alcanodiol atue promovendo mais rapidamente a redução dos cátions metálicos, que resulta em altas taxas de nucleação e rápido consumo dos precursores metálicos e, por consequência tem-se a obtenção de tamanhos menores de partículas⁴⁷. Em adição, o uso dos estabilizadores proporciona o controle dos processos de nucleação e crescimento das partículas permitindo a distribuição estreita de tamanhos e, portanto a obtenção de sistemas monodispersos. A principal desvantagem do método está associada à dificuldade de controlar a composição química da liga, devido à instabilidade física dos compostos de pentacarbonilas que resulta em perda do metal zero valente, como visto anteriormente. De fato, a síntese das NP de FePt equimolares, preparadas utilizando 0,5 mmol de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ e 0,5 mmol de $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$, produzem partículas com composição atômica de $\text{Fe}_{38}\text{Pt}_{62}$, isto é, com um conteúdo mais baixo de Fe. Em contrapartida, a síntese de NP via método de coredução metálica oferece uma grande variedade de precursores estáveis tais como óxidos, nitratos, cloretos, acetatos e acetilacetonatos⁴⁹. Liu e colaboradores⁵⁰ preparam NP da liga FePt monodispersas com diâmetro médio de cerca de $3 \pm 0,3$ nm, substituindo o composto $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ pelo acetilacetonato de ferro (II), $[\text{Fe}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetonato). Segundo os autores, o controle preciso na composição química das partículas foi alcançado pelo ajuste das concentrações iniciais dos precursores de Fe(II) e Pt(II).

Chaubey e colaboradores⁵¹ publicaram a síntese de NP de FeCo utilizando o método do poliol modificado. A síntese é baseada na redução dos precursores acetilacetonato de ferro (III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ e acetilacetonato de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ com 1,2-hexadecanodiol em temperaturas elevadas. Os autores obtiveram NP esféricas com diâmetro médio de 20 nm e curta distribuição de tamanho (desvio padrão = 7%), utilizando uma mistura dos surfactantes ácido oleico e oleilamina na reação. Similarmente, com a substituição da oleilamina pela trioctilfosfina, o diâmetro médio das NP foi reduzido para 10 nm. A magnetização de saturação das partículas foi dependente do tamanho, sendo 130 e 210 emu/g para as partículas com 10 e

20 nm, respectivamente, contudo esses valores diminuíram significativamente após exposição desses materiais ao ar por 48 horas. As NP se oxidam lentamente quando expostas ao ambiente, levando a formação de uma camada de óxido na superfície da partícula e assim valores menores de M_s são observados. As NP ganham estabilidade química e as propriedades magnéticas são melhoradas, após recozimento em temperaturas brandas, devido à formação de uma camada de carbono sobre a NP, que protege contra oxidação.

Uma das vantagens em se utilizar o método do poliol modificado na preparação de NP é a possibilidade da modulação do tamanho da partícula, conforme a necessidade da aplicação, através do ajuste das variáveis que norteiam o método como: tempo e temperatura de nucleação e crescimento, atmosfera, teor dos reagentes, natureza do agente estabilizante e do solvente. A literatura tem mostrado, através deste método, a obtenção de partículas com tamanhos variados entre 2-20 nm⁴⁶⁻⁵³. Tipicamente, nesta faixa de tamanho, as partículas se encontram no estado de monodomínio apresentando melhor desempenho nas diversas aplicações tecnológicas⁴. Um problema inevitável associado à redução do tamanho das NP é a instabilidade intrínseca a longos períodos, pois pequenas partículas tendem a se aglomerarem para reduzir a energia associada com a alta razão superfície/volume². Além disso, NP metálicas sem proteção superficial são quimicamente ativas e são facilmente oxidadas ao ar, resultando em uma perda significativa nas propriedades magnéticas¹. Assim, para muitas aplicações, se torna crucial desenvolver estratégias de proteção com o objetivo de estabilizar quimicamente as NP metálicas e evitar degradação durante ou após a síntese.

3.3 Nanopartículas Magnéticas com Estruturas Carço@Casca

Uma estratégia tecnológica importante para estabilizar e preservar as NP baseia-se no uso de estruturas do tipo carço@casca nas quais o carço, formado pelas partículas magnéticas, é revestido por uma casca protetora de um material inerte, a qual isola o carço do ambiente⁵³. O uso desse tipo de estrutura tem muitas vantagens, pois combinam as propriedades magnéticas do carço com a proteção dada pela casca. Além de proteger a NP da degradação o uso de um material na superfície ainda permite a funcionalização das NP que amplia a possibilidade de aplicações dos materiais⁵⁴⁻⁶⁰. Os materiais com estrutura carço@casca são compósitos que consiste em ter o núcleo formado por um tipo de material, rodeado por uma casca formada por outro em escala nanométrica⁶⁰. Tais materiais manifestam propriedades especiais dependentes dos materiais constituintes e da espessura das camadas. A possibilidade da obtenção de partículas magnéticas com estruturas carço@casca atraiu grande interesse dos pesquisadores, principalmente pela versatilidade de aplicações que esses sistemas permitem, tais como blocos construtores, cristais fotônicos, biocatálise multienzimática,

como liberadores inteligentes de fármacos, contraste de imagem por ressonância magnética e em protocolos de biomedicina⁶¹⁻⁶⁶. A possibilidade de se controlar o tamanho do caroço e a espessura da casca confere ainda a possibilidade de ajustar as propriedades óticas, magnéticas e catalíticas destes materiais, o que torna esses materiais extremamente versáteis. Além disso, essa nova classe de nanocompósitos permite estudos de fundamentos físicos e químicos importantes, em especial na área da ciência de interfaces^{64; 65}. As estratégias de proteção aplicadas podem ser divididas em dois grandes grupos: (i) revestimentos com cascas orgânicas, incluindo surfactantes e polímeros (ii) revestimentos com componentes inorgânicos, incluindo óxidos, sílica, carbono e metais nobres¹.

O método mais simples para proteger as partículas magnéticas é a passivação da superfície do caroço metálico através da indução controlada da oxidação de uma camada fina do metal. Boyen e colaboradores⁶⁷ mostraram que uma camada de óxido foi formada sobre nanopartículas de Co metálico quando estas foram expostas a um plasma de oxigênio. Similarmente, Bonnemann e colaboradores⁶⁸ usaram ar sintético para gerar, através da oxidação branda das nanopartículas de Co, uma camada externa de CoO, que estabiliza e protege contra oxidação e por consequência, conserva suas propriedades magnéticas. Partículas com estruturas caroço/óxido podem também ser geradas através da deposição adicional de óxidos sobre a superfície das nanopartículas, como é o caso dos revestimentos com Y_2O_3 ¹.

Surfactantes ou polímeros são normalmente introduzidos sobre a superfície das nanopartículas durante (*in situ*) ou após a síntese, de modo a evitar a aglomeração. Em geral, repulsão eletrostática ou estérica pode ser usada para dispersar as nanopartículas e mantê-las estáveis no estado coloidal. Surfactantes ou polímeros podem ser quimicamente ancorados ou fisicamente adsorvidos sobre as nanopartículas magnéticas para formar uma única ou dupla camada elétrica, que cria forças repulsivas a fim de balancear a ação das forças atrativas de van der Waals e magnéticas sobre as nanopartículas, promovendo a estabilização das nanopartículas em suspensão¹. Polímeros contendo grupos funcionais, tais como ácido carboxílicos, fosfatos, aminas e sulfatos podem se ligar a superfície da partícula magnética. Os polímeros adequados e mais usuais para recobrimentos são: dextrana, dextrana carboximetilada, carboxidextrana, polietilenoglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), polivinilálcool (PVA), poloxameros, polioxaminas, polipirrol, polianilina, poliaquilcianocrilatos, polimetilideno malonato e poliésteres tais como ácido polilático, ácido poliglicólico, ácido poli- ϵ -caprolactona e seu copolímeros^{1; 14; 60}. Como alternativa, da adsorção, a cobertura com polímero pode ser crescida sobre a superfície da partícula, por meio de polimerização⁶⁹. A cobertura com polímeros e surfactantes nem sempre fornece uma proteção adequada para partícula caroço,

principalmente porque essas estruturas não são estáveis ao ar, e são facilmente lixiviadas em soluções ácidas, resultando em perdas de magnetização. Uma camada fina de polímero não é uma barreira eficiente para prevenir a oxidação das partículas metálicas, altamente reativas. Outra desvantagem de nanopartículas revestidas por polímeros é baixa estabilidade da cobertura em temperaturas elevadas, um problema que é intensificado devido às propriedades catalíticas do caroço metálico. Coberturas com polímeros, portanto, não é adequada para proteger nanopartículas magnéticas. Desta forma, é justificado o desenvolvimento de outros métodos de proteção das nanopartículas magnéticas contra deterioração^{1; 14; 60}. Embora o uso de vários materiais inorgânicos para revestimento tenha sido investigado, o uso de sílica, carbono e metais preciosos mostram-se mais eficientes no que diz respeito à proteção e estabilização.

Uma alternativa frequentemente usada para revestimento de nanopartículas é o uso de sílica. Revestimentos com sílica não somente protege o caroço magnético, mas pode ser quimicamente modificado, atuando também como um espaçador separando o caroço de agentes funcionais adicionais ligados a superfície da sílica, evitando interações indesejadas^{1; 60; 65}. A cobertura de sílica tem vantagens como estabilidade química em meio aquoso, em condições baixas de pH, fácil modificação da superfície e fácil controle das interações interpartículas. O método de Stöber e processos sol-gel são preferivelmente escolhidos para revestimento de partículas com sílica. A superfície das partículas é hidrofílica e facilmente modificada por outros grupos funcionais, de modo que as estruturas funcionalizadas encontram potencial aplicação como biomarcadores e liberadores de fármacos. É especialmente simples revestir as nanopartículas de óxido de ferro com sílica, já que os grupos OH presentes a superfície dos óxidos se ligam facilmente a sílica. Devido às cargas negativas geradas sobre a superfície da sílica, as nanopartículas recobertas podem ser redispersas em água sem a necessidade de adição de outros surfactantes^{1; 60; 65}. Contrariamente, a deposição direta de sílica sobre a superfície de nanopartículas metálicas é muito mais complicada devido à falta de grupos OH na superfície do metal. Além dos benefícios mencionados do recobrimento com sílica, existem algumas desvantagens importantes como exemplo: a barreira de sílica é, muitas vezes, ineficiente com respeito à difusão de oxigênio devido à estrutura nanoporosa da casca, e a instabilidade da sílica em meio básico^{1; 60; 65}.

Embora muitos estudos tenham se baseado no desenvolvimento de revestimento de sílica e polímeros, materiais com recobrimentos de carbono tem recebido especial atenção, nos últimos anos, por que apresentam muitas vantagens, comparativamente ao polímero ou a sílica, tais como maior estabilidade química e térmica bem como biocompatibilidade⁶⁶. Revestimentos de carbono grafite podem ser formados por técnicas de descargas por arco, ablação por laser, e

irradiação eletrônica^{1; 60; 66}. As camadas de carbono promovem uma barreira efetiva contra oxidação e corrosão por ácido. Além disso, o recobrimento é facilmente formado sobre nanopartículas metálicas, as quais são convencionalmente mais difíceis de recobrir em comparação aos óxidos correspondentes, contudo apresentam melhores propriedades magnéticas. A principal desvantagem associada ao revestimento com carbono, é que as partículas caroço/casca são frequentemente obtidas na forma de aglomerados, devido à falta de procedimentos sintéticos mais efetivos no controle do tamanho e o menor grau de entendimento dos mecanismos de formação dessas estruturas. Além disso, as NP magnéticas perdem a funcionalização da superfície devido à formação da casca de carbono.

A proteção, estabilização e adição de funcionalidades as NP magnéticas podem ser alcançadas, simultaneamente, através da formação de coberturas com metais nobres.

3.3.1 Coberturas com Metais Nobres: Nanocascas de Au

A cobertura de nanopartículas magnéticas com metais preciosos tais como Pt, Pd Ag e Au, resulta na formação de compósitos estáveis a oxidação resultante da exposição ao ar. A preparação de nanopartículas recobertas por ouro é de interesse especial, não somente porque este metal estabiliza o caroço, mas também por causa das aplicações em potencial na área de sensores, sistemas de liberação de drogas e tecnologias de biodeteção^{1; 14; 60}. O ouro é um candidato excelente porque é facilmente reduzido, possui alta estabilidade química, é biocompatível e possui alta afinidade para ligação com grupos amins e tióis presentes em moléculas orgânicas funcionais, isto possibilita a modificação da superfície e, portanto a conjugação de novas propriedades ou funções a estes materiais. Assim, o revestimento com ouro oferece uma plataforma adequada para a multifuncionalização de partículas magnéticas^{16; 17}.

As estruturas caroço@casca na qual o caroço com alto momento magnético é combinado às propriedades de superfície e biocompatibilidade advindas da cobertura do ouro, se tornam fortes candidatos para o estudo em aplicações biomédicas tais como: hipertermia magnética, ressonância magnética por aumento de contraste e liberação de drogas⁷⁰⁻⁷². Nanopartículas com alto momento magnético são materiais promissores, pois o melhor desempenho nas aplicações biomédicas está geralmente relacionado à magnitude dessa propriedade.

Vários trabalhos foram publicados relatando a síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro revestidas por uma camada de ouro metálico, com estruturas do tipo caroço@casca^{1; 14; 16; 60; 73; 74}. Contudo a bioaplicação das partículas Fe-óxido@Au é limitada pela performance magnética relativamente baixa ($M_s = 80$ emu/g) inerente a esses materiais e pelo comportamento superparamagnético, geralmente apresentado pelas nanopartículas dos óxidos,

quando momentos magnéticos permanentes são exigidos pela aplicação⁷². O recobrimento com Au de materiais com alta magnetização de saturação tais como as nanopartículas metálicas de Ni, Fe e Co e nanoligas de FeCo e FePt têm sido relatado na literatura^{70-72; 75-78}. Estes materiais apresentam altos momentos magnéticos, mesmo em tamanhos reduzidos, na região do superparamagnetismo. Os materiais metálicos, contudo, não podem ser usados diretamente nas aplicações biomédicas ou em outras aplicações tecnológicas por causa da baixa estabilidade química, apresentando fácil oxidação e corrosão em meios contendo água e oxigênio¹. O design das estruturas caroço@casca é a solução adequada para esse problema inerente às partículas metálicas e, portanto, amplia a faixa de materiais magnéticos aptos para aplicações em biomedicina.

3.3.2 Nanocascas de Au: Propriedades Óticas

Os materiais na forma de volume estendido possuem suas propriedades óticas dirigidas por suas bandas de energia, mas desviam do comportamento ideal quando seu tamanho é reduzido, de maneira que o caminho livre médio dos elétrons excede o raio das partículas. Neste caso, os elétrons podem ser excitados pela luz visível. Quando uma nanopartícula metálica (<30 nm) é irradiada pela luz visível, como ilustrado na Figura 5, a interação com o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente causa a oscilação coletiva dos elétrons de condução, induzindo a formação de momentos de dipolo pelo carregamento da superfície. Uma força de restauração nas NP tenta compensar essa formação dos dipolos, resultando em uma ressonância com um comprimento de onda único, originando a banda *de ressonância dos plasmons de superfície (SPR)*⁷⁹. Nem todos os metais apresentam a banda SPR, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como ocorre no Au, Ag e Cu. O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmon depende de vários fatores, dentre eles pode-se citar como os mais importantes: o tamanho e a forma da partícula, o meio dispersante em que a partícula se encontra (constante dielétrica do meio) e a distância interpartículas (interação entre dipolos)^{79; 80}. Sendo assim, a espectroscopia UV-Vis tornou-se uma maneira rápida de se sondar qualitativamente a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das metálicas através dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda *plasmon*.

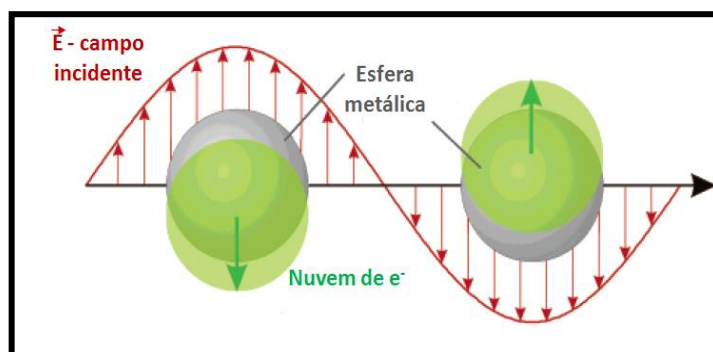


Figura 5. Representação da oscilação dos plasmons para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativo à partícula⁷⁹.

As nanocascas de Au possuem propriedades óticas similares aos colóides das nanopartículas de Au puro. Uma forte banda de absorção ótica relativa às oscilações coletivas dos elétrons, em resposta a interação com a luz, é apresentada no espectro de extinção dessas partículas. Para colóides de Au, a absorção ótica produz uma forte coloração vermelha brilhante para dispersão das partículas. Em contraste, as propriedades óticas das nanocascas dependem dramaticamente do tamanho relativo do caroço das nanopartículas e da espessura da casca de Au^{81; 82}. Variando o tamanho do caroço ou da espessura da casca, a cor da dispersão das partículas pode variar através de uma faixa larga do espectro ótico que se estende da região do visível até o infravermelho próximo, Figura 6-a. Para o caso de uma partícula SiO₂@Au com dimensão do caroço de 60 nm⁸², a literatura têm observado o deslocamento da banda *plasmon* para região de maiores energias no espectro UV-Vis em função do aumento da espessura da casca de Au, como mostra a Figura 6-b. A posição da banda SPR é, portanto, sensível a espessura relativa da camada de Au. Desta forma, mudando a espessura da casca, a posição da banda SPR pode ser ajustada na faixa de comprimento de onda desejado para uma aplicação específica. Nanocascas metálicas contendo absorções de ressonância de plasmon na região do infravermelho são bem adequadas para aplicações biológicas, pois esta faixa do espectro eletromagnético é transparente aos tecidos biológicos. A nanocasca de Au pode ser preferencialmente preparada como absorvedora de luz, encontrando aplicações em terapia fotodinâmica, ou como espalhadora de luz, para aplicações em imagens biomédicas, variando o tamanho da partícula com relação ao comprimento de onda de luz de sua ressonância ótica⁸¹.

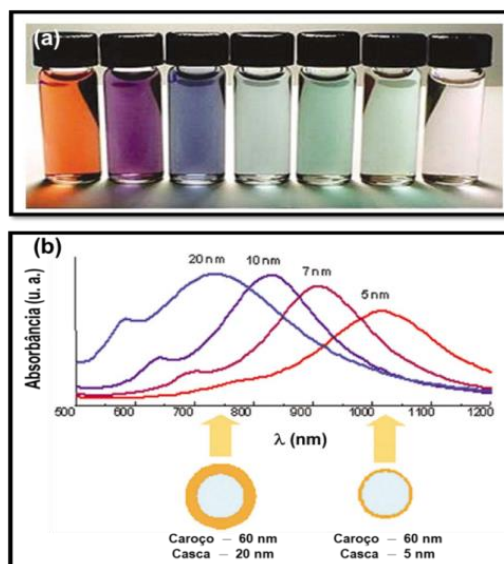


Figura 6 – (a) Variação da cor da dispersão das nanocascas de Au, da região do Visível ao IV próximo, em função da espessura da casca. (b) Ressonância ótica para partículas de $\text{SiO}_2\text{@Au}$ em função da sua razão caroço/casca (o tamanho do caroço de SiO_2 é 60 nm e a espessura da casca foi variada de 5, 7, 10 e 20 nm)⁸².

3.3.3 Processos de Fabricação das Nanocascas de Au

O recobrimento das nanopartículas magnéticas pode ser realizado através dos métodos físicos (top-down) e químicos (bottom-up). Os métodos químicos podem ser separados em três classes:

(I) **Fabricação simultânea do caroço e da casca:**

O processo de revestimento das nanopartículas magnéticas por este método acontece em apenas uma etapa, na qual a formação do caroço e da casca ocorre simultaneamente no meio reacional. Este método tem sido principalmente empregado nos casos de revestimentos com carbono e óxido de silício (sílica). Dentre os métodos publicados na literatura para sintetizar revestimentos com metais nobres, o método da micela reversa, empregando a fabricação simultânea, é bem estabelecido¹⁵. No processo, as micelas agem como nanoreatores para o crescimento da partícula, e o tamanho da partícula pode ser facilmente controlado pelo ajuste do tamanho da micela e a razão do agente redutor e precursor metálico. A fabricação destes materiais é descrita brevemente, como segue: Primeiramente, as microemulsões dos componentes individuais são preparadas separadamente. O caroço metálico é preparado pela mistura de microemulsões contendo precursor metálico e o agente redutor. A essa mistura, a microemulsão contendo o precursor metálico da casca é introduzida simultaneamente com uma quantidade adicional de agente redutor, uma vez completada a reação, as partículas caroço/casca podem ser isoladas do meio. Este método tem sido extensivamente aplicado para formação de revestimentos com Ag e Au sobre as nanopartículas de Fe e Co^{76; 77}. Contudo, a cobertura incompleta do caroço metálico é um problema inerente à síntese. Além disso, a

segregação de partículas metálicas formadas a partir do material componente da casca é outra desvantagem observada no método.

(II) Fabricação sequencial do caroço e da casca:

O caroço é primeiramente fabricado, seguido pela formação da casca protetora. O processo de fabricação sequencial envolve duas etapas: na primeira, ocorre a formação inicial do caroço magnético, o qual age como sítios de nucleação, ou sementes, para os subsequentes átomos metálicos, constituintes da casca gerados no meio reacional, nuclearem e crescerem sobre a superfície, durante a segunda etapa do processo onde ocorrerá a formação da casca. Neste método, também conhecido como “*método de crescimento mediado via sementes*”, o recobrimento desejado é realizado sem sacrificar a superfície do caroço metálico por meio de possíveis reações redox. Além disso, o método pode ser aplicado a todos os tipos de revestimentos orgânicos e inorgânicos em sistemas com estruturas do tipo caroço/casca, independentemente da estabilidade do caroço metálico¹⁵.

Nos últimos anos, o método de redução química por meio de polióis vem sendo amplamente utilizado para preparar estruturas do tipo caroço/casca com recobrimentos de metais nobres. Neste método, estruturas caroço/casca do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ ¹⁶, $\text{FePt}@\text{Au}$ ⁷⁸, $\text{Fe}@\text{Ag}$ ⁸³, $\text{FePt}@\text{Ag}$ ⁸⁴, foram produzidas pela fabricação sequencial do caroço e da casca. A estratégia de síntese, proposta por Wang e colaboradores¹⁶, para obtenção de nanoestruturas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ monodispersas, inicia-se com a preparação das sementes Fe_3O_4 , por meio da redução do precursor $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ usando 1,2-hexadecanodiol na presença de agentes estabilizantes (ácido oleico e oleilamina). Na etapa seguinte, Au é depositado sobre a superfície das partículas Fe_3O_4 pela redução do acetato de ouro (III) $[\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ usando 1,2-hexadecanodiol na presença dos agentes estabilizantes em temperaturas elevadas (180-190°C). Um elemento chave deste processo envolve a manipulação precisa da temperatura de reação, não somente para promover a decomposição do precursor organometálico de Au(III) no meio e gerar íons livres em solução passíveis de redução, mas também para controlar os eventos associados ao processo de formação das estruturas caroço@casca, tais como a dessorção parcial, ativada termicamente, da camada dos agentes estabilizantes (surfactantes) sobre a superfície do caroço magnético, a deposição do ouro sobre a superfície da partícula exposta e a subsequente re-encapsulação da superfície da casca de ouro pelos surfactantes¹⁶, de acordo com o Figura 7. Adicionalmente, através do controle de parâmetros reacionais tais como tempo de reação e concentração do precursor de Au, a espessura da casca pode ser efetivamente controlada em uma grande faixa de tamanho. Este método pode produzir

nanopartículas monodispersas com tamanho do caroço variando entre 5-15 nm e espessura da casca entre 0,5-2,0 nm.

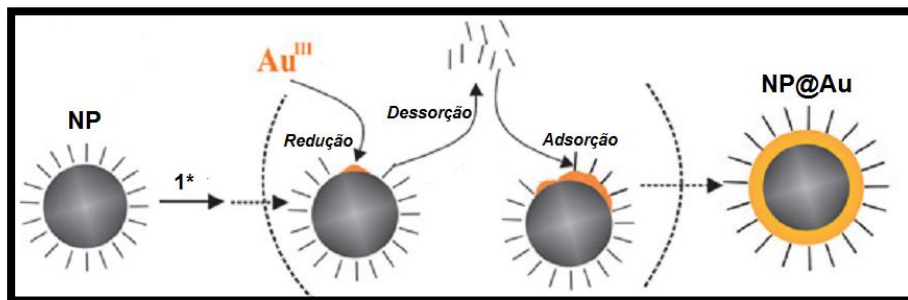


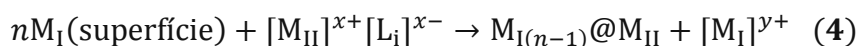
Figura 7 - Processo de formação das nanoestruturas NP@Au na presença de moléculas surfactantes, o qual envolve três etapas: a dessorção dos surfactantes, a deposição de Au e a reencapsulação do surfactante. 1* = precursor de Au(III), agente redutor e surfactantes¹⁶.

Recentemente, Yano e colaboradores⁷⁸ obtiveram êxito na preparação de NP da liga metálica de FePt recobertas por ouro, via método do poliol modificado. Através deste método, os autores atingiram a espessura de 1 nm para a casca de ouro.

(III) Fabricação por reações de deslocamento (reações de transmetalção):

Neste processo, a casca protetora é fabricada através das reações de deslocamentos de átomos da superfície do caroço metálico. Reações de oxirredução ou reações de deslocamentos ocorrem entre o caroço metálico e os íons precursores do material desejado para recobrir as partículas e dependem da diferença de potencial entre os componentes metálicos do caroço e da casca. O método de deslocamento é somente adequado para casos de revestimentos com metais, que devem ser mais nobres que o metal escolhido para formar o caroço na estrutura, e podem ser realizados tanto no meio aquoso como no orgânico, sem a necessidade de adição de agentes redutores no sistema reacional¹⁵.

Quando um complexo metal-ligante, com o metal no estado de oxidação positivo ($M_{II}^{x+}L_i^{x-}$), se aproxima da superfície de um outro metal (M_I), zero-valente, as moléculas de $M_{II}L_i$ podem ser reduzidas através da oxidação sacrificial dos átomos na superfície de M_I para produzir a deposição de M_{II} sobre a superfície de M_I , via um processo de transmetalção redox⁵⁸, como apresentado na equação 4 e Figura 8. Desde que a reação ocorra espontaneamente sob condições redox favoráveis, e seletivamente sobre a superfície do metal onde ocorrerá a deposição de M_{II} , este método tem sido considerado uma rota eficiente para a formação seletiva de estruturas bimetálicas, como as NP caroço/casca.



Com M = metal, L = ligante e x e y = estado de oxidação.

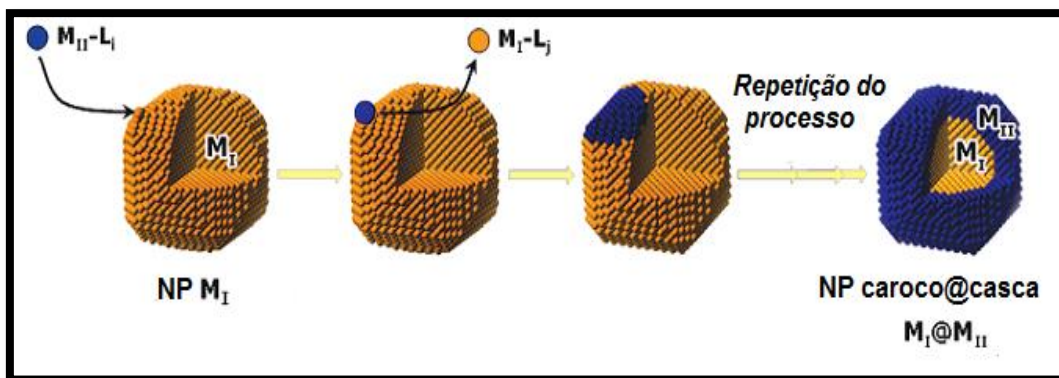


Figura 8 - Formação de NP caroço@casca via um processo de transmetalção redox. Onde $M_{II}-L_i$ é o complexo contendo os íons M_{II} a serem reduzidos; M_I-L_j é o complexo formado com os íons M_I^{y+} oxidados da superfície da partícula M_I e $M_I@M_{II}$ são as NP com estruturas caroço@casca formadas no fim do processo⁵⁸.

A reação de deslocamento tem sido empregada na síntese de partículas caroço/casca Co@Au, formadas pelo refluxo de uma solução orgânica contendo a dispersão coloidal das NP de Co, o precursor de Au^{3+} , $[(C_8H_{17})_4N]^+[AuCl_4]^-$, e o estabilizante trioctilfosfina (TOP)⁵⁸. O mecanismo de reação é a transmetalção redox entre os átomos de Co^0 , na superfície do caroço e os íons de Au^{3+} em solução. Desta forma, a cobertura da partícula de Co é alcançada através do sacrifício da superfície deste metal, no entanto, como as nanopartículas formadas por metais do grupo do Fe são muito reativas e facilmente oxidadas, a cobertura completa da superfície se torna difícil sendo normalmente alcançada somente em condições inertes. Além disso, devido à lixiviação dos átomos na superfície do caroço, o tamanho das nanopartículas após o recobrimento é menor que o caroço.

3.3.4 Funcionalização das Nanocascas de Au

Nanopartículas magnéticas com estruturas caroço@casca possibilitam agregar em um único material múltiplas funcionalidades advindas do caroço magnético e do material constituinte da casca. O material que recobre o caroço não somente fornece proteção para as nanopartículas magnéticas contra degradação, mas também adiciona novas propriedades a estrutura, as quais são intrínsecas desse material¹. Além disso, a casca possibilita funcionalizações adicionais, através da conjugação na superfície de componentes específicos, tais como espécies cataliticamente ativas, corantes orgânicos, agentes terapêuticos, agentes alvos (anticorpos que reconhecem de forma específica as células cancerígenas), dentre outros¹⁷, como ilustra a Figura 9. Desta forma, a obtenção de materiais multifuncionais pode ser alcançada através do desenvolvimento das nanoestruturas caroço@casca.

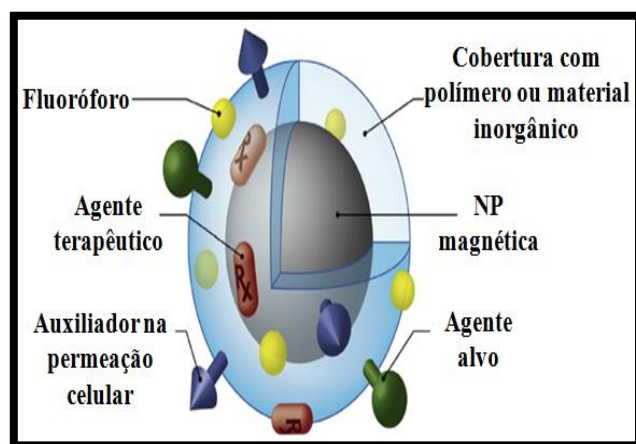


Figura 9 - Nanopartícula magnética com diversos ligantes funcionais: multifuncionalidade em um único material¹⁷.

A combinação das propriedades magnéticas e luminescentes em um único sistema micro- ou nanocompósito tem sido buscada nos últimos anos, devido o grande potencial destes materiais em aplicações biológicas tais como, agentes de contraste de imagens, nanocarreadores em sistemas de liberação de drogas, separação de células e biomarcadores⁸⁵. A conjugação das propriedades magnéticas e luminescentes tem sido alcançada com sucesso através da preparação de dispositivos com arquiteturas do tipo caroço@casca¹⁹. O uso de corantes orgânicos (fluoróforos orgânicos) ou nanocristais quantum dots (QDs), conjugados a nanomateriais magnéticos é uma prática comum, no entanto, ambos compostos fluorescentes possuem limitações inerentes. Os corantes orgânicos são moléculas pequenas que tipicamente sofrem processos de fotodegradação enquanto que, os QDs são quimicamente instáveis e potencialmente tóxicos, e podem mostrar intermitência da fluorescência^{20; 21}. Tais problemas comprometem as aplicações biológicas destes materiais.

Dentro desse contexto, complexos polipiridínicos de Ru(II) e seus derivados se apresentam como interessantes candidatos no desenvolvimento de compósitos magneto-luminescentes devido as suas favoráveis propriedades fotoquímicas e fotofísicas, tais como: forte luminescência na região visível do espectro, tempo de vida moderado do estado excitado, apreciável reatividade do estado excitado nas reações de transferência de energia, alta estabilidade química, fotoquímica e térmica. As propriedades óticas desses complexos estão associadas aos processos de transferência de carga entre os orbitais localizados no metal e nos ligantes piridínicos (*TCML- transições de transferência de carga do metal para o ligante*)⁸⁶.

Os complexos polipiridínicos de Ru(II) são amplamente utilizados em processos fotofísicos incluindo reações de transferência de energia e/ou de elétrons em sistemas supramoleculares e aplicações como sensores biológicos^{87; 88}. Além disso, esses complexos vêm se destacando no uso como sensibilizadores, em dispositivos fotoeletroquímicos para conversão de energia

solar⁸⁹. Para potencializar a eficiência na coleta de luz, uma estratégia de síntese comumente empregada é a adição de novas unidades cromóforas ou de ligantes derivados com cadeia π estendida, que possibilita o aumento do coeficiente de absorção molar e a ampliação da faixa de absorção espectral para região do infravermelho próximo⁹⁰. Os corantes fenotiazinas (tais como, azul de metileno, azul de toluidina, azure A e azure B) são corantes catiônicos comumente empregados como agentes fototerapêuticos e em dispositivos de células solares sensibilizadas por corante, devido as suas propriedades fotofísicas, fotoquímicas, e biológicas⁹¹. Todos esses corantes têm em comum, bandas de absorção intensas na região do visível e infravermelho próximo do espectro eletrônico e apresentam propriedades luminescentes. Silva e colaboradores⁹² propuseram a coordenação dos corantes azul de toluidina e azure B a estrutura de complexos polipiridínicos de Ru(II) do tipo $cis-[Ru(bpy)(dcbH_2)(L)Cl]^+$, visando o desenvolvimento de novos fotosensibilizadores para aplicação em dispositivos conversores de luz solar.

A incorporação de compostos polipiridínicos de Ru (II) em nanomateriais magnéticos vem sendo relatada na literatura e as nanoestruturas formadas apresentam alto rendimento quântico e estabilidade química, mostrando potencial aplicação nos campos de bioanálise, biossensores e em bioimagem^{19; 93; 94}. A ligação direta das moléculas dos complexos de Ru na superfície das nanopartículas magnéticas resulta em supressão da luminescência⁹⁴. De um modo geral, para evitar o problema, as nanopartículas magnéticas são previamente recobertas por uma camada de um material protetor, o qual isola o caroço magnético, evitando o contato direto com as moléculas do complexo e com a vizinhança. Os complexos de Ru podem ser incorporados nas nanoestruturas magnéticas através do método de dopagem de um material poroso (como exemplo a SiO_2) que reveste a superfície das nanopartículas magnéticas ou através da ligação covalente de grupos funcionais, presentes nas estruturas dos complexos, com os átomos do material da casca protetora.

Ma e colaboradores⁹⁵ desenvolveram a síntese de partículas magnéticas de Fe_3O_4 com recobrimento de SiO_2 ($Fe_3O_4@SiO_2$) e, subsequentemente, funcionalizaram as partículas através da dopagem de moléculas do cromóforo tris-bipiridina de rutênio (II), $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dentro de uma segunda camada de SiO_2 sobre a mesma partícula ($Fe_3O_4@SiO_2@SiO_2-Rubpy$) para concentrar o sinal de emissão e melhorar a fotoestabilidade do complexo livre. Segundo os autores, as nanoestruturas apresentaram propriedades de emissão similares as do complexo livre, indicando que a camada de sílica impede a interação entre as moléculas do cromóforo e o caroço magnético Fe_3O_4 .

Li e colaboradores¹⁹, relataram a preparação de um novo nanocompósito magneto-luminescente com estruturas do tipo caroço@casca, sendo o caroço constituído por partículas de Fe₃O₄ recobertas por uma casca de sílica, onde complexos polipiridínicos de Ru (II) luminescentes, [Ru(bpy)₂(phen-Si)]Cl₂, foram covalentemente ligados na superfície da SiO₂, através do acoplamento dos grupos organosilanos do ligante phen-Si com os grupos silanois na superfície da SiO₂ (reações de hidrólise e condensação). Uma segunda camada de sílica foi depositada sobre a partícula, a fim de garantir uma melhor biocompatibilidade do sistema, Figura 10. Os nanocompósitos exibiram emissão intensa e deslocada com relação ao espectro do complexo livre, refletindo sua ligação na partícula. Estes materiais, também chamados de nanopartículas luminomagnéticas, podem ser utilizados como sensores eletroluminescentes na detecção de biomoléculas (como exemplo o DNA).

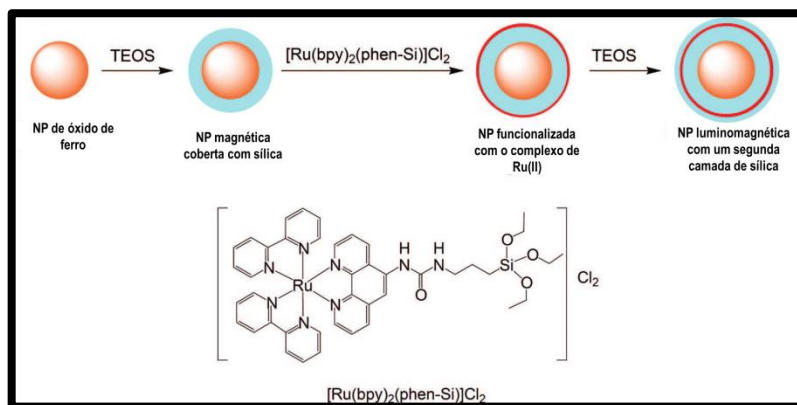


Figura 10 - Nanopartículas luminomagnéticas sintetizadas por Li e colaboradores¹⁹.

A funcionalização de nanopartículas de ouro por moléculas cromóforos têm sido amplamente explorada devido a importância no desenvolvimento de sensores biológicos, dispositivos ótico-eletrônicos e aplicações em bioimagem, na qual estes dispositivos oferecem modalidades distintas de obtenção de imagens. Vários trabalhos se concentram na modificação da superfície do Au com complexos metálicos fotoativos, principalmente os derivados da tris-bipiridina de Ru (II)⁹⁶⁻⁹⁸. Estudos apontam a influência dos plasmons de superfície sobre as propriedades fotofísicas desses corantes interagentes, o que resulta, frequentemente, na supressão da luminescência do complexo. Processos de transferência eletrônica ou de energia são os principais caminhos para desativação dos estados excitados das moléculas ligadas na superfície da partícula. Contudo, os estudos de Pramod e colaboradores⁹⁸, demonstram a retenção da emissão dos cromóforos, observando que a eficiência da supressão depende de vários fatores tais como: tamanho das partículas, habilidade doadora e aceitadora de elétrons do complexo, distância e orientação das moléculas na superfície.

3.3.5 Aplicações das Nanopartículas Magnéticas com Revestimentos de Au

A instabilidade química das nanopartículas metálicas (em especial nanopartículas de ferro, cobalto e níquel) em meios contendo água e oxigênio, limita o campo de aplicações destes materiais, como por exemplo, em aplicações biológicas, onde a dispersão e a estabilidade em soluções aquosas é um dos requisitos para o uso nesse campo. Como foi visto, a proteção introduzida pelo revestimento com metal nobre melhora a performance desses materiais, possibilitando o uso em soluções aquosas e até mesmo em ambientes mais severos, tais como em soluções aquosas e ácidas. Particularmente, para as nanocascas de Au, as propriedades óticas e a biocompatibilidade combinadas às propriedades magnéticas do caroço torna estes materiais componentes ativos para a aplicação no campo da biomedicina, como exemplo em terapia fototérmica e bioimagens^{81; 99-105}. Além disso, esses materiais podem ser empregados simultaneamente na separação de entidades biológicas e detecção através de imunoenaios baseados na atividade SERS do Au⁶². Em adição, a obtenção de catalizadores de Au multifacetados e mais econômicos se torna possível devido à arquitetura dessas estruturas^{81, 106; 107}. Para uma melhor compreensão, alguns exemplos relatados na literatura demonstrando as possíveis aplicações das nanocascas de Au foram citados a seguir:

- Terapia Fototérmica e Bioimagem

Muitos processos biológicos ocorrem na escala nanométrica, por este motivo, a integração com nanomateriais sintéticos vêm se tornando uma área extensiva para pesquisa. Nanoestruturas com propriedades plasmônicas mostram contribuições significativas neste campo de pesquisa por duas razões. Primeiro, a banda de ressonância dos plasmons pode ser sintonizada na região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético onde a absorção pelos tecidos biológicos é mínima, tornando-os materiais interessantes para essa aplicação. Segundo, e mais importante, elas exibem uma propriedade conhecida como efeito fototérmico, que resulta da conversão da luz em calor, quando estes materiais são irradiados com luz no comprimento de onda da banda SPR¹⁰¹. O mecanismo para conversão de energia após excitação da banda SPR, envolve a relaxação de energia dos elétrons, e ocorre em três etapas: (1) espalhamento elétron-elétron; (2) acoplamento fônon-elétron; e (3) interações fônon-fônon.

As nanocascas de Au têm recebido considerável atenção em aplicações terapêuticas e clínicas. Através do controle da razão caroço/casca, é possível desenvolver novas estruturas que possam efetivamente absorver ou espalhar luz. Fortes absorvedores (Partículas com cascas mais finas) podem ser aplicados em terapia fototérmica, enquanto eficientes espalhadores

(Partículas com cascas mais espessas) podem ser utilizados em aplicações de biomagem⁸¹,
Figura 11.

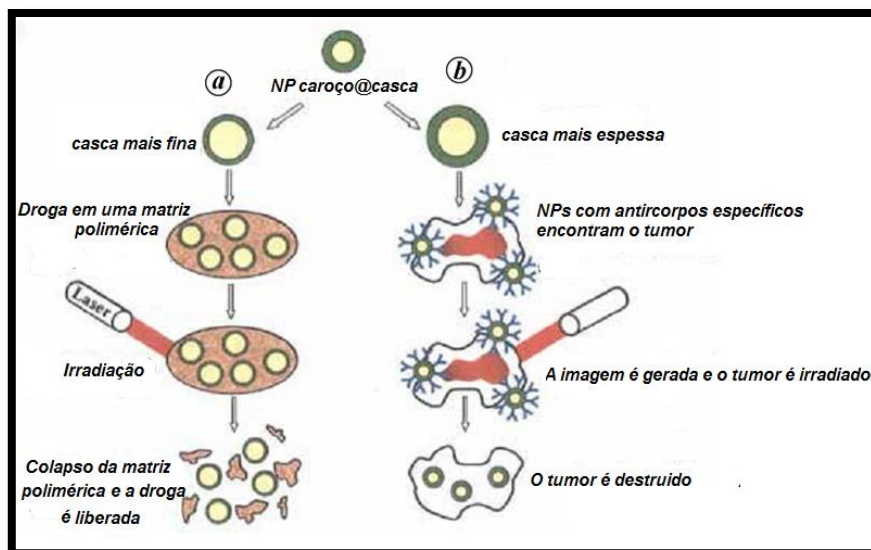


Figura 11 – (a) Aplicação em terapia fototérmica – sistemas de liberação controlada de drogas e (b) Aplicação em bioimagens⁸¹.

A aplicação da terapia fototérmica utilizando partículas carocão@casca foi primeiramente publicada por Halas e colaboradores¹⁰². Os autores demonstraram que nanoestruturas do tipo carocão@casca, onde a casca é formada por Au⁰, são seletivas na destruição de células cancerígenas *in vivo* e *in vitro* quando expostas a uma irradiação de laser com comprimento de onda ressonante em 820 nm. Uma variação na temperatura dos sólidos tumorais em torno de 37 °C foi alcançada rapidamente em poucos minutos de exposição do laser e representou uma energia térmica mais que suficiente para causar a imediata morte das células malignas na área exposta ao laser. A potência requerida para destruir as células doentes é praticamente a metade da potência necessária para matar células saudáveis.

Ao invés do uso da fototerapia para gerar aquecimento local e por consequência destruir células cancerígenas, vários grupos de pesquisa têm integrado esta propriedade, características das nanoestruturas com metal nobre, na aplicação de liberação de drogas ou biomoléculas⁸¹. Partículas magnéticas com nanocascas de Au conjugadas a enzimas e anticorpos podem ser incorporadas em uma matriz polimérica, tais como o N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e acrilamida (AAm). Estes polímeros apresentam uma temperatura de fusão levemente acima da temperatura do corpo humano. Quando esse compósito (NP@Au-Polímero) é iluminado no comprimento de onda ressonante da banda SPR, as nanocascas de Au absorvem a radiação, posteriormente liberam o calor e transferem para o ambiente local. O aumento da temperatura estimula o colapso da estrutura do polímero e promove a liberação da droga, como mostrado na Figura 11-a. Nos sistemas de liberação de drogas baseados em estruturas do tipo

caroço@casca, a droga pode ser encapsulada ou quimissorvida sobre a superfície da nanocasca metálica. A droga interage com a nanocasca via um grupo funcional específico ou por interações eletrostáticas. Quando o compósito entra em contato com o sistema biológico, ele direciona a droga. Nos sistemas de liberação controlada de fármacos, as nanopartículas magnéticas encontram aplicação promissora como carreadores de drogas. As partículas conjugadas com as moléculas do fármaco são conduzidas a um sítio específico através da aplicação de um gradiente de campo magnético externo localizado no alvo específico. Após alcançar o alvo específico, a liberação da droga ocorre através da desintegração do carreador ou da abertura de portões moleculares quimicamente ligados a saída dos mesoporos do carreador. As partículas são mantidas nesta região do corpo até a terapia ser completada e, logo em seguida são removidas pelo organismo^{1; 14}. A liberação da droga pode ser estimulada externamente por luz ou calor (como no caso da terapia fototérmica) ou explorando o ambiente local do alvo, como pH ou a concentração de íons específicos. Carreadores magnéticos em potencial são capazes de liberar uma grande dosagem do fármaco obtendo uma alta concentração local sem acarretar na toxicidade ou em outros efeitos colaterais advindos da alta dosagem da droga em outras regiões do organismo¹⁴. Nanopartículas magnéticas revestidas por Au mostram-se mais eficientes para aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos, porque elas conjugam em um único material as propriedades magnéticas advindas do caroço e as propriedades óticas inerentes da casca, comparativamente a nanoestruturas com cascas de Au convencionais, na qual o caroço é usualmente um material dielétrico como a SiO₂. O magnetismo do caroço garante a especificidade do alvo, enquanto que a propriedade fototérmica do Au, devido à banda plasmon, promove a liberação da droga⁸¹.

Diferentes tipos de técnicas de imagem molecular, tais como imagem ótica (IO), imagem por ressonância magnética (RMI), tomografia computadorizada, imagem por ultrassom, tomografia por emissão de pósitron, e entre outras, são usadas para obtenção de imagem de amostras biológicas *in vivo* e *in vitro*¹⁴. No entanto, as técnicas de ressonância magnética e imagem ótica são as mais bem aceitas porque fazem uso das propriedades magnéticas e luminescentes inerentes desses materiais. Os dois tipos principais de materiais que têm sido usados para obtenção de imagens de sistemas *in vivo* são nanopartículas luminescentes para imagens óticas e nanopartículas magnéticas para imagens por ressonância magnética. Em alguns casos específicos, nanopartículas apresentam as propriedades magnéticas e luminescentes conjugadas em um único material e podem ser utilizadas simultaneamente por ambas as técnicas de imagem.

Geralmente, as partículas *quantum dots* (QDs) dopadas ou não com moléculas de corantes orgânicos fluorescentes são utilizadas na obtenção de imagens óticas¹⁴. Os QDs são fotoquimicamente e metabolicamente estáveis e apresentam um espectro de emissão simétrico e sintonizável. Esses materiais apresentam, contudo, como desvantagens, uma tendência à foto-oxidação, toxicidade e baixa solubilidade em água. Essas limitações, no entanto, podem ser minimizadas pelo revestimento dos QDs com materiais adequados, através da formação de estruturas do tipo caroço@casca, as quais permitem a utilização dos QDs para obtenção de imagens óticas *in vivo*. Em adição, os íons lantanídeos também apresentam propriedades fluorescentes e fotoluminescentes. Assim, partículas dopadas com íons lantanídeos ou funcionalizadas com os compostos de coordenação desses íons, quando revestidas com coberturas biocompatíveis podem ser empregadas em aplicações de bioimagem e biodeteção em sistemas vivos^{14; 99}.

Nanopartículas magnéticas tais como os óxidos de ferro, Fe, Ni e Co metálico ou ligas de FeCo e FePt quando recobertas com um material biocompatível (como exemplo Au, SiO₂ e Carbono) podem ser utilizadas como agentes de contraste em ressonância por imagem em aplicações de sistemas *in vivo*¹⁴. Essas partículas apresentam melhores tempos de relaxação spin-retículo, após entrar na célula, e por isso originam melhores contrastes nas imagens. Seo e colaboradores sintetizaram nanocristais de FeCo revestidos com carbono grafite com estruturas do tipo caroço@casca, pelo método de deposição de vapor químico²⁷. Os nanocristais foram funcionalizados com moléculas de polifosfolipídeo polietilenoglicol (PL-PEG) e aplicados em testes de ressonância magnética por imagem *in vivo*, Figura 12. Nos experimentos preliminares, as NP foram injetadas na circulação sanguínea de um coelho e os resultados mostraram uma intensificação no contraste positivo comparativamente aos agentes comerciais disponíveis, que se deve ao maior tempo de relaxação dos nanocristais obtido para uma dose de metal de apenas 10% da concentração da dose tipicamente utilizada com os agentes convencionais de gadolínio. Em adição, os nanocristais exibiram um tempo de longa duração na circulação sanguínea, comparativamente a esses agentes de gadolínio. Esses resultados demonstram o potencial uso dos nanocristais de FeCo/Grafite/PL-PEG como agentes de contraste capazes de intensificar o contraste positivo *in vivo* em baixas dosagens, o que tem sido difícil de alcançar com as partículas de óxido de ferro devido a baixa magnetização de saturação desses materiais.

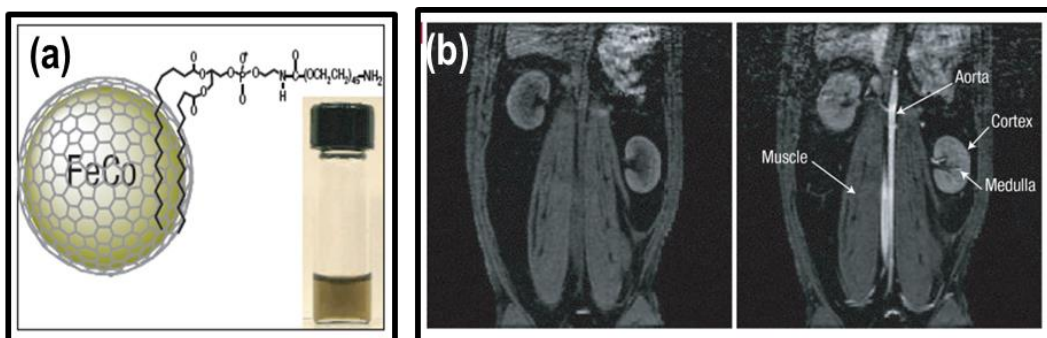


Figura 12 – (a) Nanocristais de FeCo/Grafite/PL-PEG como agentes de contraste; **(b)** Imagens de ressonância magnética obtidas antes e após 30 minutos da injeção inicial de uma dispersão dos nanocristais de 4 nm de FeCo/Grafite/PL-PEG (dose metal de aproximadamente $9,6 \mu\text{mol/Kg}$ para um coelho de 5 Kg). O poço de sangue na aorta é significativamente mais iluminado (contraste positivo) no RMI após injeção. O aumento na medula e no córtex devido ao alto volume de sangue no rim e se observa pouco sinal no músculo²⁷.

Nanopartículas constituídas por metais nobres em sua composição tais como Ag e Au, tem atraído grande atenção em torno da potencial aplicação destes materiais em imagem por tomografia computadorizada (TC), devido à biocompatibilidade e alta densidade eletrônica. A densidade do ouro ($19,32 \text{ g/cm}^3$) é muito maior que a densidade do agente de contraste de TC comercial (iodo - $4,9 \text{ g/cm}^3$)¹⁰³. Portanto, ouro em nanoescala pode servir como um excelente agente de contraste para obtenção de imagens por TC. Neste sentido, a combinação das nanopartículas magnéticas com metais nobres em um único material, como no caso das partículas $\text{MnFe}_2\text{O}_4@$ sílica@Au com estruturas do tipo caroço@casca, apresenta-se como um poderoso artifício na construção de novos agentes de contrastes bimodais, para ambas aplicações na obtenção de imagens por RMI e TC *in vivo*¹⁰⁴. Corantes orgânicos fluorescentes (tipicamente, isotiocianato de fluoresceína – FITC e corantes cianinas - Dil e cy5.5) podem também ser incorporados em nanoestruturas magnéticas para combinação de ambas modalidades, imagens por RMI e óticas¹⁰⁵. Nas aplicações de bioimagens, nanocascas de Au podem ser modificadas com anticorpos específicos para tecidos doentes ou tumores. Quando esses materiais são inseridos no organismo, eles se ligam as células doentes possibilitando a obtenção das imagens, como mostra a Figura 11-b. Uma vez que o tumor tenha sido localizado ele pode ser irradiado no comprimento de onda ressonante do Au, o que ocasionará no aquecimento local e, conseqüentemente, na destruição do tumor (terapia fototérmica).

Hipertermia magnética é um método que já está em uso na área de oncologia para tratamento de regiões cancerígenas e é baseada na necrose das células doentes após a elevação da temperatura na região na faixa de $42\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{1; 71}. O objetivo da hipertermia é localizar o tratamento e minimizar tão pouco quanto possível a morte de tecidos saudáveis. As células malignas são muito mais susceptíveis ao aquecimento e assim quando este é efetivamente controlado, a hipertermia pode ser uma opção de tratamento viável para o câncer.

O principal atributo do tratamento é a seletividade celular. Os tumores malignos apresentam baixo fluxo sanguíneo e por isso mostram-se mais ácidos devido à falta de oxigênio. Como resultado, as células cancerígenas apresentam maior sensibilidade ao calor. Assim, a temperatura se elevará mais rapidamente na região contendo os tecidos doentes, com baixo fluxo sanguíneo. Na hipertermia magnética, as partículas agem como fontes de aquecimento, quando o paciente é exposto a um campo magnético alternado. A perda de energia por relaxação dos spins é proporcional ao quadrado do momento magnético, Desta forma quanto maior for o momento magnético das partículas maior será a eficiência térmica produzida. Neste sentido, partículas com alto momento magnético (como o caso dos metais Fe, Ni e Co e as ligas FeCo e FePt) apresentam características físicas adequadas para o aumento da eficiência térmica. Partículas magnéticas combinadas a um revestimento de um material biocompatível, que fornece proteção ao caroço magnético contra possíveis oxidações com o meio, é um forte candidato para aplicações no tratamento de hipertermia magnética.

Nanoestruturas do tipo FeCo@Au com alto momento magnético e dimensão em torno de 6 nm, foram preparadas utilizando o método de condensação a vapor químico e o uso em hipertermia magnética foi estudado⁷¹. As partículas foram aquecidas com sucesso quando expostas a um campo magnético externo alternado, apresentando alta eficiência no aquecimento comparativamente as partículas de magnetita (mais amplamente usada), mostrando potencial uso para aplicação em hipertermia magnética. Até o momento, não foi relatado na literatura, a preparação de nanopartículas FeCo@Au através de métodos químicos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e Materiais

Todos os reagentes químicos e solventes orgânicos utilizados na preparação e caracterização das nanopartículas foram de grau analítico (P.A) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. A Tabela 1 apresenta a descrição dos reagentes e solventes orgânicos empregados em todos os experimentos, enquanto que a Figura 13 mostra a estrutura química das substâncias utilizadas na síntese das nanopartículas.

Os gases nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) de procedência White Martins (grau analítico 5.0 – 99,999% de pureza) foram utilizados, sem nenhuma purificação prévia, nas sínteses das nanopartículas onde foi necessário manter um ambiente livre de oxigênio e altamente redutor.

Tabela 1 - Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Acetilacetato de ferro (III)	[Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	Aldrich (99%)
Acetilacetato de cobalto (II)	[Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	Aldrich (97%)
Acetato de ouro (III)	[Au(O ₂ CCH ₃) ₃]	Alfa Aesar (99,9%)
1,2-Hexadecanodiol	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CHOHCH ₂ OH	Aldrich (90%)
1,2-Dodecanodiol	CH ₃ (CH ₂) ₉ CHOHCH ₂ OH	Aldrich (90%)
ácido cis-9-octadecenóico (ácido oleico)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COH	Aldrich (90%)
cis-9-octadecenilamina (oleilamina)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₂ NH ₂	Aldrich (70%)
Tri-n-octilfosfina	C ₂₄ H ₅₁ P	Alfa Aesar (90%)
Poli(vinilpirrolidona) (PM = 10.000 g/mol)	(C ₆ H ₉ NO) _n	Aldrich (90%)
Poli(vinilpirrolidona) (PM = 40.000 g/mol)	(C ₆ H ₉ NO) _n	Aldrich (90%)
Dibenzil éter	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O	Fluka (99%)
Difenil éter	(C ₆ H ₅) ₂ O	Aldrich (98%)
Diocil éter	[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₂ O	Fluka (97%)
Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Synth (98,5%)
Metanol	CH ₃ OH	Synth (99,5%)
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Synth (99,5%)

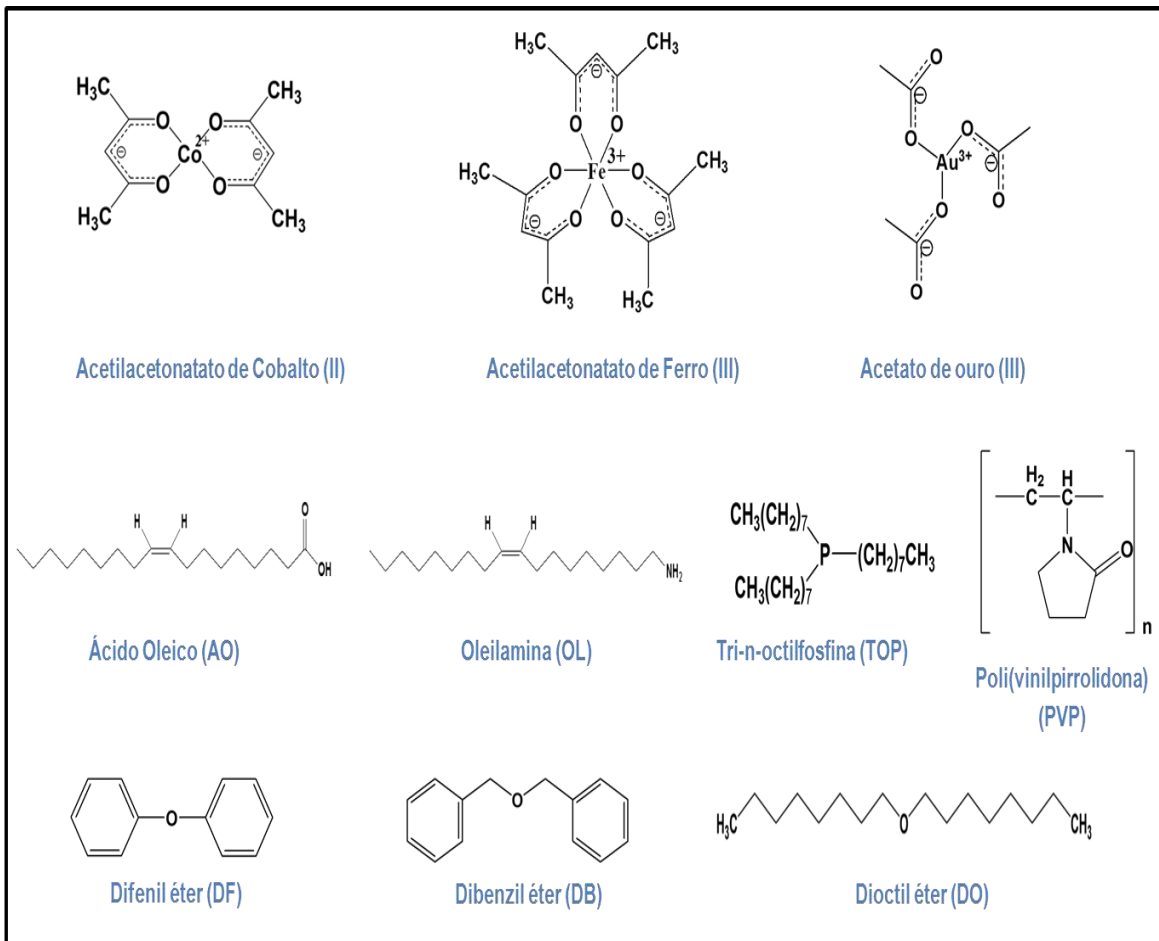
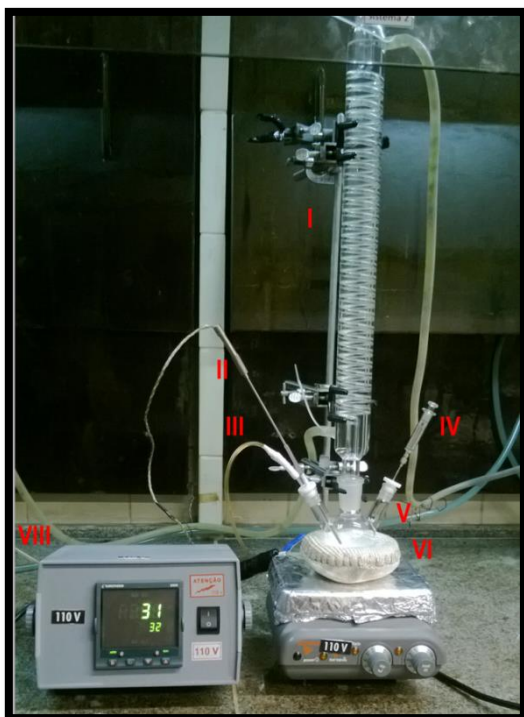


Figura 13 – Estrutura química dos reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese das nanopartículas.

4.2 Procedimento Experimental

Todas as sínteses das nanopartículas desenvolvidas neste trabalho foram realizadas utilizando um sistema de refluxo composto por um balão de fundo redondo com três bocas e um condensador de refluxo do tipo Graham acoplado a um banho termostatizado. O aumento da temperatura do sistema foi realizado através do uso de uma manta de aquecimento ligada a um controlador de temperatura (*modelo Eurotherm 2404*) com um sensor de medição de temperatura (*termopar tipo K*) imerso no meio reacional. No sistema de refluxo foram integrados ao balão dois tubos injetores para adição dos gases e dos agentes de superfície. As linhas dos gases N_2 e H_2 foram acopladas a um sistema de controle de fluxo, o qual possibilitou a obtenção de mistura dos gases em qualquer proporção com fluxo controlado ou a utilização individual de qualquer um dos gases mencionados. A homogeneização do meio reacional foi realizada por meio de agitação magnética. A fotografia do aparato experimental utilizado é apresentada na Figura 14.



- I- Condensador de refluxo do tipo Graham;
- II- Termopar tipo K;
- III- Tubo para injeção de gases;
- IV- Seringa para injeção dos agentes de superfície;
- V- Balão de fundo redondo com três bocas;
- VI- Manta de aquecimento;
- VII- Agitador magnético;
- VIII- Controlador de temperatura.

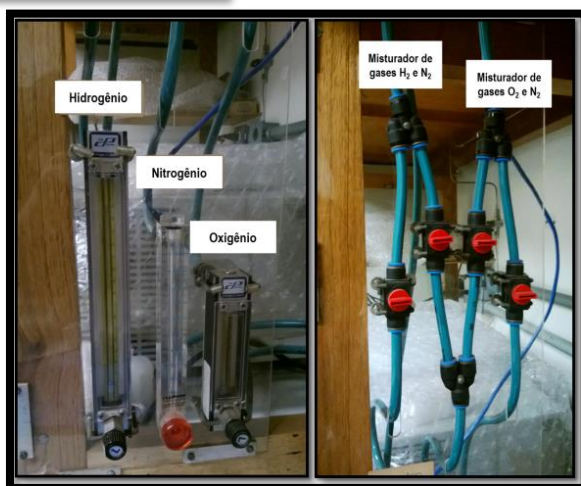


Figura 14 – Fotografia do aparato experimental utilizado na síntese das nanopartículas.

4.2.1 Síntese de Nanopartículas da Liga FeCo

As NP da liga FeCo foram sintetizadas pelo método do poli-ol modificado baseado na redução de precursores metálicos⁴⁷⁻⁵³. Neste trabalho, o poli-ol empregado para redução dos íons metálicos foi o 1,2-hexadecanodiol. Os surfactantes, ácido oléico e oleilamina, foram utilizados como agentes estabilizantes para manter a monodispersão das partículas e possibilitar a dispersão do material em solventes compatíveis com as características dos estabilizantes. Assim, a preparação das NP de FeCo foi realizada como segue descrição:

Em um balão de fundo redondo com três bocas foram adicionados os precursores metálicos [Fe(acac)₃] (0,75 mmol) e [Co(acac)₂] (0,5 mmol), o redutor 1,2-hexadecanodiol (1,5 mmol) e o solvente dioctil éter (25 mL). conforme apresentado na Tabela 2. A mistura reacional foi desaerada com gás N₂ por 30 minutos à temperatura ambiente, sob agitação magnética, em

seguida, fluxo de gás H_2 foi borbulhado no sistema por 60 minutos. O sistema foi aquecido até $100^\circ C$ e mantido nesta temperatura por 10 minutos, neste intervalo, foram adicionados ao sistema via seringa, ácido oléico (5 mmol) e oleilamina (5 mmol). Após esse período, a temperatura do sistema foi novamente aumentada para temperatura de refluxo do solvente ($286^\circ C$), o qual permaneceu durante 120 minutos. Passado esse tempo, a fonte de calor foi removida e o sistema resfriado para temperatura ambiente. As partículas foram separadas da dispersão pela adição de 40 mL de etanol absoluto e isoladas do meio por centrifugação. O produto foi lavado três vezes com uma solução 80% de etanol em hexano. Após o processo de lavagem, as partículas foram redispersadas em hexano e armazenadas em dessecador para posterior caracterização. Por este método, NP de FeCo com porcentagens atômicas de 60:40, 50:50 e 40:60 de Fe:Co foram obtidas variando-se a razão molar dos precursores $[Fe(acac)_3]$ e $Co(acac)_2$. Para evitar a oxidação das partículas durante os procedimentos de precipitação e lavagem do produto, todos os solventes empregados nessas etapas foram previamente desaerados sob fluxo de gás N_2 por cerca de 30 minutos antes do uso. A Figura 15 apresenta um esquema representativo da metodologia de síntese utilizada e a Figura 16 uma representação da reação de formação das nanopartículas de FeCo através do método do políol modificado.

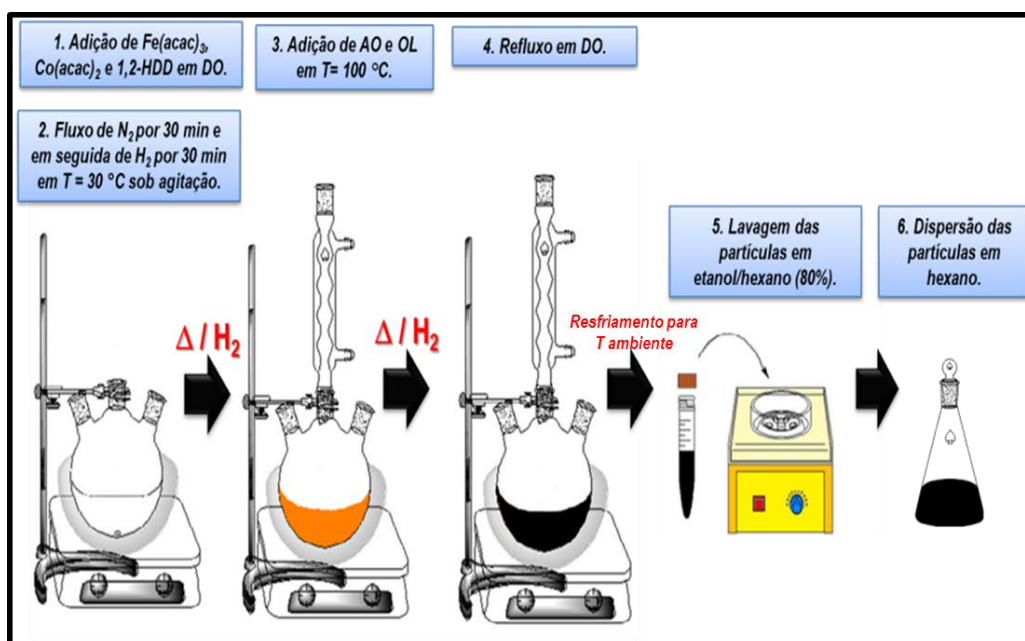


Figura 15 – Representação esquemática da metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas da liga FeCo.

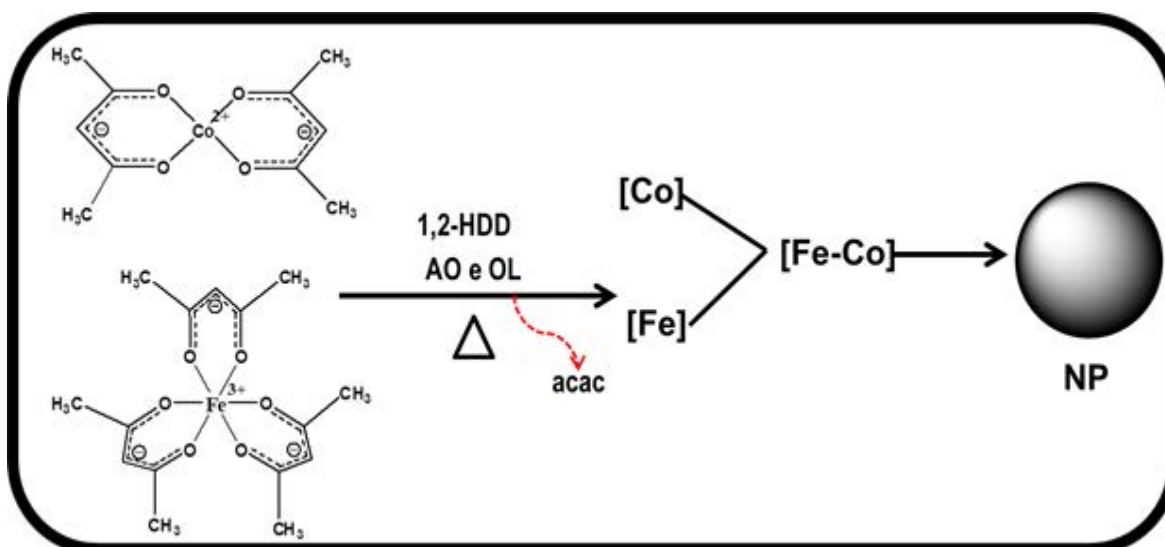


Figura 16 – Representação esquemática da formação das nanopartículas da liga FeCo através do método do poliol modificado⁵³

Utilizando a mesma metodologia de preparação das NP FeCo, os parâmetros de síntese, atmosfera, temperatura e tempo de reação, presença do poliol, agentes estabilizantes e a razão molar Fe:Co foram modificados no procedimento experimental com o objetivo de se avaliar o efeito dessas mudanças sobre as características finais do produto, como tamanho, forma e composição das partículas, conforme segue a descrição abaixo:

4.2.1.1 Tipo de atmosfera

Para avaliar o efeito da atmosfera sobre o processo de formação das NP da liga FeCo foram realizadas sínteses sob atmosferas de N₂, H₂ e mistura desses gases na proporção de 20:80 para o H₂ em relação ao N₂.

4.2.1.2 Efeito da temperatura de reação

Para avaliar o efeito da temperatura sobre o processo de formação das NP da liga FeCo, dois solventes orgânicos com pontos de ebulição distintos foram utilizados: o difenil éter (temperatura de ebulição igual a 256°C) e o dioctil éter (temperatura de ebulição igual a 286°C). Assim, as sínteses realizadas com o solvente difenil éter foram mantidas sob refluxo a temperatura de 256°C, enquanto que as sínteses realizadas com o solvente dioctil éter foram refluxadas a temperatura de 286°C.

4.2.1.3 Efeito do tempo de reação

Para otimizar o tamanho das NP de FeCo na faixa buscada entre 2 - 20 nm, foi investigada a influência do tempo de reação sobre o processo de formação destas partículas. Os tempos de síntese adotados foram 30, 45, 60, 120 e 180 minutos. Esta etapa foi realizada utilizando dois solventes orgânicos distintos com pontos de ebulição próximos, o dioctil éter

(temperatura de ebulição igual a 286°C) e o dibenzil éter (temperatura de ebulição igual a 298°C). Todas as sínteses, nesta etapa, foram realizadas sob atmosfera redutora de H₂.

4.2.1.4 Mudança dos agentes estabilizantes

Além dos surfactantes, ácido oleico e oleilamina, foram também testados como agentes estabilizantes: o ligante tri-n-octilfosfina e o polímero poli(vinilpirrolidona) com dois pesos moleculares distintos (PM = 10.000 g/mol e PM = 40.000 g/mol).

4.2.1.5 Efeito do poliol

Para confirmar o papel do poliol no processo de formação das partículas, a síntese das NP FeCo foi também realizada sem a presença do poliol e com excesso deste na reação.

4.2.1.6 Efeito da razão molar entre os metais Fe e Co.

Como foi visto, ligas de FeCo com estrutura cúbica de corpo centrado mostram-se estáveis quando a composição atômica está dentro da faixa de 29-70 % at. de Co, não havendo, portanto, segregação das fases metálicas²⁵. Wei e colaboradores³⁶ observaram a dependência da forma e do tamanho com a composição da partícula, enquanto, o trabalho publicado por Chaubey e colaboradores⁵¹ relata que a estabilidade química das partículas é função do teor de ferro na liga. Esses trabalhos destacam, portanto, a relevância do estudo da composição da partícula. A composição atômica das partículas, neste trabalho, foi controlada variando-se a razão molar entre os precursores metálicos [Fe(acac)₃] e [Co(acac)₂], de acordo com a literatura⁵¹. Desta forma, a razão molar inicial do precursor do Fe em relação ao precursor do Co foi variada em 1,5:1, 1:1 e 1:1,5, sendo possível a obtenção de partículas com proporções em porcentagens atômicas de 60:40, 50:50 e 40:60, respectivamente.

As amostras obtidas e os detalhes experimentais estão apresentados na Tabela 2. A nomenclatura de cada amostra indica as condições experimentais na qual a síntese foi realizada. A nomenclatura é descrita na seguinte ordem: proporção atômica – solvente – atmosfera – temperatura – tempo de reação – agentes estabilizantes – Por exemplo: a amostra **Fe60Co40-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL** foi sintetizada em uma proporção atômica de 60:40 de Fe em relação ao Co, com solvente dibenzil éter (DB), sob atmosfera de hidrogênio (H₂), em uma temperatura de refluxo de 298°C e tempo de reação de 120 minutos (120') na presença dos surfactantes ácido oleico (AO) e oleilamina (OL).

Tabela 2 - Condições experimentais para a obtenção das nanopartículas de FeCo através do método do polioli modificado.

Amostra	Razão Fe:Co	Solvente	Gás	Temperatura (°C)	Razão Redutor:Metal	Agentes Estabilizantes			Tempo (min)
						Razão AO:OL:Metal	Razão AO:TOP:Metal	Razão PVP:Metal	
Fe60Co40-DF-N ₂ -256°C-120'-AO:OL	60:40	difenil éter	N ₂	256	1,5:1	1:1:1	-	-	120
Fe60Co40-DF-H ₂ N ₂ -256°C-120'-AO:OL	60:40	difenil éter	H ₂ /N ₂	256	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe60Co40-DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL	60:40	diocetil éter	N ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	60:40	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe50Co50-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	50:50	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe40Co60-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	40:60	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-60'-AO:OL	60:40	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	60
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-30'-AO:OL	60:40	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	4:4:1	-	-	30
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-30'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	30
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-45'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	45
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-60'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	60
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	120
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	180
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-300'-AO:OL	60:40	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	300
Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	50:50	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	180
Fe40Co60-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	40:60	dibenzil éter	H ₂	298	1,5:1	4:4:1	-	-	180
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10	60:40	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	-	-	0,04:1	120
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-40	60:40	diocetil éter	H ₂	286	1,5:1	-	-	0,04:1	120

Amostra	Razão Fe:Co	Solvente	Gás	Temperatura (°C)	Razão Redutor:Metal	Agentes Estabilizantes			Tempo (min)
						Razão AO:OL:Metal	Razão AO:TOP:Metal	Razão PVP:Metal	
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-TOP	60:40	diocil éter	H ₂	286	1,5:1	-	4:4:1	-	120
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL-SR	60:40	diocil éter	H ₂	286	sem redutor	4:4:1	-	-	120
Fe60Co40-DO-N ₂ -286°C-120'-AO:OL-ER	60:40	diocil éter	N ₂	286	7,5:1	4:4:1	-	-	120

Onde DF: difenil éter; DO: diocil éter; DB: dibenzil éter; AO: ácido oleico; OL: oleilamina; TOP: Tri-n-octilfosfina; PVP-10: Poli(vinilpirrolidona) (PM = 10.000 g/mol); PVP-40: Poli(vinilpirrolidona) (PM = 40.000 g/mol); SR: sem redutor; ER: excesso de redutor.

4.2.2 Síntese de Nanopartículas de FeCo@Au

O método proposto para síntese das partículas FeCo@Au, com estruturas do tipo caroço@casca, baseia-se no *método de crescimento mediado via sementes*, no qual as NP de FeCo, previamente formadas, são introduzidas no meio reacional como núcleos pré-formados ou sementes para o subsequente crescimento da casca de Au sobre a superfície dessas partículas. Neste método, a casca de Au é formada através da decomposição redutora de um precursor metálico de Au (III) (acetato de ouro $[Au(O_2CCH_3)_3]$) por um diol (1,2-dodecanodiol) em altas temperaturas na presença de surfactantes¹⁶. Através deste processo é possível obter sistemas com boa monodispersividade e alta cristalinidade. As NP de FeCo, previamente preparadas conforme a seção 4.2.1, foram dispersas em 15 mL de hexano. Um total de 5 mL da dispersão das NP foi separado para o recobrimento das partículas com ouro. A descrição do procedimento experimental segue logo abaixo:

Em um balão de fundo redondo de três bocas foram adicionados 5 mL da dispersão das partículas FeCo (0,417 mmol) em hexano, $[Au(O_2CCH_3)_3]$ (0,0834 mmol), 1,2-dodecanodiol (0,690 mmol), ácido oleico (6 mmol), oleilamina (6 mmol) e o solvente dibenzil éter (15 mL). A mistura reacional foi desaerada por 30 minutos a temperatura ambiente, sob fluxo de N_2 e agitação magnética. A mistura foi aquecida até 100°C e mantida nesta temperatura por 10 minutos para evaporar todo o hexano adicionado. Após esse período, a temperatura do sistema foi novamente aumentada para 190°C. O sistema foi mantido nesta temperatura durante 15 horas. Passado esse tempo, a fonte de calor foi removida e o sistema resfriado para temperatura ambiente. As partículas foram separadas da dispersão pela adição de 40 mL de etanol absoluto e isoladas do meio por centrifugação. O produto foi lavado três vezes com uma solução de 80% de etanol em hexano. Após o processo de lavagem, as partículas foram redispersadas em hexano e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

Neste método, a concentração molar do precursor de Au(III) na síntese foi variada com o objetivo de se obter a condição de recobrimento homogêneo da superfície da partícula de FeCo pelo Au e evitar o aparecimento de partículas sem revestimento, bem como a formação de partículas de Au puras nucleadas separadamente. As razões molares estudadas entre as partículas de FeCo e o precursor de Au (III) foram 5:1, 3:1, 2:1 e 1:1 (FeCo: Au). As quantidades molares de FeCo e Au^{3+} utilizadas no procedimento descrito acima correspondem a razão 5:1. Para a obtenção das demais amostras, a quantidade de FeCo foi mantida fixa, enquanto a concentração de Au^{3+} foi aumentada no meio reacional conforme a razão molar previamente definida. Nas Figuras 17 e 18 são apresentados, respectivamente, um esquema representativo da metodologia de síntese adotada e da reação de recobrimento das nanopartículas de FeCo.

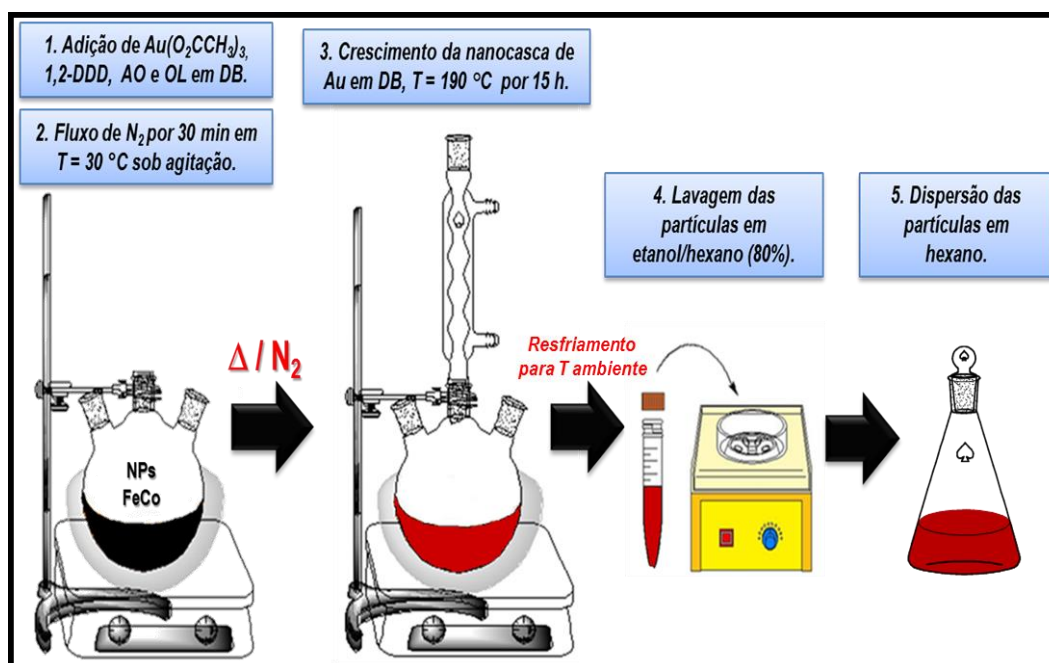


Figura 17 – Representação esquemática da metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas FeCo@Au.

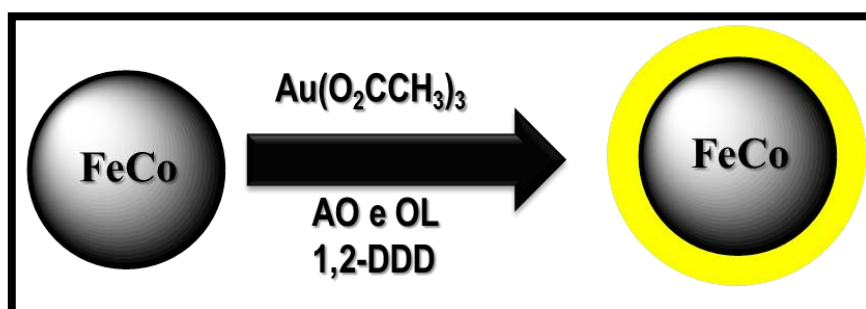


Figura 18 – Representação esquemática da reação de recobrimento das nanopartículas magnéticas FeCo.

As amostras obtidas e os detalhes experimentais estão apresentados na Tabela 3. A amostra de FeCo utilizada como caroço na etapa de recobrimento com ouro foi Fe50Co50-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL. A escolha da amostra foi aleatória. Para facilitar a redação bem como a compreensão do texto, o nome da amostra foi substituído por FeCo. Assim a nomenclatura da amostra é compreendida da seguinte forma: **FeCo@Au-5:1** – significa que as NP da amostra Fe50Co50-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL foram recobertas com ouro utilizando uma razão molar na síntese de 5:1 entre o FeCo e o Au.

Tabela 3 - Condições experimentais para a obtenção das nanopartículas de FeCo@Au através do método do poliol.

Amostra	Razão FeCo: Au	Solvente	Gás	T (°C)	Razão Redutor: Metal	Razão AO: OL: Metal	Tempo (h)
FeCo@Au-5:1	5:1	dibenzil éter	N ₂	190	5:1	1:1:1	15
FeCo@Au-3:1	3:1	dibenzil éter	N ₂	190	5:1	1:1:1	15
FeCo@Au-2:1	2:1	dibenzil éter	N ₂	190	5:1	1:1:1	15
FeCo@Au-1:1	1:1	dibenzil éter	N ₂	190	5:1	1:1:1	15

4.2.3 Síntese de Nanopartículas de Au

Para análise comparativa dos dados obtidos neste trabalho, NP de Au foram também preparadas seguindo a mesma metodologia empregada na síntese da partículas FeCo@Au, como segue descrição abaixo:

Em um balão de fundo redondo de três bocas foram adicionados [Au(O₂CCH₃)₃] (0,130 mmol), 1,2-dodecanodiol (0,690 mmol), ácido oleico (6 mmol), oleilamina (6 mmol) e o solvente dibenzil éter (15 mL). A mistura reacional foi desaerada por 20 minutos a temperatura ambiente, sob fluxo de N₂ e agitação magnética. A mistura foi aquecida até 100°C e mantida nesta temperatura por 10 minutos para evaporar todo o hexano adicionado. Após esse período, a temperatura do sistema foi novamente aumentada para 190°C. O sistema foi mantido nesta temperatura durante 15 horas. Passado esse tempo, a fonte de calor foi removida e o sistema resfriado para temperatura ambiente. As partículas foram separadas da dispersão pela adição de 40 mL de etanol absoluto e isoladas do meio por centrifugação. O produto foi lavado três vezes com uma solução de 80% de etanol em hexano. Após o processo de lavagem, as partículas foram redispersas em hexano e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

4.2.4 Imobilização dos Complexos *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(AB)Cl]Cl₂ e *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(TBO)Cl]Cl₂ sobre a Superfície das Nanopartículas de FeCo@Au

A síntese dos complexos luminescentes *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(AB)Cl]Cl₂ (Ru-AB) e *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)(TBO)Cl]Cl₂ (Ru-TBO), onde bpy = 2,2'-bipiridina, dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, AB = azure B e TBO = azul de toluidina (*Toluidine Blue O*), constitui parte do trabalho de pesquisa de doutorado da aluna Maria do Socorro de Paula e Silva sob a orientação da Prof^a. Idalina Maria Moreira de Carvalho do grupo de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará (UFC)⁹². Os complexos foram preparados a partir da mistura reacional do complexo precursor *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)Cl₂] com os respectivos corantes orgânicos azure B e azul de toluidina, sob condição de refluxo em dimetilformamida (DMF), por um tempo de síntese de 24 h. As estruturas químicas dos corantes e dos complexos sintetizados são apresentadas na Figura 19.

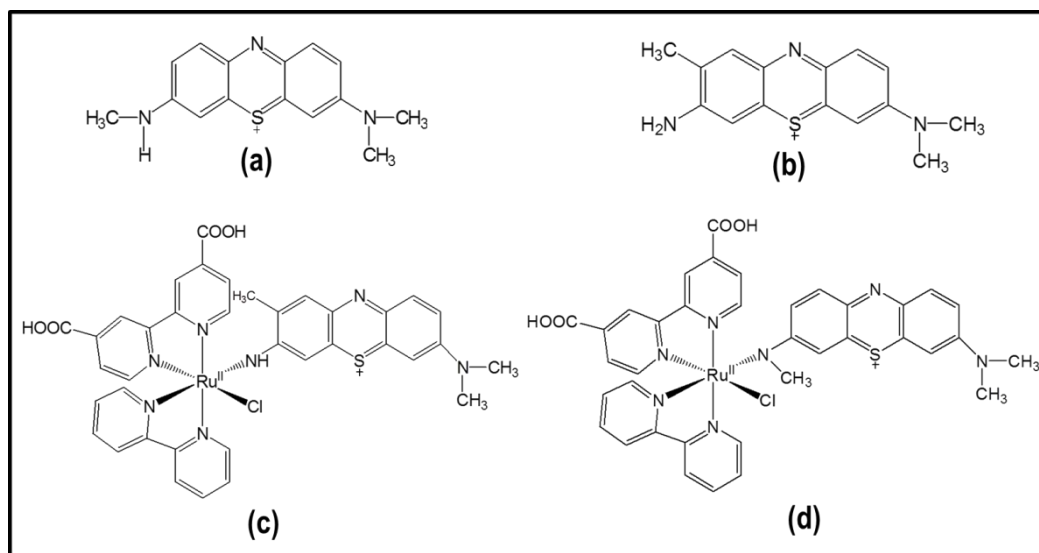


Figura 19 – Estrutura química dos corantes (a) AB e (b) TBO e dos complexos (c) Ru-AB e (d) Ru-TBO⁹².

A funcionalização da superfície das nanopartículas FeCo@Au com os compostos luminescentes Ru-AB e Ru-TBO foi realizada via o processo de reação de troca de ligantes na superfície, pelo qual nanopartículas magnéticas originalmente dispersas em meio orgânico podem ser transferidas para um meio aquoso¹⁰⁵. Este método tem sido empregado na modificação de superfície de nanopartículas magnéticas estabilizadas com ligantes hidrofóbicos tais como, os surfactantes ácido oleico e oleilamina^{108; 109}. A modificação ocorre por uma substituição direta do ligante (surfactante) original por um novo ligante funcional. De um modo geral, a molécula incorporada apresenta um grupo funcional hábil para ligação covalente com os átomos dos metais na superfície e um segundo grupo funcional capaz de promover a dispersão no meio polar e possibilitar uma funcionalização adicional, através da conjugação com moléculas biológicas ou outros ligantes específicos. Por exemplo, nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 ($M = Fe, Co$ e Mn) preparadas com ácido oleico tiveram suas superfícies modificadas por ligantes pequenos tais como: ácido dimercaptosuccínico (DMSA) e ácido 11- mercaptodecanóico (MUA), os quais possuem grupos ácidos carboxílicos em suas estruturas capazes de deslocar as moléculas de ácido oleico da superfície da nanopartícula. Além disso, os outros grupos funcionais presentes na estrutura ($-SH$, $-COOH$ livres) garantem a hidrofiliabilidade e a conjugação com diferentes biomoléculas¹⁰⁹. O método tem sido aplicado na funcionalização de nanopartículas de Au com moléculas orgânicas derivadas de tióis¹⁰⁵. Complexos polipiridínicos de Ru (II) com derivados de tióis coordenados foram adsorvidos sobre a partícula de Au, através de reação de troca de ligante⁹⁶⁻⁹⁸. A metodologia utilizada para a imobilização dos complexos Ru-AB e Ru-TBO sobre as partículas de FeCo@Au foi realizada conforme descrito na literatura¹⁰⁹ com modificações, como segue abaixo:

Um volume de 20 mL de uma solução do complexo em metanol ($[Ru-AB] = 1,1 \times 10^{-3}$ mol/L; $[Ru-TBO] = 0,8 \times 10^{-3}$ mol/L) foi adicionada ao erlenmeyer contendo 10 mL da dispersão das partículas de FeCo@Au (amostra utilizada: Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1) em hexano ($4,2 \times 10^{-3}$ mol/L), sob agitação e fluxo de gás N₂. O erlenmeyer foi selado e colocado em uma câmara incubadora, com agitação do tipo orbital, com velocidade de 170 rotações por minuto a 35°C durante um intervalo de 24 horas. O composto resultante foi separado da dispersão pela adição de etanol absoluto e isolado do meio por centrifugação. O precipitado foi primeiramente lavado e centrifugado com hexano para remover partículas remanescentes de FeCo@Au ligadas com surfactantes. Em seguida, o precipitado isolado foi lavado e centrifugado três vezes com metanol para remover o excesso do complexo de rutênio. Após o processo de lavagem, as partículas foram redispersas em metanol e armazenadas em dessecador para posterior caracterização. Um esquema apresentando a reação de adsorção dos complexos de Ru(II) sobre as nanopartículas FeCo@Au encontra-se ilustrado na Figura 20. Na Tabela 4 são apresentadas as amostras obtidas e os detalhes experimentais.

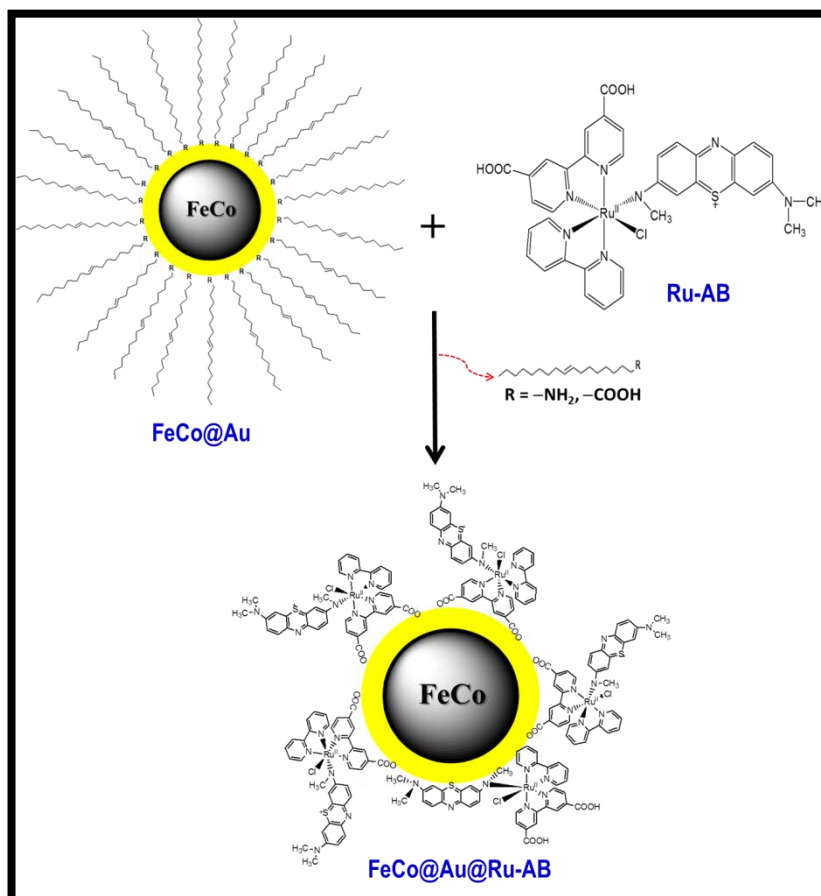


Figura 20 – Representação esquemática da reação de adsorção dos complexos de Ru(II) sobre as nanopartículas magnéticas FeCo@Au.

Tabela 4 - Condições experimentais para a obtenção dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.

Amostra	Composição inicial Fe:Co:Ru (%at)	Solvente	Gás	T (°C)	Tempo (h)
FeCo@Au@Ru-AB	23,71:23,71:47,49:5,09	MeOH:hexano (70:30)	N ₂	35	24
FeCo@Au@Ru-TBO	24,14:24,14:48,35:3,36	MeOH:hexano (70:30)	N ₂	35	24

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku Rotaflex RU - 200B, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando a uma voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, no intervalo de 10 a 100 graus em 2 theta e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Para realização das medidas, as amostras sólidas foram maceradas e compactadas em um porta-amostra de vidro. As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), de São Carlos.

4.3.2 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A análise composicional referente aos íons metálicos presentes nas amostras foi realizada em um equipamento de espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), Spectro Ciros CCD, previamente calibrado com as soluções padrão dos elementos a serem quantificados, neste caso Fe, Co e Au. As soluções aquosas analisadas foram preparadas através da digestão das amostras em ácido concentrado (2 mL de solução água régia), seguida pela diluição dessas soluções para concentrações conhecidas. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), São Paulo.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As imagens digitais de microscopia eletrônica de transmissão (MET), em baixa e alta resolução, e o padrão de difração de elétrons com área selecionada foram obtidos em um microscópio modelo Phillips CM 200, operando em 200KV, do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Em alguns casos, a composição química das amostras foi determinada semi-quantitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX, do inglês *energy dispersive X-ray*) através de uma sonda acoplada ao microscópio modelo FEI TECNAI G² F20 HRTEM de 200 kV do Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMA-UFSCar). Todas as amostras

analisadas por MET foram preparadas, inicialmente, pela dispersão do pó das NP em hexano ou álcool isopropílico. As suspensões foram sonicadas em banho ultrassom para garantir a completa dispersão (tempo de 20 minutos) e, em seguida, uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre de 300 mesh, previamente recoberta por um filme fino de carbono (espessura de 15-25 nm) depositado por “*sputtering*”. As grades foram armazenadas em dessecador até vaporização do solvente, a temperatura ambiente.

Os histogramas de distribuição de tamanhos de partículas foram construídos estimando-se o diâmetro de cerca de 200 nanopartículas, em uma região previamente determinada na imagem de MET, através do programa de análise de imagens *Image J*. Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das partículas, o diâmetro médio (D_{TEM}) e o desvio padrão do diâmetro ou dispersão (σ), foram obtidos ajustando-se o histograma de distribuição de tamanhos a uma curva de distribuição Gaussiana. Adicionalmente, o grau de polidispersividade (σ/D_{TEM})¹¹⁰ nas amostras foi calculado a partir dos valores encontrados para o diâmetro médio e o desvio padrão.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

As imagens digitais de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em alta magnificação, foram obtidas em um microscópio modelo JEOL JSM-7500F, operando entre 2-15 KV. As amostras foram dispersas em hexano e a suspensão foi depositada sobre a superfície de um substrato de silício. Os substratos foram armazenados em dessecador até vaporização do solvente, a temperatura ambiente. As amostras foram diretamente analisadas, sem o recobrimento da superfície do substrato por carbono ou ouro. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de ⁵⁷Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ⁵⁷Fe. As amostras foram montadas em um suporte de acrílico com um orifício circular de 0,5 cm de diâmetro. Uma máscara de chumbo foi colocada na frente do suporte para colimar o feixe de radiação. Os fótons transmitidos foram detectados por uma câmara de ionização (detector) operando no modo proporcional enquanto um analisador de multi-canal foi usado para contar e definir o espectro. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados, utilizando o programa Normos-90. Os deslocamentos isoméricos (δ) reportados são medidos com relação ao α -Fe. As análises foram realizadas no Laboratório de

Magnetismo e Materiais Magnéticos, do departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais, da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.3.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais foram obtidos a partir das amostras dispersas em KBr, (previamente seco em estufa a 120°C por 24 horas) preparadas na forma de pastilhas na proporção de 2:100 (m/m), em uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier – FT-IR SPECTRUM 2000 Perkin Elmer. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.7 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo VARIAN modelo CARY 5000 Scan (UV-VIS-NIR Spectrophotometer) com acessório de reflectância difusa Harrick - modelo Praying Mantis que opera na faixa espectral de 175 -3000 nm, para medidas de absorção ótica. As amostras foram dispersas em hexano e analisadas utilizando uma célula de quartzo retangular de caminho ótico de 1 cm, a temperatura ambiente. As amostras foram também analisadas na forma de pó, utilizando o acessório de esfera de integração e óxido de magnésio como referência. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

As análises por XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV). Empregou-se a linha $k\alpha$ do Mg ($h\nu = 1253,6$ eV), sendo que a energia de passagem do analisador foi ajustado para 10 eV. O espectro de fundo, provenientes do espalhamento inelástico dos elétrons do caroço, foi ajustado utilizando-se a equação de Shirley¹¹¹. A composição da camada superficial foi determinada a partir da relação entre as áreas relativas dos picos, corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.9 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, iHR-320, utilizando lâmpada de Xe de 450 W. Todos os espectros foram obtidos em solução de metanol ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) à temperatura ambiente, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1cm de caminho ótico, excitados nos comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos estudados. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.10 Caracterização Magnética

As curvas de magnetização *versus* campo magnético foram realizadas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) acoplado a um eletroímã de 20 kOe de campo máximo. Os ciclos de histerese foram obtidos a temperatura ambiente aplicando campos de -17 a 17 kOe. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos e Espectroscopia Mössbauer (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

As curvas FC (*Field Cooled*) e ZFC (*Zero Field Cooled*) foram obtidas através do aquecimento e resfriamento do material em um campo aplicado de 1 kOe, utilizando um Magnetômetro SQUID da empresa Cryogenics. As medidas foram realizadas no Laboratório de Baixas Temperaturas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A medida da magnetização de amostras resfriadas na ausência de campo ZFC e na presença de campo FC é um procedimento bastante útil na determinação das propriedades magnéticas de nanomateriais. Através dessas curvas é possível saber se existe irreversibilidade no sistema e em que faixa de temperatura ela ocorre, é possível estimar a temperatura média de bloqueio e, quando não há interações, é possível obter a distribuição de volumes das partículas por intermédio da distribuição de temperaturas de bloqueio que podem ser extraídas dessas duas curvas¹¹². A susceptibilidade ZFC é sempre a primeira a ser medida. Primeiro a temperatura da amostra é elevada até um valor no qual os momentos magnéticos de todas as partículas estejam desbloqueados e orientados ao acaso. Na maioria das amostras a temperatura ambiente é um bom ponto de partida. Em seguida a amostra é resfriada na ausência de campo até a temperatura mais baixa disponível. Um campo magnético de amplitude muito menor do que o campo de anisotropia da amostra é aplicado e a magnetização é medida, sob aquecimento, após cada incremento ΔT na temperatura. A medida da susceptibilidade ZFC termina quando a temperatura tiver atingido um valor no qual todas as partículas estejam desbloqueadas. A partir deste ponto dois procedimentos podem ser usados na medida da susceptibilidade FC. É possível medir a magnetização enquanto o valor da temperatura é diminuído, ou reduzir a temperatura até o menor valor disponível e medir a magnetização enquanto ela aumenta. Em geral o último procedimento é utilizado porque o tempo necessário para estabilizar a temperatura quando ela está sendo reduzida é muito maior do que o necessário quando ela está sendo aumentada. Quando a temperatura aumenta nas curvas ZFC-FC, a energia térmica perturba o sistema fazendo com que mais momentos magnéticos adquiram energia para se alinharem com a direção do campo externo. O número de momentos alinhados e desbloqueados alcança um máximo em T_B . Acima dessa temperatura, a energia

térmica é suficientemente forte para randomizar os momentos magnéticos resultando na diminuição da magnetização.

O valor da temperatura de bloqueio pode ser extraído diretamente das curvas. Como abaixo da T_B as partículas são ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, elas possuem comportamentos irreversíveis caracterizados por coercividade e remanência, por exemplo, enquanto que acima da T_B o comportamento é reversível. Assim, como mostra a Figura 21, a temperatura de bloqueio pode ser considerada como o ponto onde as duas curvas se separam, que é o início da irreversibilidade do sistema. No entanto, alguns autores consideram T_B como sendo o máximo da curva ZFC. A diferença entre o ponto máximo da curva ZFC e a separação das curvas é devido à distribuição de tamanhos das partículas, que geralmente segue uma distribuição log-normal, pois quanto maior for a partícula maior será T_B . A Figura 21 mostra um experimento típico de ZFC/FC para um nanomaterial¹¹³.

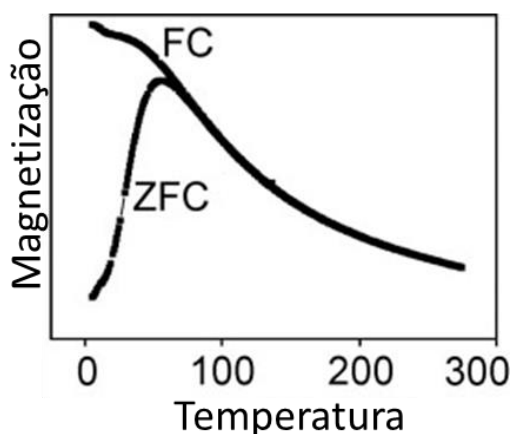


Figura 21 – Curvas de magnetização versus temperatura para um nanomaterial, medidas sobre condições ZFC e FC¹¹³.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Nanopartículas da Liga FeCo

5.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

A síntese das NP da liga FeCo produzidas neste trabalho, baseia-se no método proposto por Varanda e colaboradores⁵³, no qual as NP da liga FePt foram sintetizadas através da decomposição redutiva dos precursores [Fe(acac)₃] e [Pt(acac)₂] em uma mistura de surfactantes com o poliol redutor (1,2-hexadecanodiol) em 298°C. A grande vantagem do método é a substituição dos compostos carbonílicos, conhecidos pela elevada toxicidade e volatilidade, por compostos metálicos estáveis tais como os acetilacetonatos, que permitem um controle mais preciso na composição química da liga, através do ajuste das quantidades relativas destes precursores na síntese. Para fins de otimização do método, o efeito de variáveis tais como tipo de atmosfera, temperatura e tempo de reação, presença do poliol, agentes estabilizantes e a razão molar Fe:Co no processo de formação das NP FeCo foi estudado.

5.1.1.1 Efeito do tipo de atmosfera

A primeira tentativa de síntese das NP de FeCo foi realizada utilizando o solvente difenil éter, sob atmosfera de N₂, à temperatura de 256°C, com tempo de 120 minutos, na presença dos surfactantes ácido oleico e oleilamina (razão molar surfactante/metálico de 1:1) e do redutor 1,2-hexadecanodiol. Nestas condições experimentais, obteve-se como produto um sólido preto o qual foi atraído quando feita a aproximação de um magneto (íma de neodímio). O difratograma de raios X obtido para essa amostra nomeada de Fe₆₀Co₄₀-DF-N₂-256°C-120'-AO:OL é apresentado na Figura 22. Adicionalmente, a Tabela 5 apresenta as atribuições dos principais picos de difração observados no difratograma de raios X.

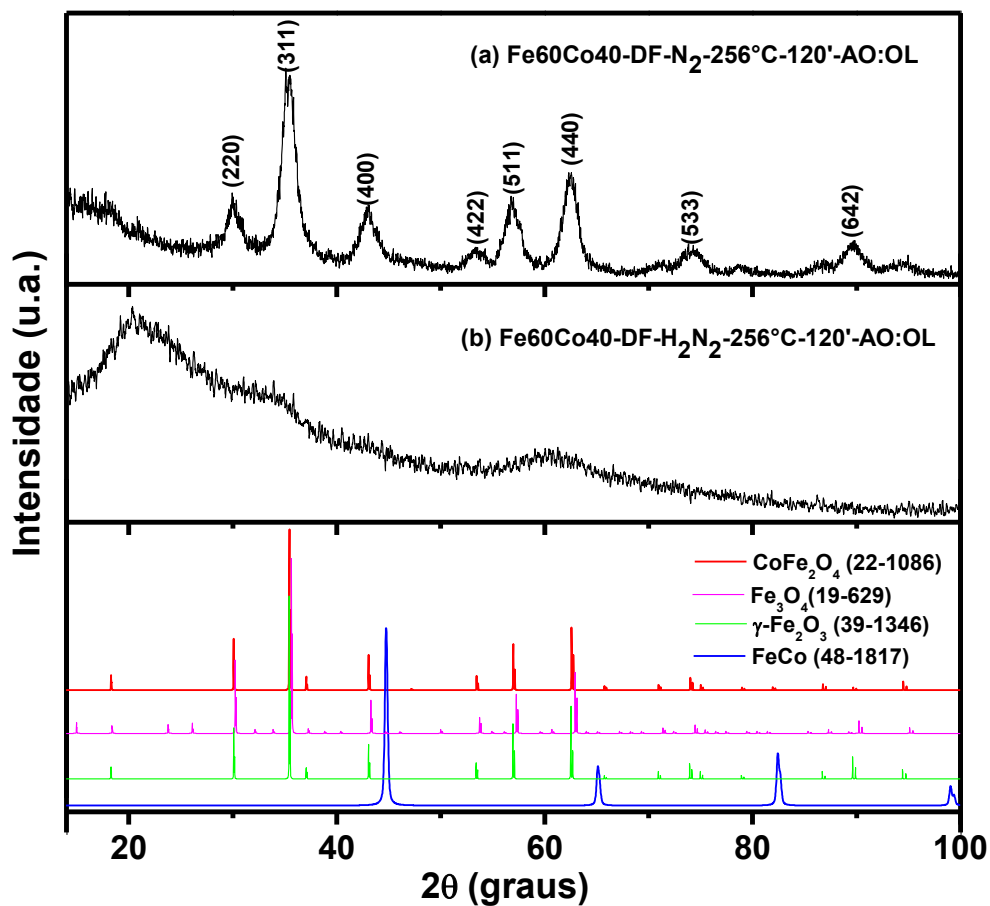


Figura 22 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe₆₀Co₄₀-DF-N₂-256°C-120'-AO:OL e (b) Fe₆₀Co₄₀-DF-H₂N₂-256°C-120'-AO:OL e dos padrões de difração (JCPDS): — CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086); — Fe₃O₄ (JCPDS No. 19-629); — γ-Fe₂O₃ (JCPDS No. 39-1346); — FeCo (JCPDS No. 48-1817).

Tabela 5 – Atribuições dos principais picos de difração de raios X observados no difratograma de raios X da amostra Fe60Co40-DF-N₂-256°C-120'-AO:OL e Fe60Co40-DF-H₂N₂-256°C-120'-AO:OL

Fe60Co40-DF-N ₂ -256°C-120'-AO:OL			Fe60Co40-DF-H ₂ N ₂ -256°C-120'-AO:OL			Atribuição
2θ (°)	d (Å)	hkl	2θ (°)	d (Å)	hkl	
30,00	2,98	220	–	–	–	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
35,10	2,56	311	35,10	2,55	311	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
42,90	2,11	400	43,21	2,09	400	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
53,63	1,71	422	52,24	1,75	422	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
56,80	1,62	511	–	–	–	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
62,30	1,49	440	61,18	1,51	440	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
74,80	1,27	533	–	–	–	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
89,40	1,10	642	–	–	–	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)

A comparação entre os valores dos picos centrados em 2θ no difratograma de raios X da amostra Fe60Co40-DF-N₂-256°C-120'-AO:OL com os padrões JCPDS revela a presença de picos de difração de raios X característicos de óxidos de ferro com estrutura do tipo espinélio (CoFe₂O₄, Fe₃O₄ e γ-Fe₂O₃), de acordo com a Figura 22. A fase cristalina do óxido formado na síntese não pode ser claramente distinguida por meio da análise de DRX, devido às similaridades nos valores dos parâmetros reticulares da cela cristalina bem como a largura das linhas de difração que impede uma determinação precisa das posições dos picos de difração. A espectroscopia Mössbauer pode ser empregada na caracterização das propriedades estruturais das partículas magnéticas de óxidos de ferro, porque fornece informações mais precisas com relação à estrutura cristalina e, por isso tem sido especialmente utilizada na distinção dos óxidos de ferro com estrutura espinélio, tais como a magnetita (Fe₃O₄), maguemita (γ-Fe₂O₃) e as ferritas de cobalto (CoFe₂O₄)¹¹⁴. Os resultados apresentados mostram, portanto, que a rota de síntese utilizada não é plenamente satisfatória para obter as NP de FeCo, tendo em vista que não é possível alcançar a condição de redução total de fases dos óxidos. Adicionalmente,

nenhuma das fases atribuídas ao ferro ou cobalto metálico foi detectada nesse difratograma de raios X.

O gás hidrogênio é um agente redutor frequentemente utilizado na preparação de materiais metálicos, pois não oferece nenhum impacto químico residual sobre o sistema. NP metálicas com propriedades magnéticas, catalíticas e óticas únicas foram produzidas através da redução com H_2 dos precursores de óxidos ou cloretos metálicos¹¹⁵. Recentemente, as NP das ligas metálicas CoRu, CoRh, CoPt, RuPt e FeCo, foram obtidas com composição e morfologia controladas através da decomposição térmica simultânea de precursores organometálicos zero-valentes, sob atmosfera de H_2 , em condições brandas de temperatura e pressão, na presença de agentes estabilizantes³⁸. Desta forma, repetiu-se a síntese das NP de FeCo mantendo-se as condições de reação do primeiro procedimento, no entanto, para evitar a formação de óxidos, foi adicionado surfactantes em excesso ao meio (razão molar surfactante/metal de 4:1) e a atmosfera de N_2 foi substituída por uma mistura de gases contendo H_2 e N_2 na proporção de 20:80, respectivamente, no intuito de se avaliar a influência de uma atmosfera redutora sobre o processo de formação das NP. O difratograma de raios X obtido para a amostra Fe60Co40-DF- H_2N_2 -256°C-120'-AO:OL também foi apresentado na Figura 22. O resultado de DRX não evidencia a formação das NP de FeCo, somente fases de óxidos de ferro são observadas no difratograma. A atribuição destas fases se torna comprometida devido aos alargamentos dos picos de difração bem como à baixa relação sinal/ruído do difratograma, característica de sistemas nanoparticulados. O alargamento dos picos de difração indica baixa cristalinidade da amostra e a obtenção de tamanhos pequenos de partículas. Este resultado pode ser atribuído ao aumento no teor dos surfactantes no meio reacional que promove um maior controle no crescimento das NP pelo aumento das repulsões estéricas interpartículas.

Sun e colaboradores¹¹⁶ demonstraram que a síntese de NP de ferro metálico pelo método do poliol modificado, utilizando $[Fe(acac)_3]$ como precursor metálico e álcoois de cadeias longas (1,2-hexadecanodiol e 1,2-dodecanodiol) como agentes redutores, sob atmosfera de N_2 e em temperaturas elevadas (até 305 °C) leva somente a formação de magnetita (Fe_3O_4) como produto. Adicionalmente, os autores mostraram que essa reação pode ser facilmente estendida para a síntese de NP de composição MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Mn, Mg e etc.) pela adição do acetilacetato do metal correspondente, ao sistema contendo a mistura do $Fe(acac)_3$ e do agente redutor, nas mesmas condições experimentais. Segundo os autores, o mecanismo de formação das partículas de Fe_3O_4 ainda não está claro, contudo as evidências experimentais sugerem a formação de um intermediário de Fe(II) durante a síntese, o qual sofre decomposição em temperatura elevada. A análise por DRX do produto isolado, após um tempo de reação de 5

minutos, mostra a formação da fase de Fe⁰O. Além disso, o mesmo produto foi obtido substituindo o precursor de Fe(III) por compostos de Fe(II), tais como acetilacetato de Fe(II) ou D-gluconato de Fe(II). Após 30 minutos de reação, as partículas de Fe₃O₄ são obtidas e nenhum ferro metálico é detectado no produto final da síntese. De fato, Yamamuro e colaboradores¹¹⁷, retratam a dificuldade em sintetizar partículas metálicas de ferro e suas ligas, devido à alta afinidade do ferro por oxigênio, que resulta sempre na formação dos óxidos. Os resultados publicados, recentemente, por Varanda e colaboradores¹¹⁸ corroboram a formação da Fe₃O₄ pela redução do Fe(acac)₃ com o 1,2-hexadecanodiol. Os autores relatam uma nova abordagem sobre o mecanismo de formação das NP de FePt, obtidas através do processo do poliol modificado, estudando a evolução do tamanho e da composição das partículas durante a síntese. Os estudos mostram que inicialmente os núcleos de Pt são formados devido a redução preferencial do precursor [Pt(acac)₂] pelo 1,2-hexadecanodiol, seguidos pela heterocoagulação dos clusters de óxidos de ferro (Fe₃O₄), formados da redução do composto Fe(acac)₃, sobre os núcleos de Pt. A redução completa dos óxidos heterocoagulados parece envolver um processo de *spillover* do CO (resultante da decomposição térmica dos precursores organometálicos) no qual a superfície do núcleo de Pt age como catalisador heterogêneo. Desta forma, os resultados obtidos nas sínteses realizadas sob atmosfera de N₂ e sob mistura de N₂:H₂ parecem inferir que o 1,2-hexadecanodiol, diol utilizado como agente redutor no meio, não possui potencial redox suficientemente alto para promover a completa redução dos íons Fe³⁺ a Fe⁰ (-0,44 V *versus* EPH, eletrodo padrão de hidrogênio), mas promove a redução parcial dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ (+0,77 V *versus* EPH), resultando na formação de magnetita (Fe₃O₄) ou ferritas de cobalto (CoFe₂O₄). Concomitantemente, a reação de redução dos íons Fe³⁺ → Fe²⁺ pelo diol é favorecida sobre a redução dos íons Co²⁺ → Co⁰ (-0,28 V *versus* EPH), haja visto que nenhuma das fases correspondentes ao Co⁰ é detectada nas amostras. Este argumento é reforçado pelo fato de que a reação Fe³⁺ → Fe²⁺ possui potencial de redução mais positivo comparativamente as outras possíveis reações de redução no sistema, portanto é a mais favorecida. Adicionalmente, a presença de 20% de H₂ no meio reacional não influenciou na reação de redução dos íons metálicos em solução, nas condições experimentais utilizadas.

5.1.1.2 Efeito da Temperatura

A influência da temperatura sobre o processo de formação das NP foi investigada com a utilização dos solventes difenil éter e dioctil éter, devido a este último apresentar maior ponto de ebulição e, assim possibilitar a redução dos íons metálicos pelo poliol em temperaturas mais elevadas. O efeito do aumento da temperatura na reação de redução foi avaliado tanto no sistema saturado com gás N₂ como no saturado com gás H₂. Assim, o terceiro método utilizado

neste trabalho, refere-se a síntese do material Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL realizada em dioctil éter, à 286°C e sob atmosfera de N₂. A proporção surfactante/metal foi mantida a mesma da segunda síntese. Nestas condições experimentais, obteve-se como produto um sólido preto que foi atraído quando feita a aproximação do magneto. A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X obtido para essa amostra e a Tabela 6 a atribuição dos principais picos de difração de raios X observados.

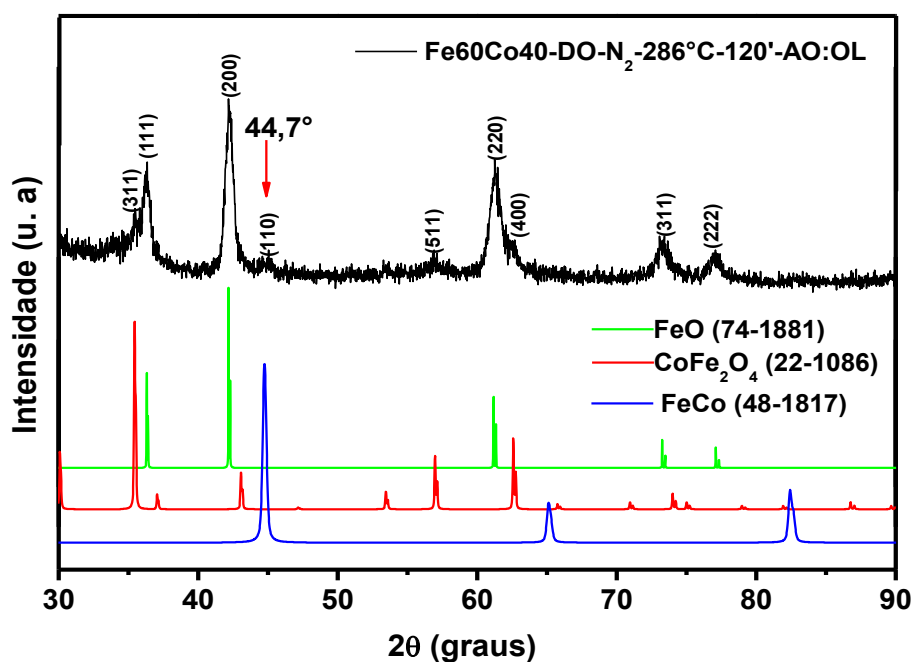


Figura 23 – Difratograma de raios X da amostra Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL e dos padrões de difração (JCPDS): — FeO (JCPDS No. 74-1881); — CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086); — FeCo (JCPDS No. 48-1817).

Tabela 6 – Atribuição dos principais picos de difração de raios X observados no difratograma de raios X da amostra Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL.

2θ (°)	d (Å)	hkl	Atribuição
35,08	2,56	311	CoFe ₂ O ₄
36,2	2,48	111	FeO
42,2	2,14	200	FeO
44,7	2,02	110	FeCo
57,06	1,61	511	CoFe ₂ O ₄
61,4	1,51	220	FeO
62,48	1,49	400	CoFe ₂ O ₄
73,2	1,29	311	FeO
77,01	1,24	222	FeO

No difratograma de raios X da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL, Figura 23, além dos picos de difração de raios X característicos de CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086), observam-se também, em maiores intensidades, picos de difração de raios X centrados em 36,2, 42,2, 61,4, 73,2 e 77,1° em 2θ os quais foram atribuídos a fase cristalina de FeO (JCPDS No. 74-1881) como mostra a Tabela 6. Adicionalmente, o aparecimento do pico de difração em 44,7° em 2θ é um indício da formação das NP de FeCo (JCPDS # 48-1817), já que este pico de difração de raio X é característico dessa fase. A intensidade baixa deste sinal indica que a fase secundária está presente em menor proporção. Diferente do que foi observado por Sun e colaboradores¹¹⁶, outras fases além da CoFe₂O₄ foram formadas no meio reacional. Isto pode ser devido ao maior tempo de refluxo no qual o sistema permaneceu em temperatura elevada. O resultado apresentado mostra que os íons Fe³⁺ presentes na CoFe₂O₄ são reduzidos a FeO pelo 1,2-hexadecanodiol, sendo o produto majoritário da síntese. Além disso, uma pequena fração da liga metálica FeCo é formada durante a reação.

A síntese da quarta amostra, Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, foi realizada sob atmosfera redutora de H₂. As condições de reação da síntese da terceira amostra foram mantidas. Após duas horas de reação, obteve-se a formação de um sólido preto, o qual ficou fortemente aderido à barra de agitação magnética. A estrutura cristalina das NP foi analisada por difração de raios X e o resultado encontra-se ilustrado na Figura 24. A Tabela 7 apresenta as atribuições dos picos de difração de raios X observados para essa amostra.

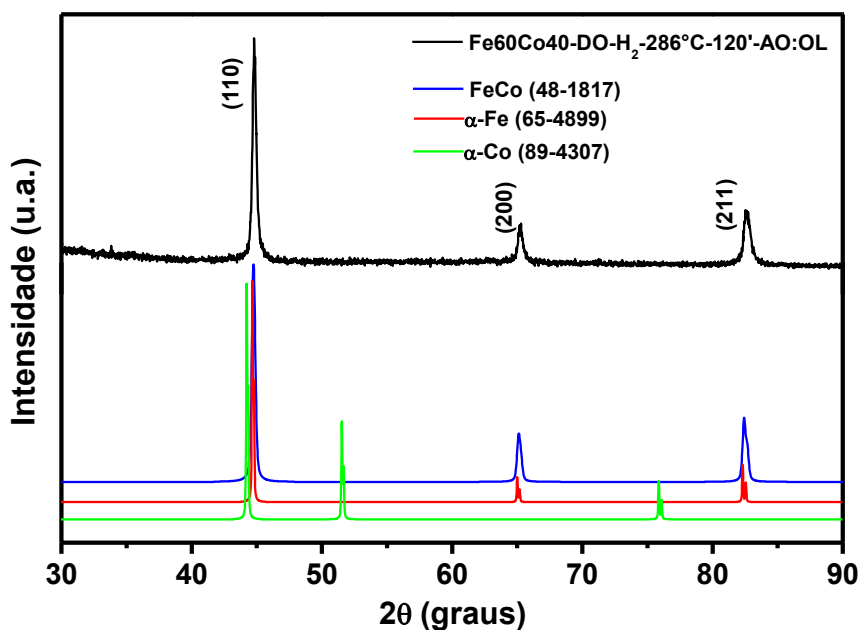


Figura 24 – Difratogramas de raios X da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e dos padrões de difração (JCPDS): – liga FeCo (JCPDS No. 48-1817); – α-Fe (JCPDS No. 65-4899); – α-Co (JCPDS No. 89-4307).

Tabela 7 - Atribuição dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Fe₅₀Co₅₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Fe₄₀Co₆₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL.

Fe*			FeCo**			Fe ₆₀ Co ₄₀				Fe ₅₀ Co ₅₀				Fe ₄₀ Co ₆₀			
hkl	2θ (°)	d (Å)	hkl	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	<i>a</i> _{DRX} (Å)	\overline{a}_{DRX} (Å)	2θ (°)	d (Å)	<i>a</i> _{DRX} (Å)	\overline{a}_{DRX} (Å)	2θ (°)	d (Å)	<i>a</i> _{DRX} (Å)	\overline{a}_{DRX} (Å)
110	44,66	2,0273	110	44,72	2,0247	44,76	2,0231	2,8634		44,87	2,0184	2,8567		44,96	2,0145	2,8513	
200	65,01	1,4335	200	65,10	1,4317	65,18	1,4301	2,8625	2,8628± 0,0005	65,27	1,4283	2,8590	2,8584± 0,0015	65,40	1,4258	2,8539	2,8529± 0,0014
211	82,32	1,1704	211	82,42	1,1692	82,55	1,1677	2,8625		82,66	1,1664	2,8594		82,86	1,1641	2,8537	

*Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 65-4899; **Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 48-1817.

No difratograma de raios X da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Figura 24, pode-se observar picos indexados à fase cúbica de corpo centrado (ccc) da liga FeCo (JCPDS # 48-1817, se refere a uma liga com composição Fe₇₀Co₃₀) como o único produto da reação, nenhuma fase de óxido de ferro é detectada pelo raio X. Este resultado evidencia, portanto, que as condições necessárias a formação da liga FeCo são temperaturas elevadas e atmosfera saturada de H₂. Apesar de não existir relatos na literatura que comprove a influência do H₂ no mecanismo de síntese das NP, sabe-se que o H₂ pode atuar no meio como um agente redutor secundário e assim exercer importante papel com relação à proteção das partículas contra oxidação. O H₂ é um agente redutor mais eficiente em temperaturas elevadas (por resultar num gás com maior potencial redutor) fato que, ao mesmo tempo, lhe tira essa vantagem em temperaturas baixas¹¹⁵. Neste trabalho, a síntese em atmosfera contendo 20% de H₂ conduzida em temperatura mais baixa (256°C) resultou somente na formação de fases de óxidos, nenhuma das fases de Fe⁰, Co⁰ e FeCo foram identificadas. Contudo, com o aumento da energia no sistema, dada pela elevação da temperatura (286°C) a reação de redução dos íons metálicos pelo H₂ passou a ocorrer. A cinética da reação de redução depende da temperatura, portanto, esse parâmetro pode controlar a velocidade da reação e o tempo requerido para o crescimento das partículas em dimensões específicas. Assim o aumento na temperatura gera uma elevação na velocidade de redução dos óxidos.

Através da análise dos difratogramas de raios X, na Figura 24, observa-se que os picos de difração referentes aos planos (110), (200) e (211) da liga metálica FeCo encontram-se deslocados para maiores valores de 2θ (acompanhados de uma diminuição nos valores de d) comparativamente ao padrão de difração do ferro metálico, de acordo com a Tabela 7. Tais evidências sugerem a obtenção de uma solução sólida substitucional, onde os átomos de ferro foram substituídos por átomos de cobalto na rede cristalina do ferro. A diferença entre os raios atômicos de ambos os metais (1,27 Å para o ferro e 1,26 Å para o cobalto) leva a uma pequena contração da rede e, conseqüentemente aos referidos deslocamentos, como previsto pela lei de Vegard¹¹⁹.

No caso de soluções sólidas, ocorre com frequência que a cela unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. A variação do tamanho da cela unitária com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard¹¹⁹. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica às soluções sólidas substitucionais formadas pela distribuição aleatória de íons, admitindo que a variação nos parâmetros de rede da cela unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos. De acordo com a lei de Vegard, ocorre contração da rede cristalina

se o material formar uma solução sólida com átomos de menor raio atômico. Interpreta-se assim que os deslocamento dos picos de difração de raios X para maiores valores de 2θ , observados na Figura 24, são causados pela incorporação do cobalto na rede cristalina do ferro evidenciando a formação de uma liga FeCo. Maiores variações nas posições dos picos de difração são ainda observadas à medida que se aumenta o teor do precursor de Co(II) na síntese, conforme mostra a Figura 25. Por conseguinte, o parâmetro reticular da cela unitária (a) diminui com o aumento do conteúdo deste metal, como mostra a Tabela 7.

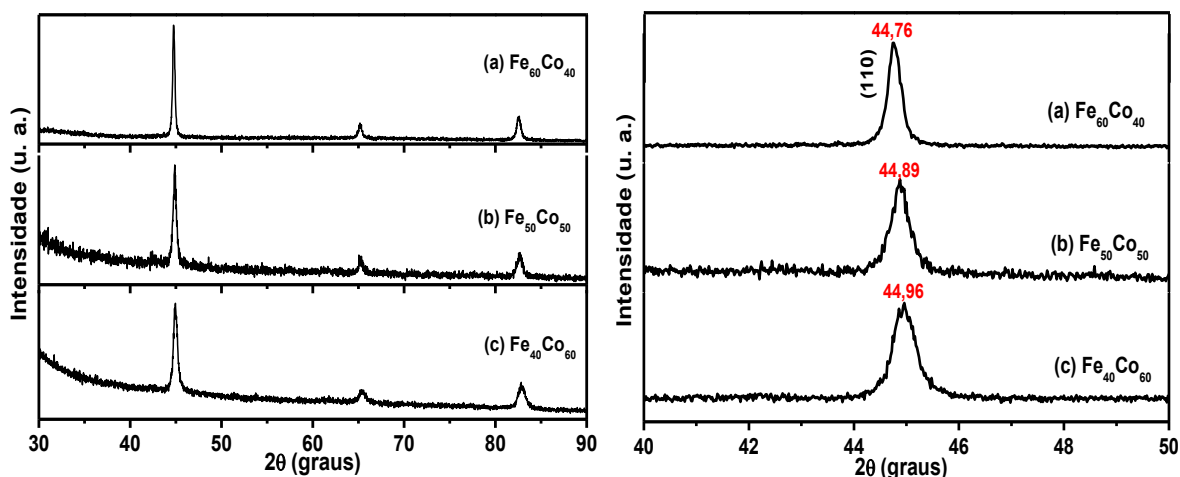


Figura 25 – Difratoogramas de raios X das amostras (a) Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₆₀Co₄₀), (b) Fe₅₀Co₅₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₅₀Co₅₀) e (c) Fe₄₀Co₆₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₄₀Co₆₀) (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $40 \leq 2\theta \leq 50$ (direita).

As análises por DRX permitem estimar uma importante característica dos nanomateriais, que é o diâmetro médio das partículas, através da Lei de Scherrer¹²⁰ expressa na equação 5:

$$d_m = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (5)$$

Onde d_m é o diâmetro médio dos cristalitos, k é o fator de correção (0,9 para partículas esféricas), θ_B é o ângulo de difração de Bragg do pico com intensidade relativa de 100% e β é a largura a meia altura, dada em radianos. Esta lei relaciona a largura à meia altura do pico de difração de raios X com o diâmetro médio das partículas e sabe-se que quanto mais alargados estão os picos no difratograma, menor será o tamanho médio das partículas. Desta forma, através da largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade observado no difratograma de raios X das amostras Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₆₀Co₄₀), Fe₅₀Co₅₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₅₀Co₅₀) e Fe₄₀Co₆₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (Fe₄₀Co₆₀), o diâmetro médio das NP FeCo foi calculado de acordo com a Lei de Scherrer. A Tabela 8 ilustra os valores de θ_B , β , e o d_m , das partículas calculados para o plano de difração (110) (pico de difração com intensidade relativa de 100 %).

Tabela 8 – Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidos em dioctil éter calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.

Amostra	2 θ (graus)	β (rad)	d _m (nm)
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-60'-AO:OL	44,82	0,4379	20
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	44,76	0,3713	23
Fe50Co50-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	44,89	0,4268	20
Fe40Co60-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	44,96	0,5177	17

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram uma variação no tamanho do cristalito em função do aumento do conteúdo de cobalto. De acordo com o trabalho publicado por Wei e colaboradores³⁶, a forma e o tamanho das partículas FeCo podem ser influenciados pela razão molar dos precursores de Fe e Co presentes na síntese. A estrutura cristalina do metal (cúbica de corpo centrado para o ferro e hexagonal para o cobalto) participa no controle da forma e do tamanho sob condições termodinâmicas favoráveis. Como foi visto, o aumento do conteúdo de cobalto gera uma diminuição do parâmetro reticular da cela com estrutura ccc (Tabela 7), bem como um aumento na desordem do cristal, como resultado o tamanho sofre influência com essas mudanças. É importante ressaltar, que na faixa de composição estudada, ligas massivas de FeCo com estrutura cristalina ccc são formadas sem a segregação de cobalto metálico, de acordo com o diagrama de fases (pág. 38).

5.1.1.3 Efeito do tempo de reação

Para investigar o tamanho das NP foram realizados estudos referentes ao tempo de reação, focando a obtenção de materiais com tamanho na faixa de 2-20 nm. Em geral, o tamanho dos nanocristais é dependente de um conjunto de parâmetros da reação tais como temperatura, tempo e concentração do precursor metálico. Quanto maior o tempo e a temperatura da reação, maior será o tamanho dos nanocristais formados. O tamanho, também, é fortemente dependente do tipo de solvente, se é coordenante ou não coordenante, e das características dos surfactantes como a força da ligação e o impedimento estérico. Por exemplo, uma ligação mais forte ou um tensoativo volumoso pode retardar a taxa de adição do precursor na superfície do núcleo, resultando em um menor tamanho dos nanocristais. Para investigar a influência do tempo de reação nas características físicas da liga formada, as condições ajustadas para os parâmetros de síntese usados na obtenção das NP de FeCo (atmosfera, temperatura, razão molar Fe:Co, razão molar redutor:metal, razão molar surfactantes:metal.)

foram mantidas, no entanto, variou-se o tempo de reação em 120, 60 e 30 minutos. Na Figura 26 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras obtidas nestes respectivos tempos.

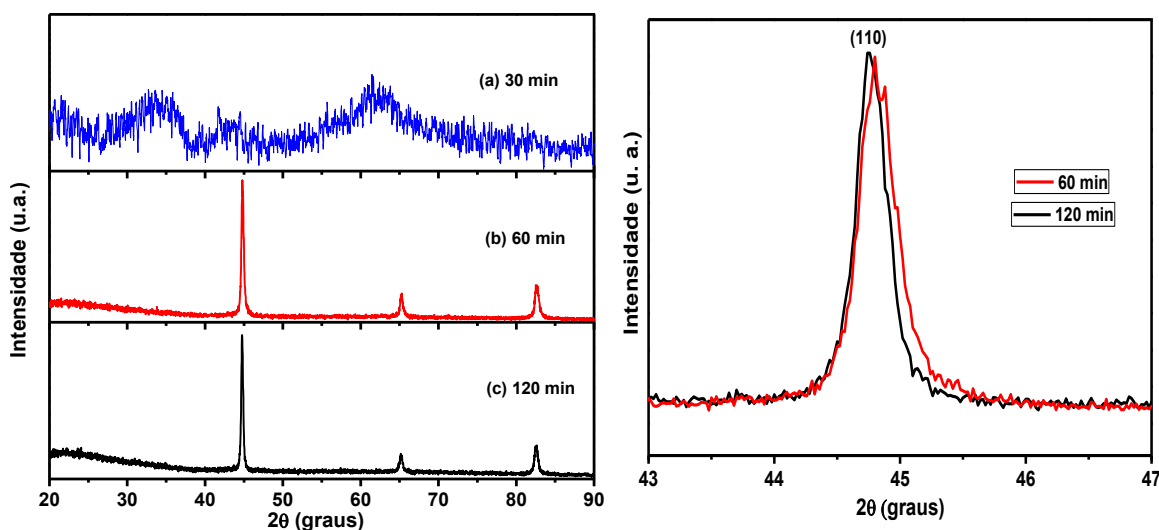


Figura 26 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe60Co40-DO-H₂-286°C-30'-AO:OL, (b) Fe60Co40-DO-H₂-286°C-60'-AO:OL e (c) Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $43 \leq 2\theta \leq 47$ (direita).

O difratograma de raios X da amostra preparada com tempo de 60 minutos, Fe60Co40-DO-H₂-286°C-60'-AO:OL, apresentou o mesmo perfil do obtido para a amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, sintetizada em 120 minutos. Os picos de difração característicos à liga FeCo na fase cúbica de corpo centrado (JCPDS No. 48-1817), podem ser facilmente identificados nesse difratograma. Contrariamente, o difratograma da amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-30'-AO:OL, sintetizada em 30 minutos, apresenta picos largos centrados em 35,1, 42,9, 56,8 e 62,3 graus em 2θ que indicam a presença de óxidos de ferro com estrutura espinélio (CoFe₂O₄) de acordo com o JCPDS No. 22-1086. O diâmetro médio (d_m) das NP FeCo obtidas nos tempos de 60 e 120 minutos, foram estimados através da Lei de Scherrer e estão descritos na Tabela 8 juntamente com os valores de θ_B e β calculados para o plano de difração (110).

O valor estimado do diâmetro médio das partículas foi 20 e 23 nm para as amostras obtidas em 60 e 120 minutos, respectivamente, de acordo com a Tabela 8. Este resultado mostra que a redução do tempo de reação, não provoca mudanças significativas no tamanho das partículas, o que é coerente com o perfil similar dos picos de difração em ambos os difratogramas. Contrariamente, o difratograma da amostra obtida em 30 minutos, evidencia a influência da diminuição do tempo de síntese na formação das NP. Apesar da resolução das linhas espectrais apresentarem muitos ruídos, os picos encontram-se bem alargados, sugerindo que as partículas estão em tamanhos menores, contudo não se evidencia a formação da fase ccc da liga FeCo.

Yano e colaboradores⁷⁸ sintetizaram NP de FePt recobertas com ouro, pelo método do poliol modificado, e observaram variações na eficiência do revestimento da partícula pela simples mudança do solvente durante a preparação do caroço magnético. Segundo os autores, NP de FePt sintetizadas com dibenzil éter apresentaram um revestimento com ouro homogêneo sem a presença de NP descobertas no meio. Contudo, sob condições similares de reação, quando NP de FePt preparadas com dioctil éter foram usadas como sementes para crescimento do ouro, verificou-se um grande número de NP de FePt sem revestimento juntamente com NP de ouro puro nucleadas separadamente. Por estas razões, as NP de FeCo foram também preparadas utilizando o solvente dibenzil éter na síntese. Na Figura 27 são apresentados os resultados de difração de raios X das amostras obtidas com o solvente dibenzil éter no tempo de reação de 30 (Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL), 45 (Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL), 60 (Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL), 120 (Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL) e 180 minutos (Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL) e dos padrões JCPDS correspondentes as fases identificadas nos difratogramas. Na Tabela 9 encontram-se as atribuições dos principais picos de difração de raios X observados nos respectivos difratogramas.

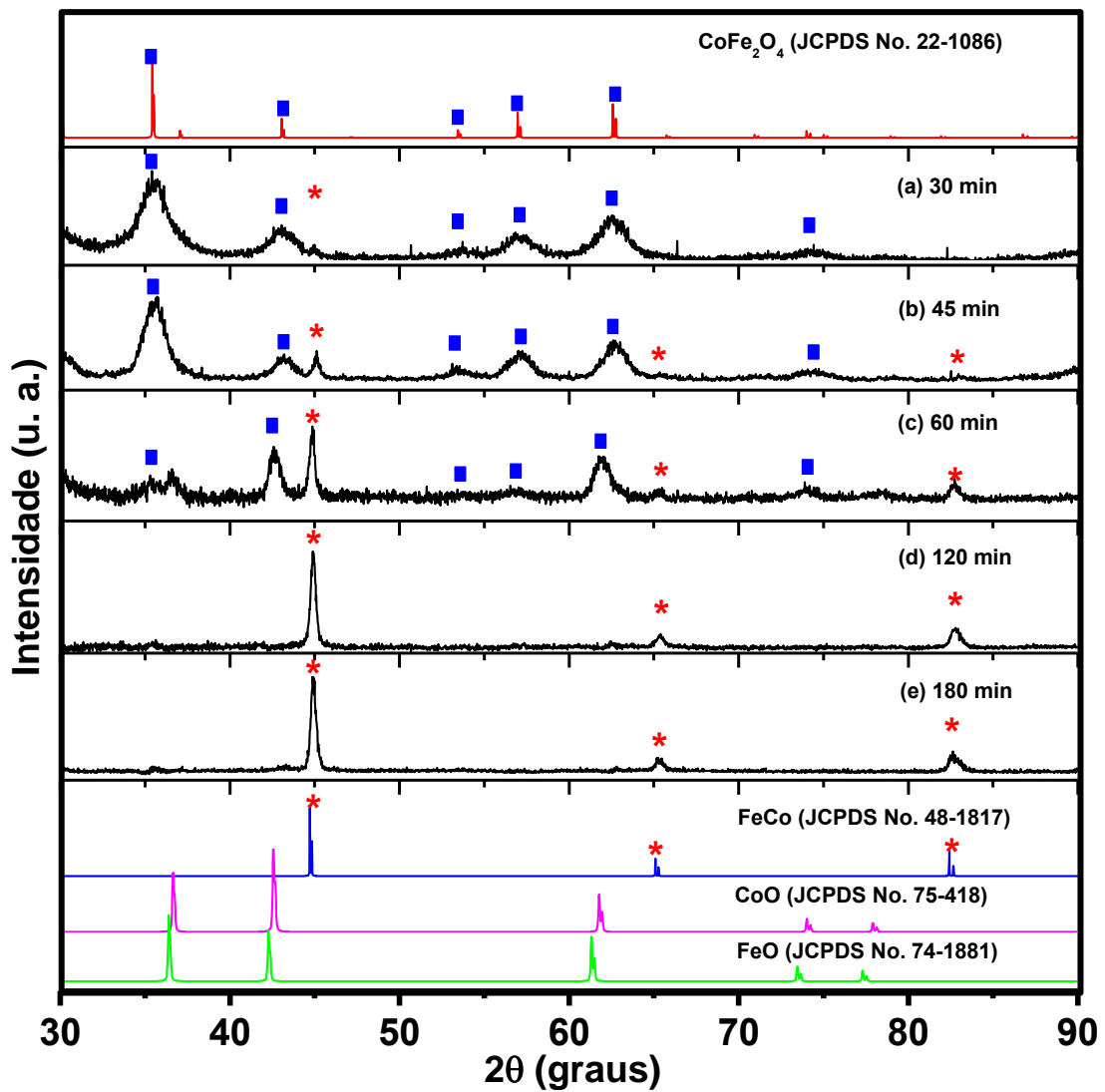


Figura 27 - Difratoogramas de raios X das amostras (a) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL, (b) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL, (c) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL, (d) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL e (e) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL obtidas com o solvente dibenzil éter e dos padrões JCPDS: — CoFe₂O₄ (22-1086); — FeCo (48-1817); — CoO (JCPDS No. 75-418); — FeO (JCPDS No. 74-1881); (■) Se refere à fase de óxido de ferro; (*) Se refere à fase da liga FeCo.

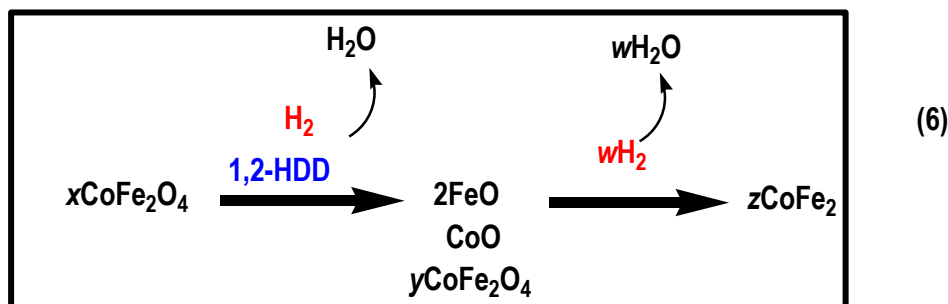
Tabela 9 - Atribuição dos principais picos observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe60Co40-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL e dos padrões JCPDS das fases identificadas

FeCo30'		FeCo45'		FeCo60'		FeCo120'		FeCo180'		FeCo*		CoFe ₂ O ₄ **	
2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	d (Å)	h k l	d (Å)	h k l
30,16	2,9607	30,05	2,9713	30,10	2,9665	-	-	-	-	-	-	2,9680	220
35,47	2,5287	35,58	2,5211	35,27	2,5426	-	-	-	-	-	-	2,5310	311
43,03	2,1003	43,15	2,0948	42,65	2,1181	-	-	-	-	-	-	2,0990	400
-	-	45,07	2,0099	44,83	2,0201	44,92	2,0162	44,92	2,0162	2,0247	110	-	-
53,65	1,7069	53,54	1,7102	53,94	1,6984	-	-	-	-	-	-	1,7130	422
56,81	1,6193	57,15	1,6104	56,88	1,6174	-	-	-	-	-	-	1,6150	511
62,46	1,4857	62,69	1,4808	61,92	1,4973	-	-	-	-	-	-	1,4830	440
-	-	65,28	1,4281	65,31	1,4276	65,36	1,4266	65,36	1,4266	1,4317	200	-	-
74,34	1,2749	74,20	1,2786	74,04	1,2793	-	-	-	-	-	-	1,2798	533
-	-	83,12	1,1611	82,77	1,1651	82,57	1,1674	82,57	1,1674	1,1692	211	-	-
89,66	1,0926	89,90	1,0903	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0925	731

*Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 48-1817; ** Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 22-1086

Para a amostra sintetizada no tempo de 30 minutos, Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL, observa-se no difratograma de raios X, Figura 27, picos de difração centrados em 30,16, 35,47, 43,03, 53,65, 56,81, 62,46, 74,34 e 89,66 graus em 2θ, os quais são indexados e atribuídos aos planos de reflexão da CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086), como mostra a Tabela 9. Nessa amostra, o aparecimento do pico de difração de raios X, em menor intensidade, centrado em 45,00 graus indica o início da formação da liga FeCo na fase cúbica de corpo centrado (JCPDS No. 48-1817). Quando o tempo da reação é aumentado para 45 minutos, no difratograma de raios X da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL', observa-se que os picos de difração em 45,07, 65,28 e 89,90 graus associados a liga FeCo se tornam mais evidentes, contudo o óxido CoFe₂O₄ é a fase majoritária na amostra. No difratograma de raios X da amostra obtida com tempo de 60 minutos, além dos picos de difração atribuídos as fases do óxido CoFe₂O₄ e da liga FeCo, se observa a presença de outra fase de óxido indicada pelos picos de difração centrados em 36,56, 42,61 e 61,87 graus, os quais ocorrem sobrepostos aos picos de difração em 35,47, 43,03 e 62,46 graus do óxido CoFe₂O₄. A indicação de outra fase de óxido no meio é suportada pela posição do pico de difração com 100% de intensidade. No caso do óxido CoFe₂O₄ o pico de difração mais intenso está centrado em 35,47 graus, já para a mistura de óxidos observada no difratograma, o pico de difração mais intenso ocorre em 42,61 graus o qual é coerente com o padrão JCPDS referente a fase de CoO (JCPDS No. 75-418), contudo devido ao alargamento dos picos a presença de FeO (JCPDS No. 74-1881) não pode ser descartada.

Para as amostras sintetizadas nos tempos 120 e 180 minutos, Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL' e Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', respectivamente, os difratogramas de raios X evidenciam a formação predominante da liga FeCo na fase cúbica de corpo centrado como produto da reação. Os resultados apresentados demonstram que a formação da fase da liga FeCo é dependente do tempo de refluxo da reação. Baseado nos difratogramas de raios X obtidos, pode-se inferir que o mecanismo de formação das partículas da liga FeCo é lento, tendo inicialmente a produção da fase CoFe₂O₄ a qual é completamente reduzida, pela ação do H₂, a FeCo após um tempo de 120 minutos. Nesta reação de redução, à medida que o tempo da síntese avança, intermediários de óxidos de Fe (II) e Co (II) são gerados no sistema, conforme descrito na equação 6.



Adicionalmente, a Figura 28 reúne os difratogramas de raios X obtidos para as NP de FeCo preparadas em dibenzil éter variando-se a razão molar dos precursores de 1,5:1 (porcentagem atômica Fe₆₀Co₄₀), 1:1 (porcentagem atômica Fe₅₀Co₅₀) e 1:1,5 (porcentagem atômica Fe₄₀Co₆₀) de Fe(III) em relação ao Co(II).

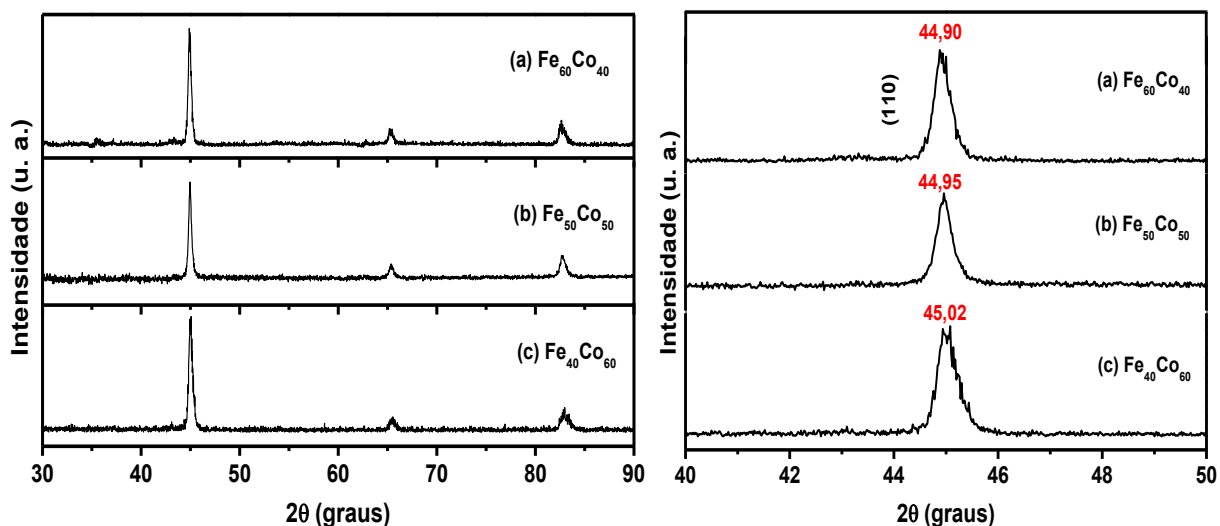


Figura 28 - Difratograma de raios X das amostras (a) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, (b) Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL e (c) Fe₄₀Co₆₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (esquerda). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre 40 ≤ 2θ ≤ 50 (direita).

Assim como foi observado nos difratogramas das partículas sintetizadas em dioctil éter, os picos de difração referentes aos planos (110), (200) e (211) da liga metálica FeCo, preparadas em dibenzil éter, se deslocam para maiores valores de 2θ à medida que se aumenta a concentração molar, na solução, do precursor de Co(II) na síntese.

A estabilidade química das NP de FeCo em ar é dependente da composição química das partículas⁵¹. NP com conteúdo menor de Fe em sua composição apresentam maior estabilidade em ar. Os difratogramas de raios X das NP com composições Fe₆₀Co₄₀, Fe₅₀Co₅₀ e Fe₄₀Co₆₀ foram novamente obtidos após 2 dias da preparação das amostras. Para as NP Fe₅₀Co₅₀ e Fe₄₀Co₆₀, os dados de DRX mostram somente picos de difração característicos da liga FeCo, enquanto que para as NP Fe₆₀Co₄₀ o difratograma de raios X mostra uma leve oxidação da superfície, como observado na Figura 29.

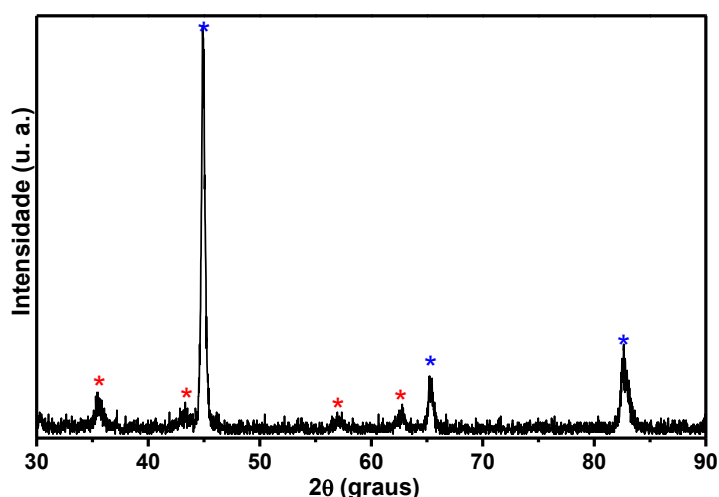


Figura 29 – Difratomogramas de raios X da amostra Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL obtido após 2 dias da preparação (*) FeCo e (*) óxido.

Os valores dos diâmetros médios dos cristalitos das amostras da liga FeCo obtidas em dibenzil éter foram estimados através da lei de Scherrer, com relação ao plano de difração (110), e são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidos em dibenzil éter calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.

Amostra	2θ (graus)	β (rad)	d _m (nm)
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-120'-AO:OL	44,90	0,3667	23
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	44,90	0,3633	24
Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	44,95	0,3591	24
Fe40Co60-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	45,02	0,4653	19

Os tamanhos médios estimados para os cristalitos produzidos em dibenzil éter apresentaram-se semelhantes aos valores observados para as partículas obtidas em dioctil éter. O aumento do tempo de refluxo de 120 para 180 minutos não causa mudanças significativas no tamanho dos cristalitos. Em adição, uma variação no tamanho é observada em função do aumento do conteúdo de cobalto, devido à redução do parâmetro reticular, bem como o aumento da desordem do cristal com estrutura ccc.

5.1.1.4 Agentes Estabilizantes

Além da redução do tempo de reação, outra tentativa, realizada neste trabalho, para retardar o crescimento dos núcleos e assim obter nanocristais em tamanhos menores, consiste na utilização de agentes de superfície com estruturas mais volumosas para gerar em torno da

partícula um impedimento estérico mais efetivo e que possuam grupos que se liguem mais fortemente a superfície da partícula^{121; 122}.

Seguindo a mesma metodologia utilizada para preparação da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, NP de FeCo foram sintetizadas substituindo o par de surfactantes ácido oleico e oleilamina pelo polímero polivinilpirrolidona (PVP). Nesta etapa, dois tipos de PVP com pesos moleculares distintos foram utilizados, PVP-10 (10000 g/mol) e PVP-40 (40000 g/mol), com o objetivo de se avaliar a dependência do tamanho da partícula com o comprimento da cadeia do polímero. Em outra síntese, o ligante tri-n-octilfosfina foi utilizado no lugar da oleilamina, juntamente com o ácido oleico. Nesta etapa, utilizaram-se partículas com percentagem atômica de Fe₆₀Co₄₀. Todas as partículas de FeCo foram diretamente sintetizadas com a presença dos agentes estabilizantes no meio reacional. Assim, os difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas com polivinilpirrolidona e tri-n-octilfosfina são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 30 e 31. Em adição, a atribuição dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X das amostras e os valores dos diâmetros médios dos cristalitos estimados através da Lei de Scherrer são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 11 e 12.

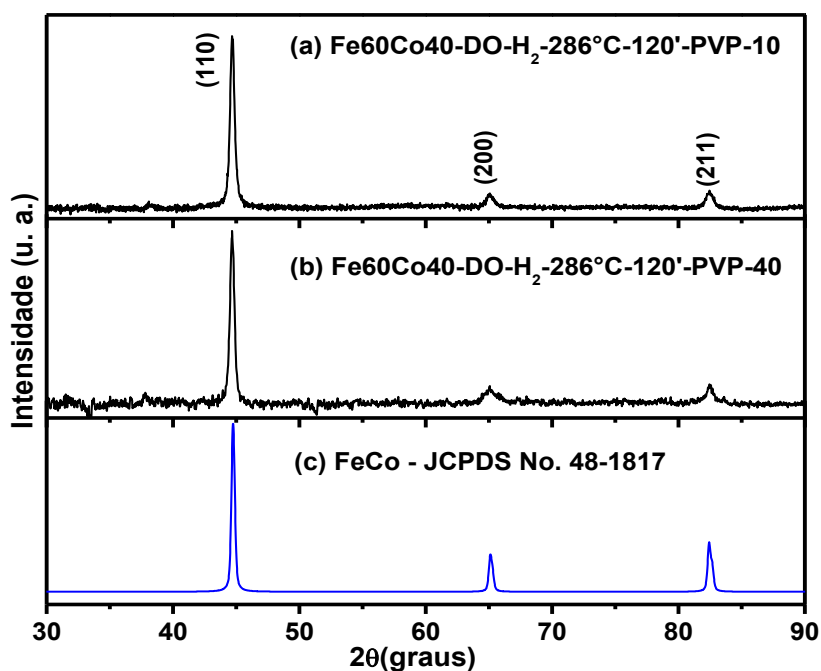


Figura 30 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10, (b) Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40 e (c) Padrão de difração da liga FeCo (JCPDS No. 48-1817).

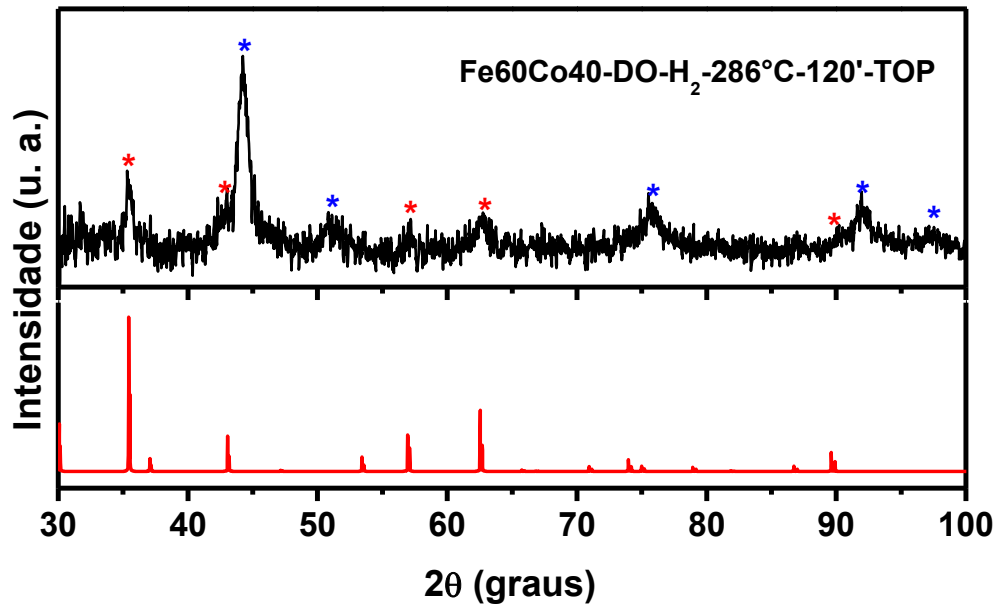


Figura 31 – Difratomogramas de raios X das amostras da amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-TOP e do padrão de difração da (-) Fe₃O₄ - JCPDS No. 89-4319. A fase indicada com o asterico em azul representa a liga FeCo.

Tabela 11 – Atribuições dos principais picos de difração de raios X observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP10, Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP40 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-TOP.

Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP10			Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP40			Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-TOP			Atribuição
2θ (°)	d (Å)	hkl	2θ (°)	d (Å)	hkl	2θ (°)	d (Å)	hkl	
–	–	–	–	–	–	35,54	2,5239	(311)	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
–	–	–	–	–	–	42,84	2,1092	(400)	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
–	–	–	–	–	–	44,32	2,0421	(111)	FeCo (fcc)
44,67	2,0269	(110)	44,65	2,0278	(110)	–	–	–	FeCo (ccc)
–	–	–	–	–	–	51,18	1,7834	(200)	FeCo (fcc)
–	–	–	–	–	–	57,27	1,6073	(511)	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
–	–	–	–	–	–	62,62	1,4823	(440)	CoFe ₂ O ₄ (Fe ₃ O ₄ ou γ-Fe ₂ O ₃)
65,05	1,4326	(200)	65,04	1,4328	(200)	–	–	–	FeCo (ccc)
–	–	–	–	–	–	75,54	1,2576	(220)	FeCo (fcc)
82,47	1,1686	(211)	82,44	1,1689	(211)	–	–	–	FeCo (ccc)
–	–	–	–	–	–	92,15	1,0695	(311)	FeCo (fcc)
–	–	–	–	–	–	97,29	1,0262	(222)	FeCo (fcc)

Tabela 12 – Estimativa do diâmetro médio dos cristalitos da liga FeCo obtidos com os agentes de superfície PVP e TOP, calculado para o plano de difração (110), através da Lei de Scherrer.

Amostra	2 θ (graus)	β (rad)	d _m (nm)
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	44,76	0,3713	23
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP10	44,68	0,42080	20
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP40	44,68	0,42049	20
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-TOP	44,23	1,0266	8

Os difratogramas de raios X das amostras preparadas com PVP, Figura 30, mostram picos de difração associados aos planos (110), (200) e (211) da estrutura cúbica de corpo centrado da liga FeCo, de acordo com JCPDS No. 48-1817 (Tabela 11). Nenhum indício da formação de óxidos ou das fases metálicas segregadas é observado no difratograma. O tamanho médio da partícula, calculado através da equação de Scherrer, para ambas as partículas com PVP-10 e PVP-40 na superfície foi estimado em torno de 20 nm. A diferença no comprimento das cadeias das macromoléculas PVP empregadas na síntese das partículas FeCo, não teve influência pronunciada nas dimensões dos cristalitos, contudo a redução no diâmetro médio do cristalito foi observada quando moléculas dos surfactantes ácido oleico e oleilamina foram substituídas pelo polímero PVP, de acordo com a Tabela 12.

O difratograma de raios X obtido para a amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-TOP, apresentados na Figura 31 mostra picos de difração centrados em 2 θ em 44,23, 51,03 e 75,74 graus (indicados nos gráficos pelos asteriscos em azul) os quais são atribuídos aos planos de reflexão (111), (200) e (220) de uma fase cristalina com estrutura cúbica de face centrada da liga FeCo¹²³. Além da fase da liga FeCo, foram também identificados no DRX picos de difração de raios X (indicados nos gráficos pelos asteriscos em vermelho) característicos de uma fase de óxido de ferro com estrutura em espinélio (JCPDS No. 89-4319).

O perfil mais alargado dos picos de difração no DRX dos nanocristais de FeCo formados com o ligante TOP na superfície em comparação aos demais nanocristais de FeCo obtidos com os surfactantes ácido oleico e oleilamina ou PVP, indica a obtenção amostras com menores tamanhos médios de partículas. De fato, o valor estimado para o tamanho médio do cristalito calculado através da lei de Scherrer foi de 8 nm, de acordo com a Tabela 12. Por ser um ligante mais volumoso e formar ligações químicas mais fortes e estáveis com os metais na superfície da partícula que o surfactante oleilamina⁵¹, é esperado que a combinação ácido oleico e TOP promova, durante a síntese, um maior controle no crescimento das partículas. Em comparação

ao PVP, a literatura tem mostrado a obtenção de partículas em menores tamanhos quando TOP é utilizado como agente de superfície¹²². Ligantes muito volumosos como o PVP¹²¹, impedem a formação de um empacotamento mais rígido da molécula sobre a superfície da partícula, o que favorece, durante a etapa de crescimento, a incorporação de mais clusters metálicos sobre a partícula, que resulta no aumento do tamanho.

5.1.1.5 Efeito do poliol

Para investigar o papel do poliol no processo de formação das NP FeCo, dois experimentos foram realizados. No primeiro, a síntese das partículas foi realizada sem a adição do poliol, 1,2-hexadecanodiol, sob atmosfera de H₂ (Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL-SR), no segundo, as partículas foram preparadas com um excesso maior do 1,2-hexadecanodiol com relação aos metais (aumentando a razão molar redutor/metálico de 1,5:1 para 7,5:1) sob fluxo de gás N₂ (Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL-ER). Os difratogramas de raios X obtidos juntamente com os padrões de difração são apresentados na Figura 32. Para efeito de comparação os difratogramas de raios X das amostras Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL foram também inseridos na Figura 32.

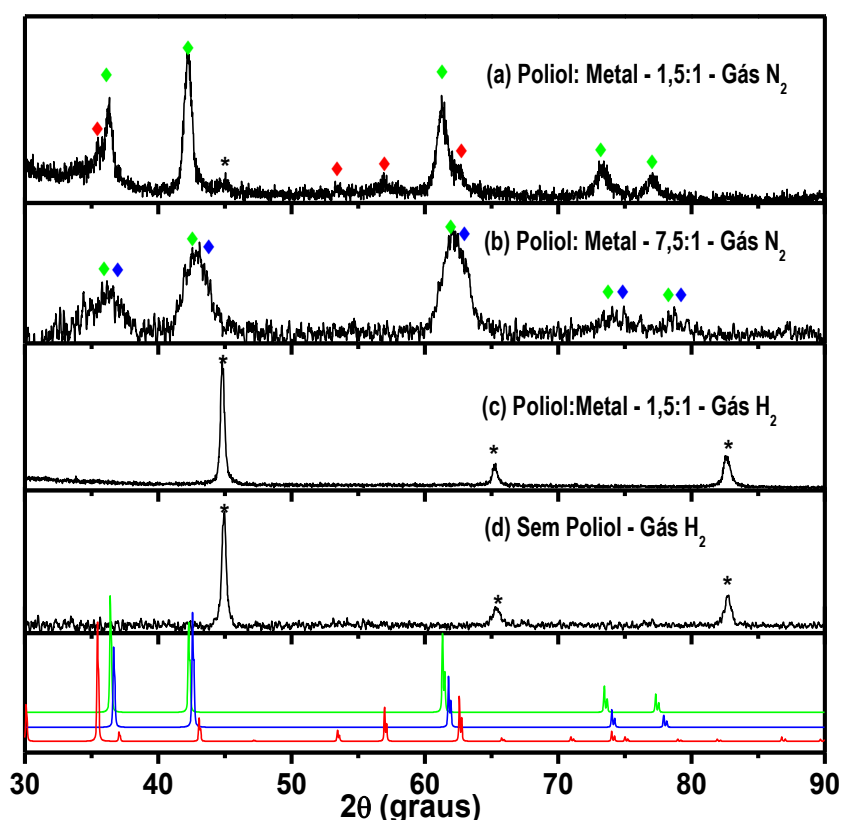


Figura 32 – Difratogramas de raios X das amostras (a) Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL, (b) Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL-ER, (c) Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, (d) Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL-SR e os padrões de difração: — FeO (JCPDS No. 74-1881); — CoO (JCPDS No. 75-418); — CoFe₂O₄ (JCPDS No. 22-1086).

O difratograma de raios X apresentado na Figura 32-d mostra a obtenção das NP da liga FeCo como produto majoritário, mesmo na ausência do redutor 1,2-hexadecanodiol (amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL-SR). Em contrapartida, o produto obtido na síntese preparada com um excesso maior do redutor (amostra Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL-ER), Figura 32-b, é constituído por uma mistura de óxidos (FeO - JCPDS No. 74-1881 e CoO - JCPDS No. 75-418). Esses resultados evidenciam o papel do H₂ com respeito à redução dos cátions metálicos a metais zero-valente, na síntese das NP FeCo pelo método do poliol modificado, haja visto que a liga foi favoravelmente obtida somente na ocasião em que o gás H₂ foi usado no sistema, em condições de temperaturas elevadas. Como foi anteriormente observado, Figura 32-a, o produto principal da redução dos precursores [Fe(acac)₃] e [Co(acac)₂] pelo poliol 1,2-hexadecanodiol (razão molar metal/redutor 1,5:1) sob atmosfera de N₂, em 286°C e tempo de 120 minutos, é constituído por óxidos de ferro (amostra Fe60Co40-DO-N₂-286°C-120'-AO:OL). Mesmo no caso da síntese preparada com um excesso maior de redutor (razão molar metal/redutor de 7,5:1), nenhuma fase metálica Fe⁰, Co⁰ e FeCo é identificada no difratograma. Nesta situação, a composição CoFe₂O₄ evolui para óxidos de FeO e CoO, diferentemente do que foi observado no caso da síntese preparada com redutor na razão 1,5:1, no qual pode se identificar com clareza os picos de difração característicos da CoFe₂O₄, mesmo sendo esta uma fase minoritária, Figura 32-a. Desta forma, nas condições experimentais de síntese relatadas, o poliol não é o redutor adequado para preparação das NP FeCo. O método de síntese proposto neste trabalho é eficaz para obtenção das NP FeCo, mesmo na ausência do poliol, devido a presença do gás H₂ no meio, em temperaturas elevadas.

5.1.2 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A composição química das amostras, no que diz respeito aos íons metálicos, foi investigada através das análises de ICP-AES. O princípio fundamental da Espectrometria de Emissão Atômica com plasma consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma, as amostras são transportadas em forma de aerossol e sofrem uma seqüência de processos físico-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida pela amostra é filtrada e separada por região do espectro (difratada pela rede de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas medidas são proporcionais ao teor do elemento.

Os resultados de ICP-AES, descritos na Tabela 13, se referem somente às amostras nas quais foi observado, através dos resultados de DRX, a obtenção exclusiva da liga FeCo.

Tabela 13 – Resultados de ICP-AES para as partículas de FeCo sintetizadas em dibenzil éter e dioctil éter

Amostra	% at Fe		% at Co	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-AO:OL	60	63,90	40	36,10
Fe60Co40-DO-H ₂ -286°C-120'-PVP-10	60	67,33	40	32,67
Fe60Co40-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	60	65,07	40	34,93
Fe50Co50-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	50	59,86	50	40,14
Fe40Co60-DB-H ₂ -298°C-180'-AO:OL	40	45,60	60	54,40

Os resultados de ICP-AES confirmam a presença dos elementos ferro e cobalto nas amostras sintetizadas. As razões molares Fe:Co encontradas nas amostras foram: 1,77:1,00 (Fe_{63,90}Co_{36,10}), 2,01:1,00 (Fe_{67,33}Co_{32,67}) e 1,86:1,00 (Fe_{65,07}Co_{34,93}) para ligas preparadas com razão inicial dos precursores de Fe³⁺:Co²⁺ de 1,50:1,00 (Fe₆₀Co₄₀). Já para ligas com razão inicial Fe²⁺:Co³⁺ de 1,00:1,00 (Fe₅₀:Co₅₀) e 0,67:1,00 (Fe₄₀Co₆₀) foram encontradas composições de 1,49:1,00 (Fe_{59,86}Co_{40,14}) e 0,84:1,00 (Fe_{45,60}Co_{54,40}), respectivamente.

As composições finais para todas as amostras foram diferentes das composições iniciais propostas, baseadas nos valores das concentrações molares dos precursores de Fe³⁺ e Co²⁺ na síntese. Os resultados indicam uma leve diminuição no teor de Co na composição da partícula. A metodologia proposta neste trabalho, portanto, não se mostra adequada para a preparação de partículas da liga FeCo com composição controlada.

5.1.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer se baseia na absorção ressonante de radiação γ pelo núcleo e explora o fato de que as energias nucleares são sensíveis ao ambiente eletrônico¹²⁴. Esta técnica propicia informações sobre o estado de valência, número de coordenação, forças de campo cristalino, temperaturas de ordenamento magnético, entre outras. Fases comuns de óxidos de ferro como a magnetita e hematita podem ser facilmente distinguidas entre si.

O acompanhamento da formação da liga FeCo, em diferentes tempos de reação, foi também estudado através da espectroscopia Mössbauer, com objetivo de se obter informações sobre a natureza do estado físico, químico e magnético de todas as formas de ferro presentes nas amostras. Os espectros Mossbauer, obtidos a temperatura ambiente, das amostras de FeCo preparadas nos tempos de 30, 45, 60, 120 e 180 minutos, em dibenziléter, são mostrados na Figura 33 e os parâmetros hiperfinos B_{hf} (campo hiperfino) δ (deslocamento isomérico), ΔQ (desdobramento quadrupolar), Γ (largura da linha) e Área para os ajustes realizados sobre os espectros experimentais encontram-se na Tabela 14. É importante salientar, que os espectros

experimentais obtidos foram ajustados com base nas fases atribuídas à amostra a partir dos resultados de difração de raios X, apresentados na Figura 27.

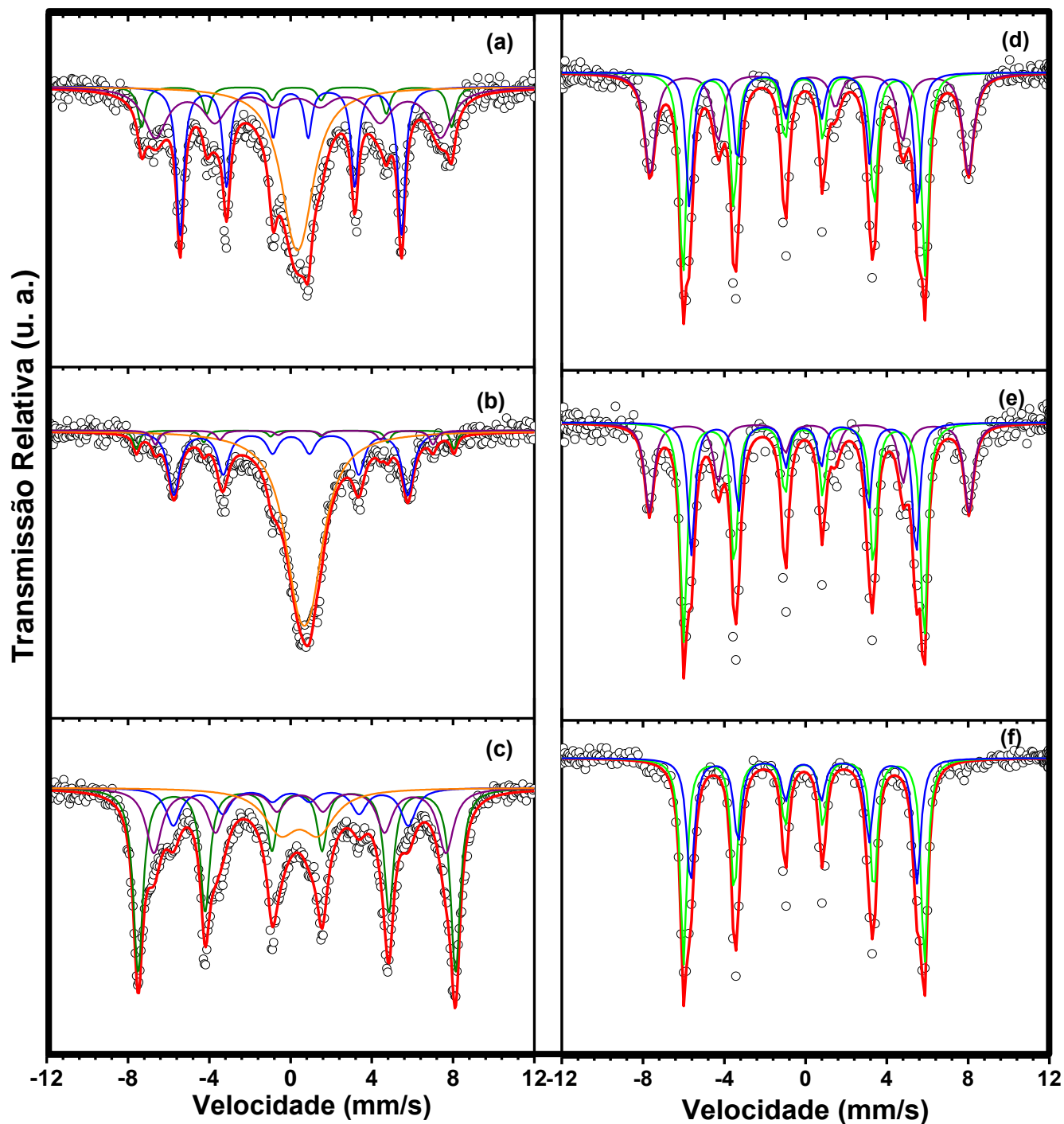


Figura 33 – Espectros Mössbauer das amostras obtidos a temperatura ambiente das amostras: (a) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL, (b) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL, (c) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL, (d) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL, (e) Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL e (f) Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL. Nos espectros (a), (b) e (c): – **singleto ou dubleto/óxido superparamagnético**; – **sexteto 1/ CoFe₂O₄ (sítio A)**; – **sexteto 2/CoFe₂O₄ (sítio B)**; – **sexteto 3/FeCo**; Nos espectros (d), (e) e (f): – **sexteto 1/ CoFe₂O₄**; – **sexteto 2/FeCo**; – **sexteto 3/FeCo**.

Tabela 14 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL (30 min), Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-45'-AO:OL (45 min), Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL (60 min), Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL (120 min), Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (180 min) e Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (180 min) medidos a temperatura ambiente.

Amostra	Sub-espectro	Atribuição	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Fe₆₀Co₄₀ 30 min	singleto	CoFe ₂ O ₄ superparamagnético	1,64	0,34	0,48	-----	32,5
	sexteto 1	CoFe ₂ O ₄ (sítio A)	1,38	0,36	0,02	43,5	30,3
	sexteto 2	CoFe ₂ O ₄ (sítio B)	0,45	0,30	0,00	47,3	8,2
	sexteto 3	FeCo	0,44	0,01	0,00	33,8	29,0
Fe₆₀Co₄₀ 45 min	singleto	CoFe ₂ O ₄ superparamagnético	1,72	0,68	0,65	-----	63,0
	sexteto 1	CoFe ₂ O ₄ (sítio A)	0,43	0,33	-0,29	42,4	3,9
	sexteto 2	CoFe ₂ O ₄ (sítio B)	0,36	0,24	-0,03	48,4	4,4
	sexteto 3	FeCo	0,68	0,02	-0,01	35,7	28,7
Fe₆₀Co₄₀ 60 min	dubleto 1	CoFe ₂ O ₄ superparamagnético	1,95	0,44	1,87	-----	16,6
	sexteto 1	CoFe ₂ O ₄ (sítio A)	0,93	0,46	-0,01	44,6	25,2
	sexteto 2	CoFe ₂ O ₄ (sítio B)	0,57	0,31	-0,01	48,4	44,3
	sexteto 3	FeCo	0,89	0,02	-0,01	35,8	13,9
Fe₆₀Co₄₀ 120 min	sexteto 1	CoFe ₂ O ₄	0,64	0,32	-0,06	49,0	32,0
	sexteto 2	FeCo	0,40	0,03	0,00	37,0	40,0
	sexteto 3	FeCo	0,41	0,02	0,00	35,0	28,0
Fe₆₀Co₄₀ 180 min	sexteto 1	CoFe ₂ O ₄	0,55	0,32	-0,07	49,0	26,0
	sexteto 2	FeCo	0,40	0,03	0,00	37,0	45,0
	sexteto 3	FeCo	0,41	0,01	0,01	34,0	29,0
Fe₅₀Co₅₀ 180 min	sexteto 1	FeCo	0,40	0,03	0,00	37,0	58,0
	sexteto 2	FeCo	0,46	0,02	0,01	34,5	42,0

Na espectroscopia Mössbauer, os sub-espectros singletos e dubletos não sofrem desdobramento magnético hiperfino a temperatura ambiente. Nesta condição, o aparecimento dessas componentes no espectro pode significar que o material é paramagnético isto é, ele não está ordenado magneticamente à temperatura ambiente, ou que ele está no estado superparamagnético, isto é, ele é ordenado magneticamente, contudo não mantém a magnetização mesmo sobre a escala do tempo de medida da espectroscopia Mössbauer (10^{-8} s). Essas possibilidades confirmam que essas componentes não contribuem com qualquer remanência para o comportamento magnético da amostra¹²⁴. Os parâmetros hiperfinos relacionados às componentes singletos e dubletos estão associados a valores com incertezas substanciais, devido essas componentes geralmente ocorrerem sobrepostas aos sextetos magnéticos, em uma grande área do espectro experimental. Em adição, a presença de um sexteto completamente desenvolvido, à temperatura ambiente, indica que as partículas magnéticas são fortemente interagentes e, portanto, não se comportam como superparamagnéticas no tempo de medida para a espectroscopia Mossbauer. Nesta condição, as fases estão magneticamente bloqueadas para este tipo de medida. O estado bloqueado, a temperatura ambiente, pode também significar a presença de uma fase ferri- ou ferromagnética.

O espectro Mössbauer obtido para amostra preparada com 30 minutos em 298 K, Figura 33-a, foi ajustado para quatro sub-espectros ou componentes distintas: um singleto não magnético e três sextetos magnéticos. Os parâmetros hiperfinos associados ao singleto, medidos em 298 K, são comuns as diferentes fases de óxidos de Fe(III) na forma nanocristalina, exibindo comportamento superparamagnético¹²⁵. A evidência para o superparamagnetismo, em temperatura ambiente, claramente indica que o óxido apresenta baixa cristalinidade, comparativamente ao material massivo. Nestas condições, se torna difícil a identificação específica dos óxidos presentes, principalmente nos casos em que existem outras composições envolvidas. Como pode se observar pelos resultados de difração de raios X, as partículas de FeCo sintetizadas com tempo de 30 minutos, mostram a obtenção de uma fase de óxido de ferro com estrutura do tipo espinélio., como fase majoritária. A diferenciação clara da fase cristalina obtida é, portanto, comprometida devido as similaridades dos parâmetros reticulares das possíveis fases (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e CoFe₂O₄) obtidas, e ao alargamento dos picos de difração característico dos nanocristais. Assim como no DRX, a identificação desses óxidos pelo Mössbauer, a temperatura ambiente é incerta, para isto, a obtenção dos espectros a temperaturas baixas, como T = 4,2 K, tem sido utilizado como recurso, haja visto que nessa temperatura, as partículas exibem comportamento ferrimagnético e as componentes obtidas nos espectros Mössbauer são sextetos magnéticos com parâmetros hiperfinos bem definidos. Em

baixas temperaturas os spins estão magneticamente bloqueados, e as partículas passam do estado superparamagnético para o ferrimagnético, desse modo os níveis de energia, envolvidos na absorção, sofrem desdobramentos magnéticos, devido à interação da amostra com o campo magnético durante a análise. Neste trabalho, todos os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente, contudo, Manova e colaboradores¹²⁶ têm observado para nanopartículas de ferrita de cobalto, a temperatura ambiente, singletos com deslocamentos isoméricos ($\delta = 0,34$ mms/s) similares aos registrados nas medidas deste trabalho.

A ferrita de cobalto possui uma estrutura cúbica do tipo espinélio inverso, formada por duas simetrias de coordenação: uma tetraédrica (denominada de sítios A) e outra octaédrica (denominada de sítios B). Nessas estruturas, os íons de ferro trivalentes ocupam os sítios tetraédricos A e metade dos sítios octaédricos B, enquanto que os íons de cobalto divalentes preenchem a outra metade dos sítios B. Como resultado dos diferentes ambientes químicos dos íons de ferro, cada um dos sítios apresentará um valor de campo hiperfino característico¹²⁷. Os dois sextetos magnéticos com deslocamentos isoméricos observados em 0,30 e 0,36 mm/s e campos hiperfinos em 43,5 e 47,3 T foram atribuídos, respectivamente, às espécies de Fe (III) localizadas nos sub-retículos tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B) da ferrita de cobalto, cujos valores encontrados estão bem próximos aos valores publicados para ferritas de cobalto preparadas pelo método hidrotérmico¹²⁸. Os valores nulos encontrados para os desdobramentos quadrupolares, em ambos os sextetos, estão de acordo com os resultados de Mössbauer obtidos para óxidos de ferro com estruturas tipo espinélio e indicam uma simetria cúbica para o cristal. Adicionalmente, o sexteto correspondente aos sítios B apresenta uma larga absorção ($\Gamma = 1,38$ mm/s) devido aos defeitos na estrutura cristalina causados pela substituição do Co (II) no sub-retículo octaédrico.

O terceiro sexteto magnético obtido pelo ajuste do espectro experimental, com área relativa de 29% e largura de linha estreita de 0,44 mm/s, possui parâmetros hiperfinos similares ao da estrutura cristalina do α -Fe metálico¹²⁹, isto é, em temperatura ambiente, o deslocamento isomérico é próximo de zero ($\delta = 0,01$ mm/s) e o campo hiperfino próximo a 33,3 T ($B_{hf} = 33,8$ T). A pequena mudança no valor do B_h pode ser atribuída a adição de cobalto na rede cristalina do ferro, que resulta na formação de uma liga rica em Fe^0 na sua composição, contudo, erros experimentais nas medidas podem contribuir para essa variação. Em ligas de FeCo, a adição de cobalto causa mudanças na magnetização do material. Em um material ferromagnético, o valor do campo magnético hiperfino é proporcional à magnetização e, portanto a espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada para estudar o efeito das variações do conteúdo de cobalto na composição da liga. Petrov e colaboradores¹³⁰, estudaram a dependência do campo hiperfino

com a variação do conteúdo de cobalto, em ligas binárias de FeCo. Os estudos de Mössbauer, realizados a temperatura ambiente, mostraram que quando a proporção de cobalto é aumentada de 0 a 30%, o campo hiperfino aumenta de $B_{hf} = 33$ T (valor referente à fase α -Fe pura) para um valor máximo de $B_{hf} = 36,6$ T e então, diminui lentamente para $B_{hf} \approx 33$ T, quando a proporção de cobalto é aumentada para $x \approx 80\%$, permanecendo constante até uma concentração limite de cobalto de $x = 95\%$. Segundo os autores, existe uma correlação entre a concentração de Co na liga, o parâmetro reticular e o campo hiperfino. De fato, a adição de cobalto a estrutura cristalina do ferro leva a um aumento do parâmetro reticular e do campo hiperfino do ferro a um valor máximo, em seguida ocorre uma diminuição gradual de ambos. O aumento no campo hiperfino é induzido por um efeito de polarização de troca entre os elétrons s e d. Baseado nos valores das áreas relativas observadas nos sub-espectros, pode-se dizer que-nesta amostra, cerca de 30% dos átomos de Fe possuem valência zero, enquanto 70% dos átomos estão oxidados com valência igual a 3+. Nenhuma componente referente ao Fe bivalente, em quantidade detectável pela técnica, foi encontrada nos ajustes do espectro experimental. As espécies de Fe^{2+} , presentes nos sub-retículos octaédricos da magnetita (Fe_3O_4) ou nas estruturas de FeO, são facilmente distinguíveis das espécies de Fe^{3+} , pois registram nos espectros grandes deslocamentos químicos com relação ao α -Fe. Valores de δ maiores que 0,6 e 0,9 mm/s têm sido observados, respectivamente, para o Fe^{2+} nos óxidos Fe_3O_4 e FeO, a temperatura ambiente¹²⁸.

A Figura 33-b apresenta o espectro Mössbauer obtido para a amostra preparada com tempo de 45 minutos. O espectro dessa amostra apresenta as mesmas características do espectro da amostra sintetizada com tempo de 30 minutos. Similarmente, o espectro experimental da amostra obtida com 45 minutos consiste na sobreposição dos quatro sub-espectros, um singleto superparamagnético e três sextetos magnéticos. A interpretação dos parâmetros hiperfinos obtidos para as componentes associadas aos óxidos é a mesma, no entanto, com relação ao sexteto ferromagnético atribuído a liga FeCo se observa o deslocamento do B_{hf} para valores mais positivos ($B_h = 35,7$ T). De acordo com a literatura⁴⁵, o valor de 35,7 T foi observado para ligas com composição atômica de $Fe_{50}Co_{50}$, preparadas pelo método do poliol convencional, o qual está abaixo da composição nominal utilizada na preparação da amostra, no entanto, o resultado é consistente devido à formação de subprodutos (óxidos de ferro) na reação. O grande valor na largura de linha ($\Gamma = 0,68$ mm/s) obtido pelo ajuste do espectro indica a obtenção de um material com desordem estrutural¹³¹. Neste caso, a desordem advém da distribuição desordenada dos átomos de Fe e Co na estrutura e a heterogeneidade da composição. As proporções dos átomos Fe^0 e cátions Fe^{3+} na amostra

foram às mesmas, cerca de 30 e 70%, respectivamente, contudo se observa um aumento na área relativa do singlete atribuído aos óxidos superparamagnéticos, devido uma diminuição do tamanho dos cristalitos causado pela redução e saída dos átomos de Co da estrutura cristalina desses óxidos para incorporação no retículo do Fe, ocasionando o aumento do campo hiperfino na liga FeCo, como relatado acima.

O espectro Mössbauer da amostra obtida com 60 minutos, Figura 33-c, similarmente as amostras com 30 e 45 minutos, consiste de quatro componentes. Os dados experimentais foram ajustados para uma componente não magnética representada por um dubleto quadrupolar e três sextetos magnéticos. O dubleto quadrupolar, com área relativa de 16,6 % possui deslocamento químico, $\delta = 0,44$ mm/s, e desdobramento quadrupolar, $\Delta Q = 1,87$ mm/s, característicos da absorção dos centros de Fe (III), no estado de alto spin em partículas superparamagnéticas dos óxidos de ferro (γ -Fe₂O₃ e CoFe₂O). Valores positivos para ΔQ são esperados quando ocorre distorção da simetria cúbica devido à natureza nanocristalina da amostra. Como exemplo, partículas de ferritas de cobalto com tamanho médio de 9 nm apresentam desdobramento quadrupolar diferente de zero ($\Delta Q = 0,25$ mm/s)¹³².

Os dois sextetos ferrimagnéticos correspondentes aos sítios A e B da ferrita de cobalto aparecem no espectro com deslocamentos isoméricos em 0,46 e 0,31 mm/s e campos hiperfinos em 44,6 e 48,4 T, respectivamente. O terceiro sexteto associado a uma fase magneticamente ordenada, característico de materiais ferromagnéticos, apresenta deslocamento isomérico ($\delta = 0,02$ mm/s) e campo hiperfino ($B_{hf} = 35,8$ T) típicos da liga FeCo¹³³. O maior valor observado para o campo hiperfino comparativamente ao α -Fe metálico ($B_{hf} = 33,3$ T) indica a presença do Co na rede cristalina do Fe, corroborando a formação de uma solução sólida. Comparativamente, a amostra de 45 minutos, não houve mudança significativa no valor de B_{hf} , que indica que a composição atômica da liga permanece a mesma. Além disso, no DRX da amostra com 60 minutos, foram detectados picos de difração atribuídos à fase cristalina FeO (JCPDS No. 74-1881), contudo no espectro Mössbauer nenhuma componente atribuída a ferro bivalente foi encontrada no ajuste dos dados experimentais. Esse resultado indica que esta fase pode está presente na amostra em uma pequena quantidade a qual não é detectada pela técnica (menor que 5%) ou que este óxido sofreu oxidação durante a exposição ao ambiente.

Os dados experimentais de Mössbauer obtidos para amostra preparada no tempo de 120 minutos foram ajustados para três componentes magnéticas, Figura 33-d. No espectro, foram observados dois sextetos magnéticos cujos valores dos deslocamentos isoméricos próximos de zero e dos campos hiperfinos em 35,0 T e 37,0 T são característicos da absorção de átomos de Fe⁰ em ligas de FeCo¹³³. Neste caso, o Co aumenta o campo hiperfino do Fe em duas

proporções distintas. O primeiro sexteto, com valor mais alto de campo hiperfino ($B_{hf} = 37,0$ T), representa os átomos de Fe localizados na região interna da partícula. Já o segundo sexteto ($B_{hf} = 35,0$ T) corresponde aos átomos de Fe presentes nas regiões da superfície da partícula, os quais diferem dos átomos de Fe na região interna devido à falta de átomos vizinhos ligantes. Desta forma, a distribuição do Co na partícula não é uniforme. A presença de duas componentes magnéticas distintas representando a liga FeCo também reflete possíveis flutuações na composição química das partículas^{133; 134}. Zábranský e colaboradores¹³⁴ observaram resultados de Mössbauer similares para NP da liga FeCo preparadas através do método de decomposição térmica de precursores oxalatos na presença de H_2 . O B_{hf} em 37,0 T, correspondente ao sexteto com área relativa de 40%, é coerente com o valor máximo de campo hiperfino ($B_{hf} = 36,6$ T) observado para ligas com composição de $Fe_{70}Co_{30}$, porém alguns desvios na composição com relação ao máximo tem sido publicados nas literaturas. Kodama e colaboradores⁴⁵ observaram o B_{hf} de 36,6 T em partículas de $Fe_{62}Co_{38}$ sintetizadas por meio do método do poliol convencional. Segundo os autores, os valores de campo hiperfino dependem do grau de ordenamento do material. Ligas ordenadas apresentam menores valores de campo hiperfino comparados às ligas desordenadas, na mesma composição¹³¹. O B_{hf} em 35,0 T, com área relativa de 28%, é consistente com o campo hiperfino apresentado por ligas na composição de $Fe_{85}Co_{15}$ ($B_{hf} = 34,5$ T), produzidas pelo método do poliol convencional. Os resultados de Mössbauer indicam, portanto, a formação de partículas da liga FeCo, cuja composição não é fixa ao longo de toda amostra. A segregação de Fe metálico, contudo, não é evidenciada, corroborando os resultados de difração de raios X, nos quais os pequenos deslocamentos observados para os picos de difração referentes aos planos (110), (200) e (211) comparativamente ao padrão de difração do ferro metálico, sugerem a obtenção de uma solução sólida substitucional (pág. 99).

O terceiro sexteto magnético com deslocamento isomérico de 0,32 mm/s e campo hiperfino de 49,0 T estão em concordância com os valores publicados para óxidos de ferro (III) com configuração alto spin¹³⁵. Os dois sextetos magnéticos característicos dos óxidos de ferro, referentes aos sítios A e B da estrutura espinélio, não foram observados para essa amostra, contudo a componente possui uma grande largura de linha, $\Gamma = 0,64$ mm/s, que justifica uma sobreposição dos respectivos sextetos. Os valores dos campos hiperfinos dos sítios A e B possivelmente são muito próximos, dificultando a separação e identificação de outro sexteto, a temperatura ambiente. Para partículas de $Fe_{55}Co_{45}$ com tamanho médio de 35 nm produzidas por método de deposição a vapor, os estudos de Mössbauer revelam a presença de dois sextetos magnéticos os quais foram atribuídos à liga de FeCo e ao óxido $CoFe_2O_4$ gerado pela oxidação da superfície da partícula, resultando nas estruturas caroço@casca do tipo

FeCo@CoFe₂O₄¹³⁵. Mancier e colaboradores¹³⁶ observaram através da espectroscopia Mössbauer, a formação de uma camada do óxido γ -Fe₂O₃ sobre superfície de partículas de FeCo produzidas por método eletroquímico assistido por ultrassom. Neste caso, a temperatura ambiente, a componente Mössbauer é um dubleto quadrupolar com comportamento superparamagnético. Medidas realizadas a T = 4,2 K possibilitou aos autores a identificação da fase do óxido. De fato, partículas ultrafinas de óxidos de ferro (tipicamente Fe₃O₄ e Fe₂O₃ com tamanho menor que 10 nm) mostram superparamagnetismo e por isso não sofrem desdobramento magnético a temperatura ambiente. Este mesmo comportamento foi observado para partículas de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ sintetizadas pelo método do poliol¹³⁷. Diante dos resultados de Mössbauer e DRX apresentados para esta amostra pode se concluir que no tempo de 120 minutos ocorre a formação da liga FeCo, contudo após um tempo de exposição ao ar, as partículas sofrem oxidação formando uma casca de óxido, resultando em partículas com morfologias caroço@casca. No DRX os picos de difração relativos aos óxidos não aparecem, contudo pelos dados das áreas relativas das componentes Mössbauer, é possível afirmar que 68% da amostra corresponde à liga metálica de FeCo, enquanto que 28% da amostra está oxidada. O resultado de DRX não evidencia a existência de uma mistura da liga com os óxidos, assim a formação da estrutura caroço@casca, com caroço constituído pela liga FeCo e a casca por óxidos, é a mais provável. É importante salientar que as medidas de Mössbauer foram realizadas 1 mês após o preparo da amostra, enquanto que as análises de DRX eram sempre realizadas 10 horas após a síntese, devido à facilidade de acesso ao equipamento.

O espectro Mössbauer adquirido para amostra preparada com tempo de 180 minutos, Figura 33-e, apresenta as mesmas componentes magnéticas observadas no espectro da amostra de 120 minutos, assim a interpretação dos parâmetros hiperfinos é a mesma. Nessa amostra, 26% dos átomos de Fe estão oxidados com valência 3+ e 74% dos átomos de Fe são zero valente, portanto, uma grande quantidade de liga FeCo foi formada na amostra.

Partículas com proporção atômica de Fe₅₀Co₅₀, preparadas no tempo de 180 minutos, foram também analisadas por espectroscopia Mössbauer. O espectro experimental obtido a temperatura ambiente, Figura 33-f, consiste em dois sextetos magnéticos bem desenvolvidos característicos de materiais ferromagnéticos, com deslocamentos isoméricos próximos de zero e campos hiperfinos em 34,5 T e 37,0 T típicos da liga FeCo¹³³. Nesses materiais, o valor do campo hiperfino é função da composição da liga, contudo o aumento do conteúdo de Co na síntese não provocou mudanças significativas nos valores de B_{hf} observados para a amostra preparada com proporção atômica Fe₆₀:Co₄₀, nas mesmas condições experimentais. Adicionalmente, nenhuma componente relativa às fases dos óxidos foi encontrada no espectro

experimental, sendo coerente com o DRX da amostra, no qual se observa a obtenção exclusiva da liga FeCo. Este resultado reflete a maior estabilidade química apresentada pelas ligas de FeCo contendo menor teor de ferro.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV)

A morfologia das partículas, estrutura cristalina e a composição foram analisadas pela MET em baixa e alta resolução (HR-TEM) com difração de elétrons de área selecionada (SAED). As imagens de MET obtidas para a amostra preparadas com dioctil éter e tempo de 120 minutos, Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, juntamente com o histograma de distribuição de tamanho e o padrão de difração de elétrons são apresentados na Figura 34.

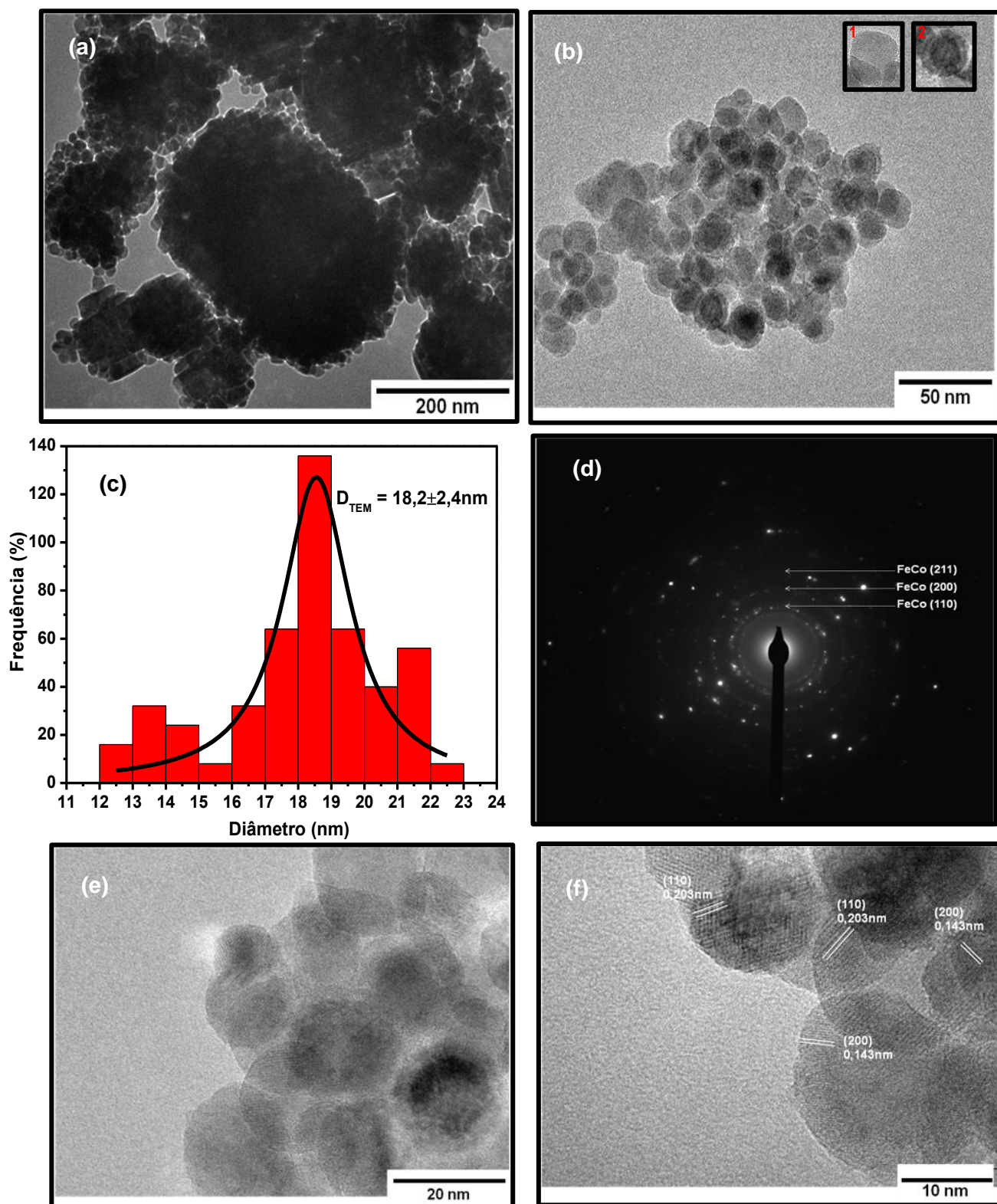


Figura 34 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL: **(a)** Imagem em 200 nm; **(b)** Imagem em 50 nm; **(c)** Histograma da distribuição de tamanho; **(d)** Padrão de difração de elétrons; **(e)** Imagem em 20 nm; **(f)** Imagem em alta resolução com os espaçamentos interplanares da NP FeCo.

Nas Figuras 34-(a-c), observam-se partículas aproximadamente esféricas com diâmetro médio de $D_{TEM} = 18,2 \text{ nm}$, desvio padrão de $\sigma \pm 2,4 \text{ nm}$ e grau de polidispersividade de 13,1%. Um sistema é considerado monodisperso quando o grau de polidispersividade tem valor igual ou

menor que 10%¹¹⁰. O valor obtido para o diâmetro médio das NP FeCo é coerente com o tamanho médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer (23 nm), tendo em vista a larga distribuição de tamanhos das partículas nesse sistema. Nestas imagens foram detectadas dois tipos de partículas. O primeiro tipo constituído por partículas homogêneas com um único contraste e o segundo formado por partículas de estruturas do tipo caroço@casca, onde o caroço apresenta um contraste mais escuro do que a casca indicando que o caroço deve possuir uma maior densidade de massa projetada. A observação de estruturas caroço@casca é justificada pelo fato de que à temperatura ambiente, as partículas metálicas tendem a formar uma fina camada de óxidos pela passivação da superfície, que protege o núcleo da partícula contra oxidações posteriores¹³⁸. Desta forma, a diferença de contraste observada na imagem de uma única partícula indica a presença de outro material menos denso que a liga de FeCo, neste caso óxidos de ferro resultantes da oxidação da superfície da partícula. Na imagem de difração de elétrons por área selecionada, Figura 34-d, os planos de reflexão (110), (200) e (211) correspondentes a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado das partículas de FeCo foram indexados a partir dos valores medidos dos diâmetros dos anéis de difração apresentados na imagem SAED, os quais são proporcionais as distâncias ou espaçamentos interplanares dos respectivos planos de reflexão do cristal. Os resultados obtidos por meio do SAED estão condizentes com a difração de raios X do material, confirmando a obtenção da fase ccc da liga FeCo. Os espaçamentos interplanares podem também ser calculados diretamente das imagens de MET obtidas em alta resolução, como mostra as Figuras 34-e e 34-f. Os espaçamentos interplanares de 0,203 e 0,143 nm correspondentes aos respectivos planos de reflexão (110) e (200) são atribuídos a liga de FeCo na fase cúbica de corpo centrado, e foram identificados em ambos os tipos de partículas citados acima, Figura 34-f. Assim na amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL coexistem partículas de FeCo puras e partículas com estruturas caroço@casca no qual o caroço é constituído por FeCo metálico recoberto por uma casca formada por óxido de ferro, a qual não foi identificada no difratograma de raios X da amostra, conforme mostra a Figura 24, contudo os resultados de Mössbauer confirmam a presença deste óxido sobre a superfície da partícula FeCo.

As imagens de MET, o histograma de distribuição de tamanhos e o padrão de difração de elétrons obtidos para as partículas de FeCo sintetizadas em dibenzil éter com tempo de 120 minutos, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL, são apresentadas na Figura 35-(a-f).

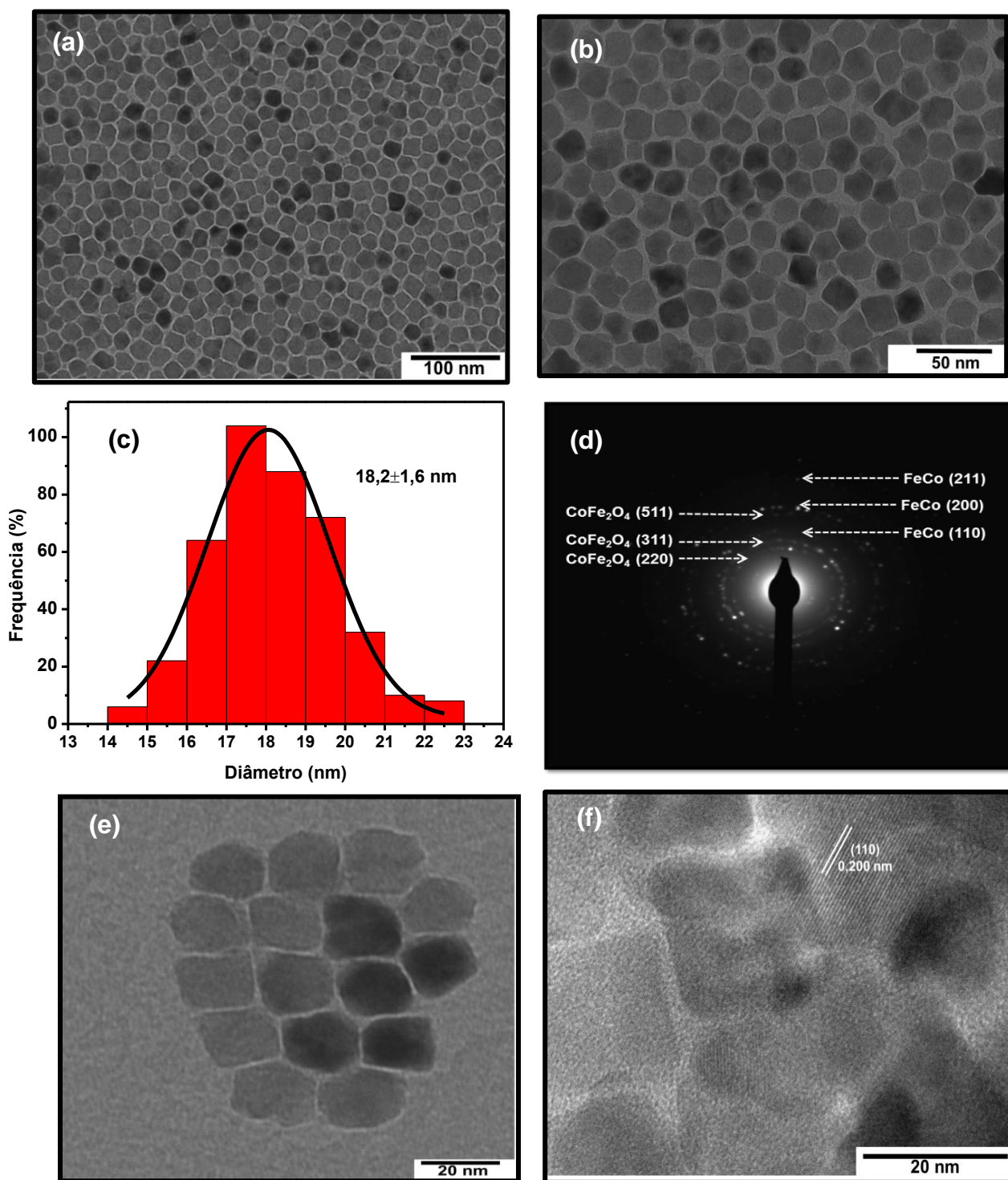


Figura 35 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL: **(a)** Imagem em 100 nm; **(b)** Imagem em 50 nm; **(c)** Histograma da distribuição de tamanhos; **(d)** Padrão de difração de elétrons; **(e)** Imagem em 20 nm; **(f)** Imagem em alta resolução com os espaçamentos interplanares da NP FeCo.

As imagens de MET obtidas para a amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL, mostram a obtenção de nanocubos irregulares com comprimento médio da borda de $18,2 \pm 1,6$ nm e monodispersos (grau de polidispersividade de 8,8%), Figura 35. A difração de elétrons de um grupo de partículas, Figura 35-d, mostra anéis de difração cujas distâncias interplanares calculadas são atribuídas aos planos de reflexão (110), (200) e (211) da liga FeCo, indicando a

obtenção desta fase, entretanto, na mesma imagem foram também encontrados anéis de difração característicos de uma outra fase cristalina com valores de distâncias atribuídos aos planos de difração (220), (311) e (511) do óxido CoFe_2O_4 , gerado na superfície da partícula FeCo por passivação. Este resultado está em concordância com as observações realizadas nas imagens de MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL. Na imagem de TEM em alta resolução, Figura 35-f, foram encontrados espaçamentos interplanares de 0,200 nm correspondentes aos planos de reflexão (110) da estrutura cúbica de corpo centrado da liga FeCo.

A forma das partículas é governada pela termodinâmica do sistema. A taxa relativa de deposição dos átomos sobre as várias faces governam a forma de um cristal. Embora o equilíbrio da forma seja alcançado por faces com o mínimo de energia livre, a forma final depende das condições da reação tais como temperatura, tempo de reação, concentração e outros parâmetros externos como solventes, estabilizantes e impurezas. Para o caso de partículas de Fe e FeCo, a literatura tem mostrado a forma cúbica como sendo a predominante em altas temperaturas⁴¹. Neste trabalho, partículas com formas cúbicas foram somente observadas com o uso do dibenzil éter. Este resultado evidencia a participação do solvente no processo de crescimento desses cristais. O crescimento dos nanocubos foi acompanhado através das imagens de MET obtidas para as amostras Fe₆₀Co₄₀ preparadas em dibenzil éter nos demais tempos de síntese de 30, 60, 180 e 300 minutos, apresentadas nas Figuras 36, 37, 38 e 39, respectivamente.

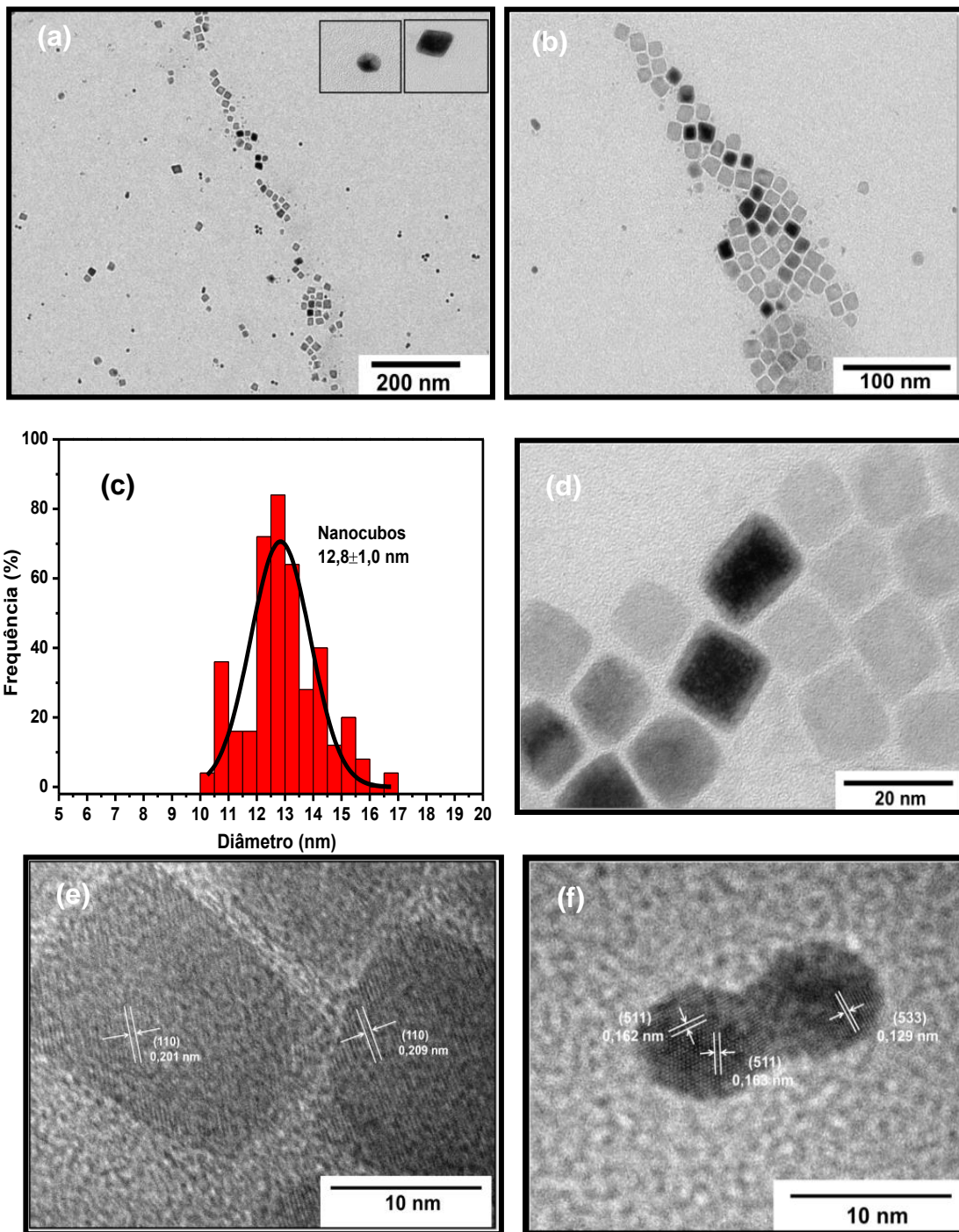


Figura 36 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-30'-AO:OL: **(a)** Imagem em 200 nm; **(b)** Imagem em 100 nm; **(c)** Imagem em 20 nm; Imagens em alta resolução com os espaçamentos interplanares das **(d)** partículas cúbicas e **(e)** partículas esféricas; **(f)** Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.

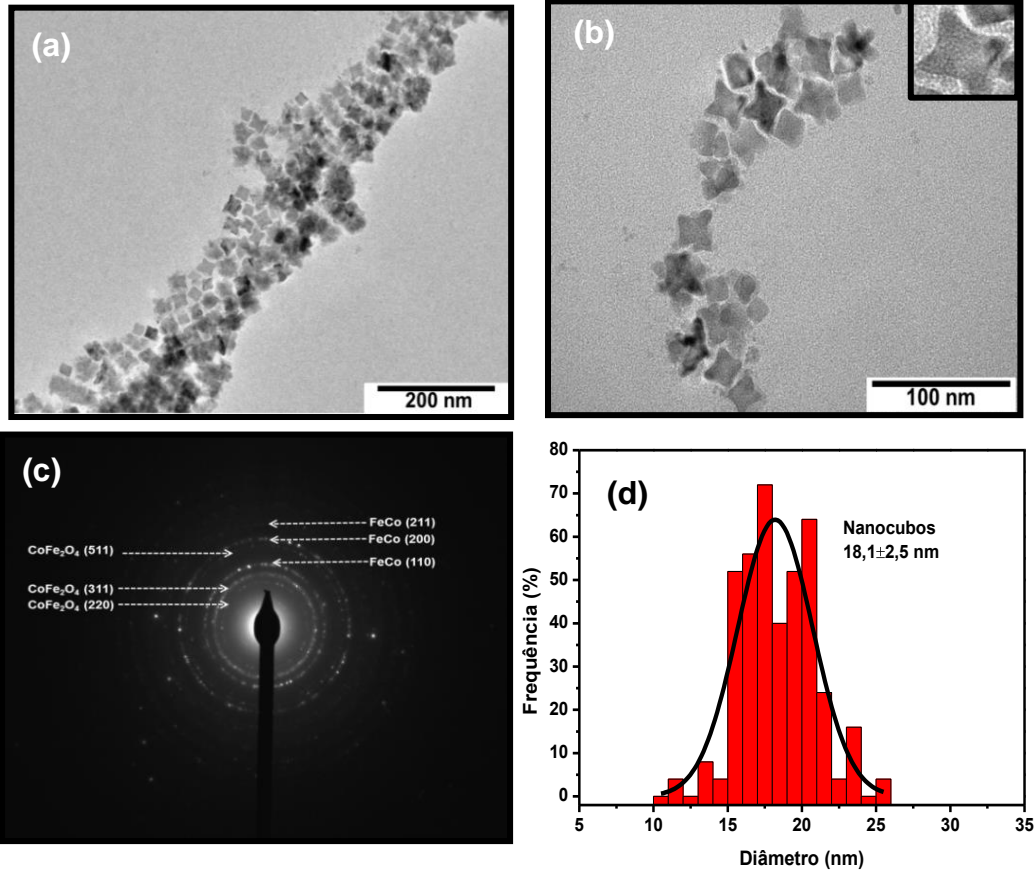


Figura 37 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-60'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 100 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.

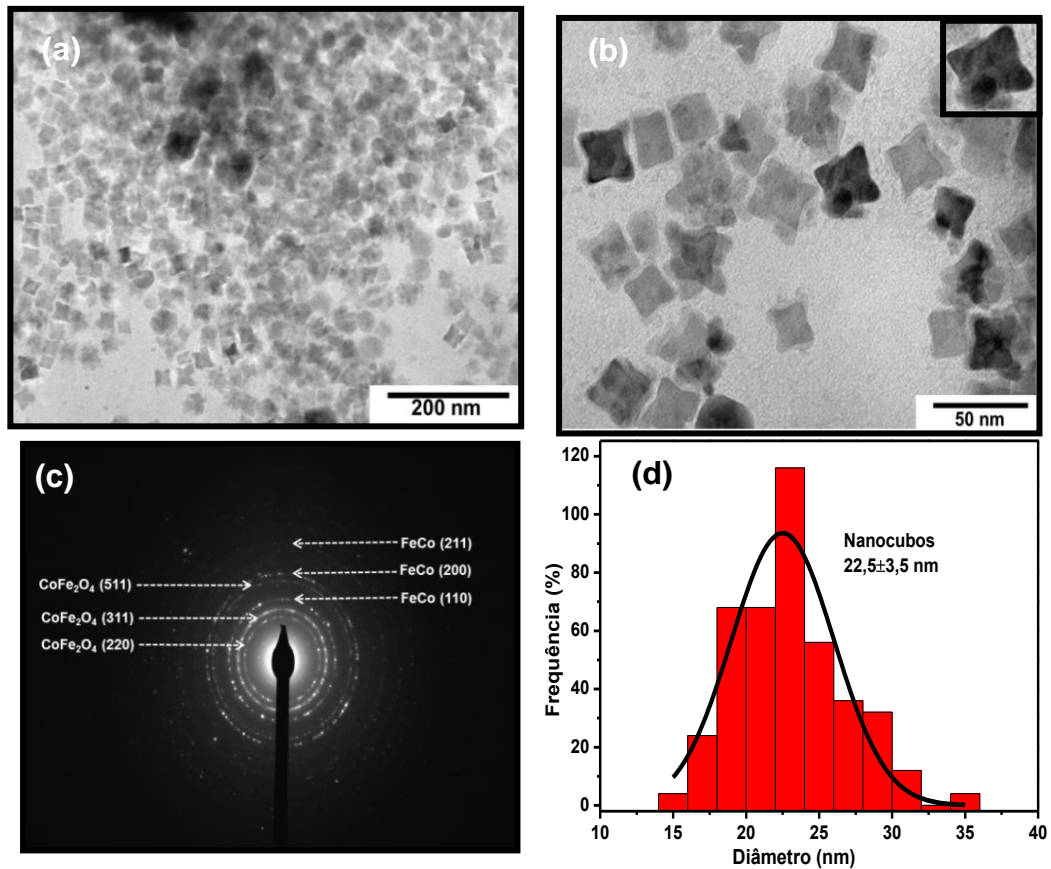


Figura 38 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL: (a) Imagem em 200 nm; (b) Imagem em 50 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.

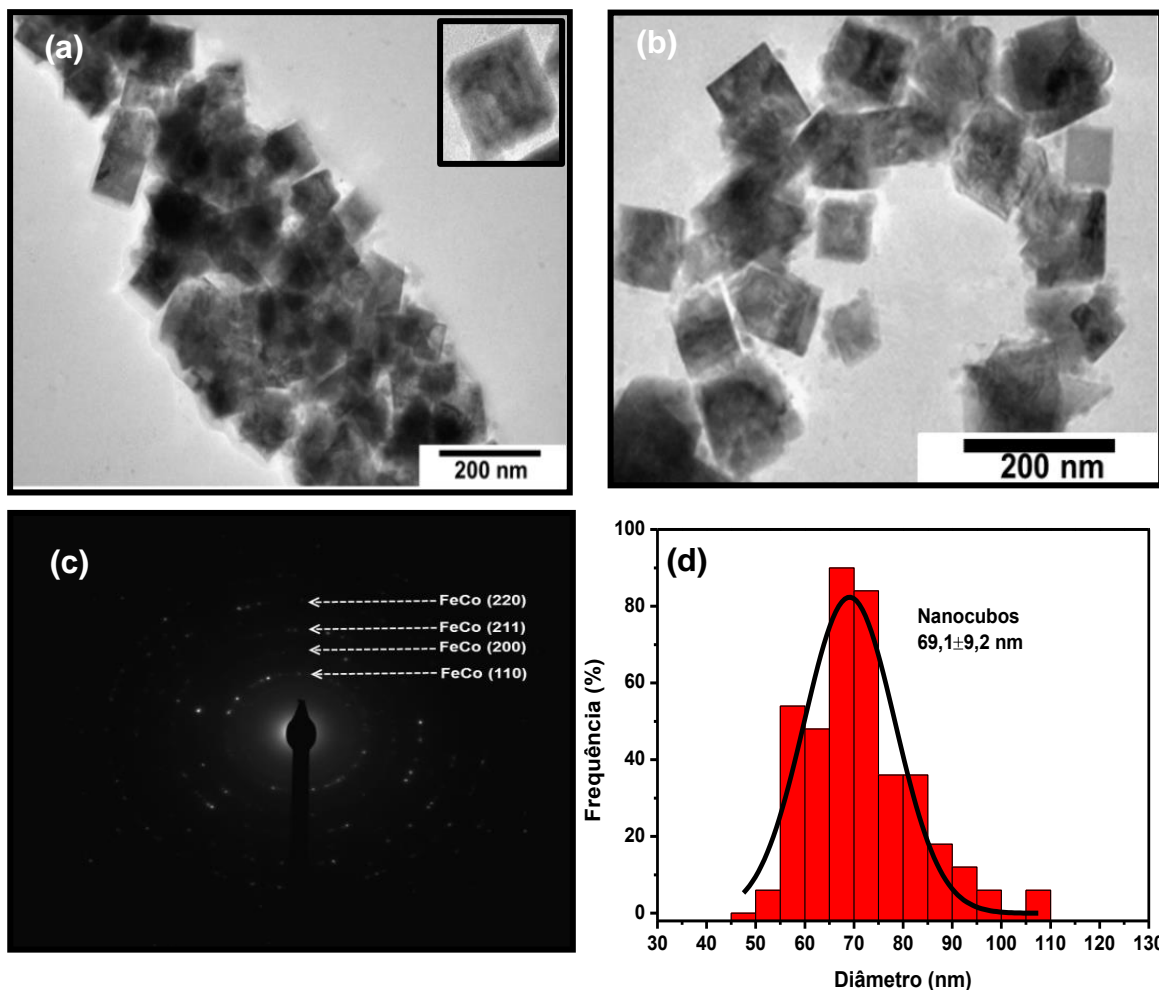


Figura 39 - MET da amostra Fe₆₀Co₄₀-DB-H₂-298°C-300'-AO:OL: (a) e (b) Imagens em 200 nm; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos dos nanocubos da liga FeCo.

As imagens de MET obtidas para a amostra Fe₆₀Co₄₀ preparada com 30 minutos, Figura 36, mostram a coexistência de partículas cúbicas e esféricas. Os nanocubos com tamanhos médios de $12,8 \pm 1,0$ nm representam a fase da liga FeCo, já que estes foram também observados na amostra Fe₆₀Co₄₀ preparada com 120 minutos, na qual os resultados de DRX mostram a obtenção da liga FeCo, Figura 27-d. As imagens em alta resolução obtidas para os nanocubos, Figura 36-e, mostram grupos de planos atômicos cujos espaçamentos medidos em torno de 0,200 nm são atribuídos aos planos de reflexão (110) da estrutura cúbica de corpo centrado da liga FeCo. Adicionalmente, para partículas esféricas, Figura 36-f, foram encontrados nas imagens em alta resolução espaçamentos interplanares cujos valores de 0,129, 0,162 e 0,163 nm indicam a presença de outra fase na amostra, constituída por óxidos. Os espaçamentos com 0,129 nm e com valores próximos a 0,160 nm podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos de reflexão (533) e (511) de óxidos com estrutura do tipo espinélio (JCPDS # 22-1086). Estes resultados corroboram com os dados de DRX e Mössbauer, os quais evidenciam a formação das NP da liga juntamente com outra fase de óxido. Nas imagens de

MET da amostra preparada com 60 minutos, Figura 37, também pode se observar a presença dos nanocubos com formas mais irregulares e tamanhos médios maiores de $18,1 \pm 2,5$ nm. Além disso, um aglomerado de partículas esféricas ocorre juntamente com esses nanocubos. O padrão de difração de elétrons de área selecionada é característico de amostras policristalinas e corresponde a uma mistura da liga FeCo com os óxidos, como mostra a Figura 37-c. Estas fases são também identificadas nos resultados de DRX e Mössbauer, Figuras 27-c e 33-c, respectivamente. Nos tempos de 120 e 180 minutos somente nanocubos irregulares, com tamanhos médios de $18,2 \pm 1,6$ e $22,5 \pm 3,5$ nm, respectivamente, são observados nas imagens de MET, Figuras 35 e 38. A fase de óxido identificada nos padrões de difração de elétrons é proveniente da oxidação da superfície das partículas, tendo em vista que os resultados de DRX mostram a obtenção exclusiva da liga, Figura 27-d. e 27-e, para ambas amostras. As imagens da amostra preparada com tempo de 300 minutos, Figura 39, mostram a presença de nanocubos com bordas bem definidas e maiores tamanhos médios de $69,1 \pm 9,2$ nm. No padrão de difração de elétrons foram identificados somente planos de reflexão característicos da liga FeCo. Partículas metálicas com tamanhos maiores possuem menor reatividade química, devido à baixa razão área de superfície/volume, e por isso são mais estáveis frente à oxidação durante a exposição ao ar.

A morfologia e o tamanho das partículas FeCo podem ser influenciados pela razão molar dos precursores de Fe e Co presentes na síntese³⁶. De fato, Kodama e colaboradores⁴⁵ observaram que a morfologia das partículas de FeCo, preparadas pelo processo de redução por poliol, varia da forma cúbica para aproximadamente esférica quando as partículas são ricas em sua composição de ferro ou cobalto, respectivamente. Assim, neste trabalho, partículas de FeCo sintetizadas com as proporções atômicas de $Fe_{50}Co_{50}$ e $Fe_{40}Co_{60}$, em dibenzil éter, foram também analisadas por microscopia eletrônica.

Na Figura 40 são apresentadas as imagens de MET obtidas para amostra $Fe_{50}Co_{50}$ -DB- H_2 -298°C-180'-AO:OL em baixa resolução juntamente com o padrão de difração de elétrons e o histograma da distribuição de tamanhos. Em adição, na Figura 41, são mostradas as imagens obtidas em alta resolução para essa amostra. Imagens de MEV foram também obtidas para a amostra $Fe_{50}Co_{50}$ -DB- H_2 -298°C-180'-AO:OL e são apresentadas na Figura 42. Para a amostra $Fe_{40}Co_{60}$ -DB- H_2 -298°C-180'-AO:OL, as imagens de MET obtidas juntamente com os histogramas de distribuição de tamanhos são apresentados na Figura 43.

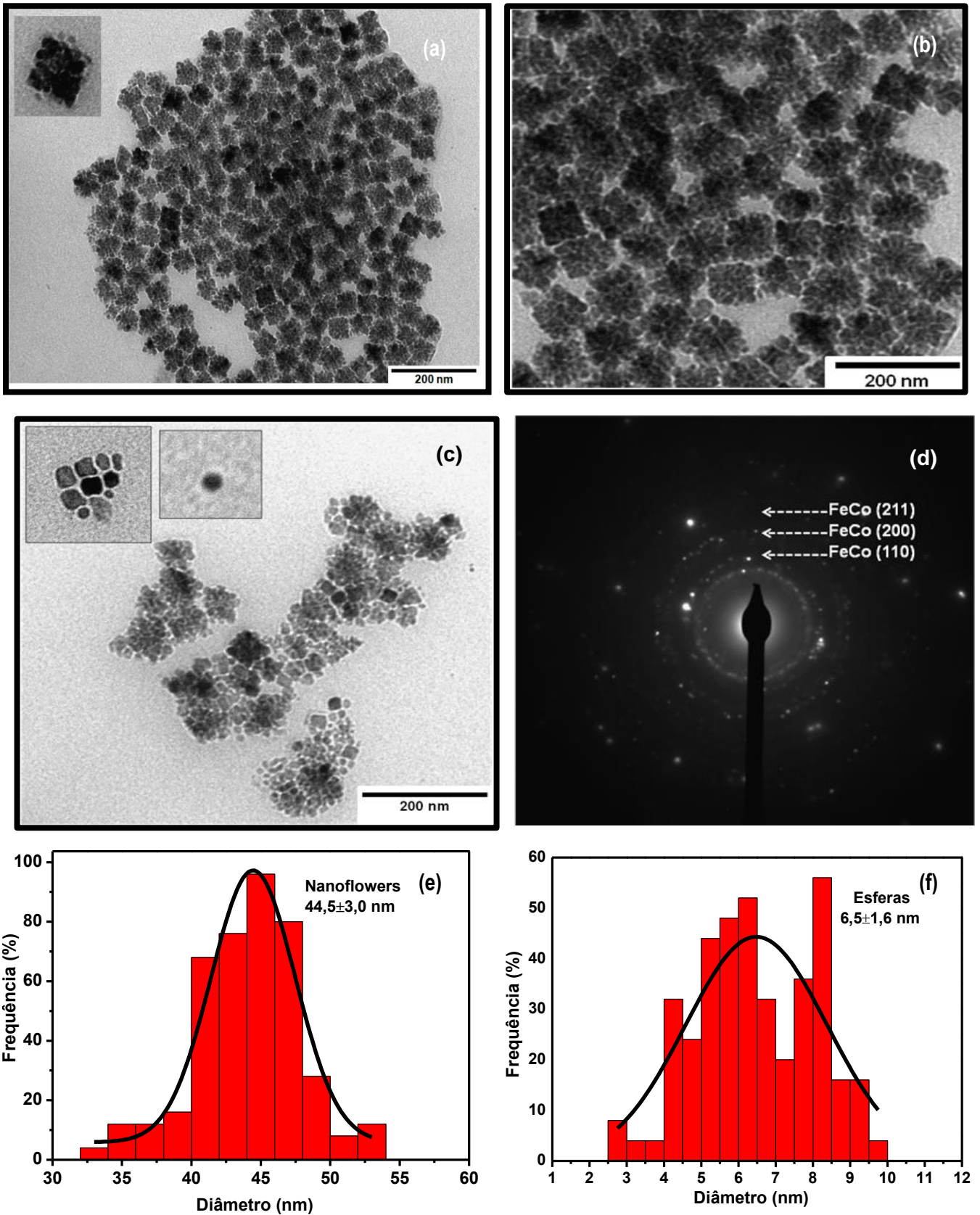


Figura 40 – (a), (b) e (c) Imagens de MET em 200 nm; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Histograma da distribuição de tamanho para os arranjos em nanoflowers; (f) Histograma da distribuição de tamanho para as partículas esféricas observadas na amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL.

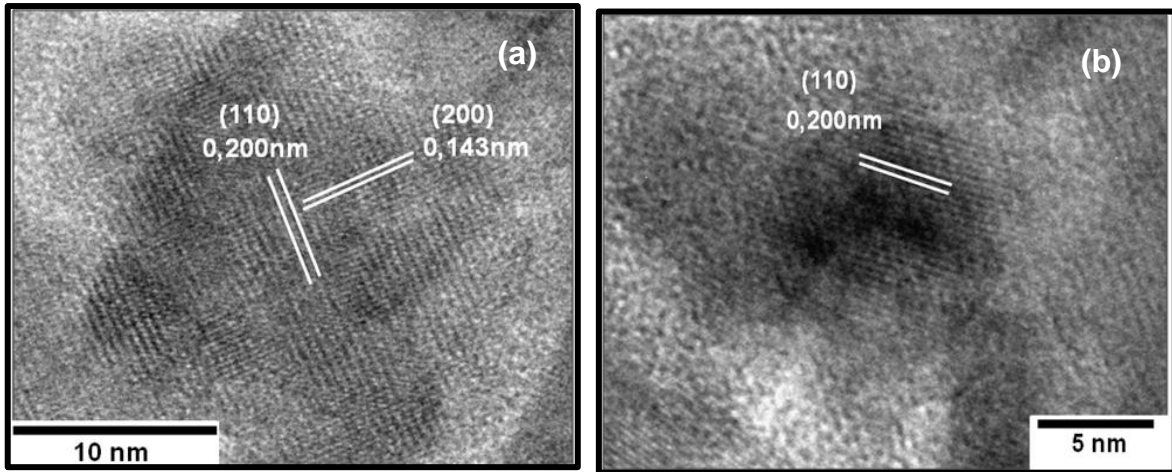


Figura 41 - Imagens de MET em alta resolução da amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL com os espaçamentos interplanares do FeCo (a) Partículas em formas cúbicas; (b) Partículas em formas esféricas

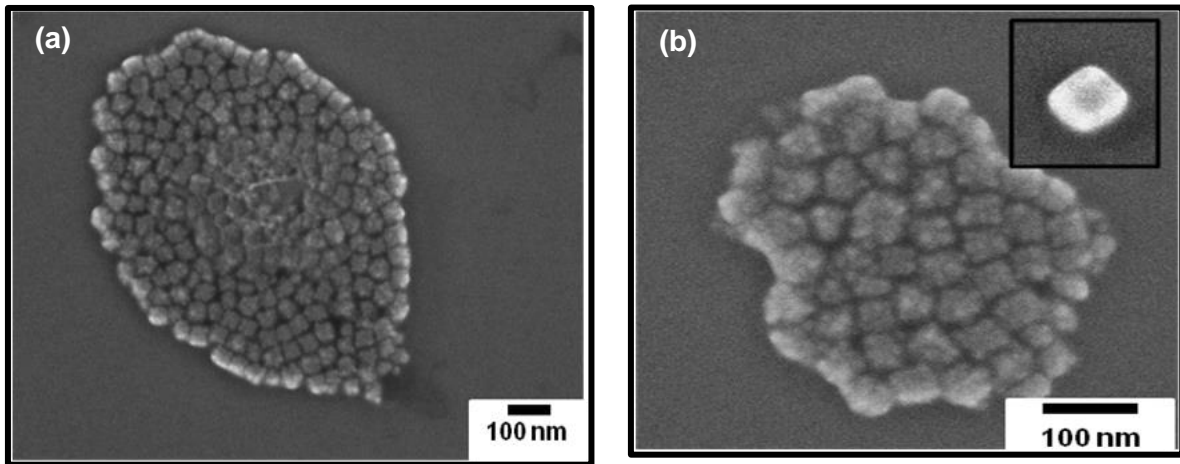


Figura 42- Imagem de MEV da amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (a) 80.000 X de aumento (b) 150.000 X de aumento.

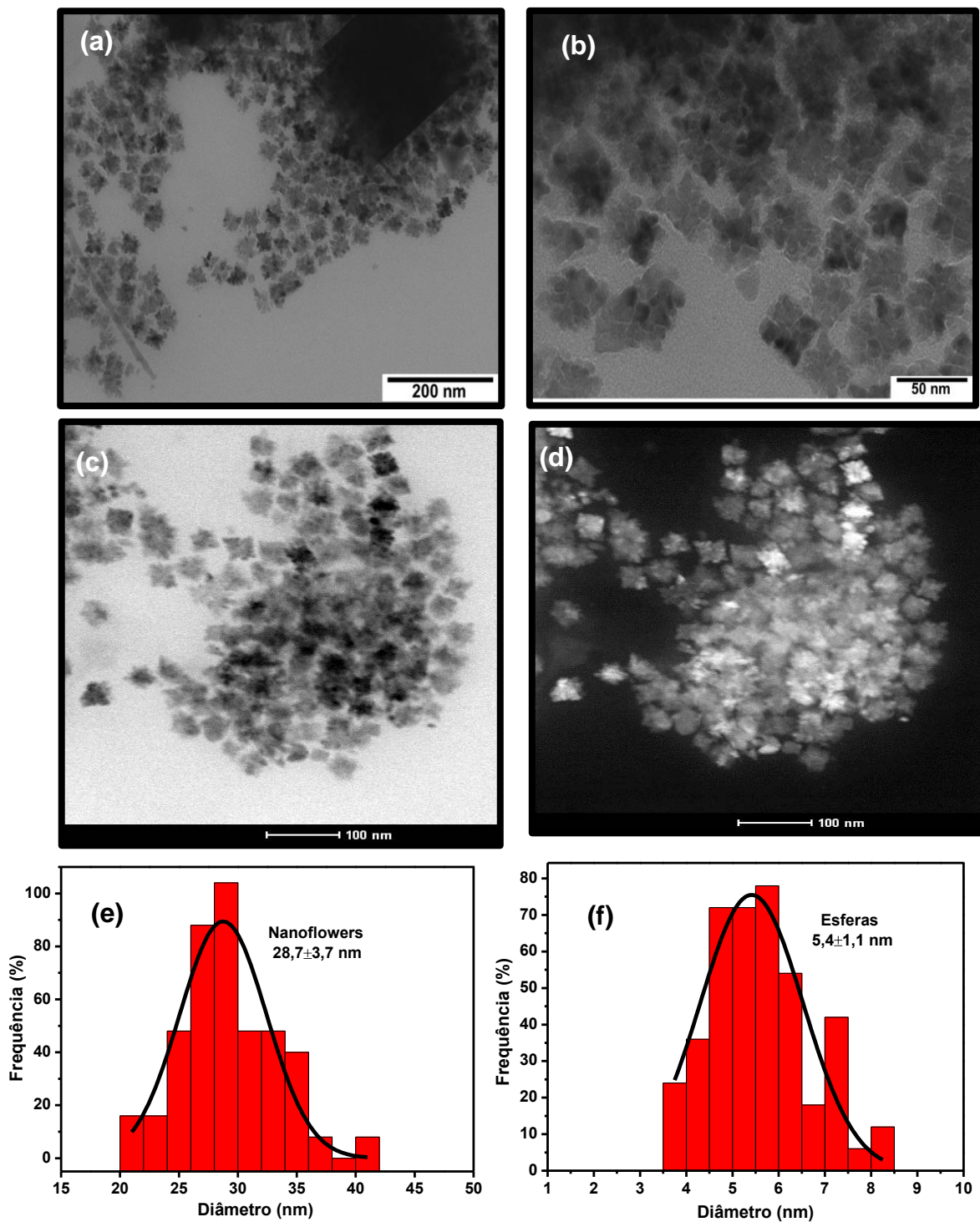


Figura 43– Imagens de MET: (a) 200 nm; (b) 50 nm; Imagens no modo MEVT: (c) 100 nm; (d) 100 nm (campo escuro); (e) Histograma da distribuição de tamanho para os arranjos em nanoflowers; (f) Histograma da distribuição de tamanho para as partículas esféricas observadas na amostra Fe₄₀Co₆₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL.

Para amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, Figura 40, observam-se em maior extensão aglomerados de partículas esféricas, com diâmetro médio estimado de $6,5 \pm 1,6$ nm, auto-organizados na forma de cubos os quais possuem tamanhos médio de $44,5 \pm 3,0$ nm. Os arranjos obtidos possuem estruturas similares à morfologia do tipo flor (nanoflower-like structures)¹³⁹. A organização destes arranjos surge de um estado de equilíbrio alcançado entre

as forças atrativas associadas ao caráter magnético das partículas e as forças de repulsão estérica advindas da presença de surfactantes na superfície das partículas. Estruturas de FeCo com morfologia do tipo flor, com tamanhos médio de 615 nm foram obtidas por Wei e colaboradores³⁶ por meio da redução dos íons Fe^{2+} e Co^{2+} , em meio aquoso, com hidrazina na presença de poli(etilenoglicol) e ciclohexano, em temperatura baixa (78°C). Em algumas regiões das imagens foram também encontradas partículas com formas cúbicas irregulares, com comprimento médio da borda entre 15 -18 nm. O padrão de difração de elétrons na área selecionada de um grupo de partículas apresenta anéis de difração característicos da fase cristalina cúbica de corpo centrado das partículas de FeCo, como verificado no difratograma de raios X. Concomitantemente, as imagens em alta resolução das partículas cúbicas e esféricas, Figuras 41-a e 41-b, respectivamente, mostram espaçamentos interplanares periódicos de 0,200 e 0,143 nm correspondentes as distâncias dos planos (110) e (200) atribuídos a liga de FeCo. Adicionalmente, as imagens de MEV apresentadas na Figura 42 confirmam a formação dos arranjos nanoflowers.

Para a amostra $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}\text{-DB-H}_2\text{-}298^\circ\text{C-}180'\text{-AO:OL}$, Figura 43, em todas as imagens observam-se partículas esféricas com diâmetros médio de $5,4\pm 1,1$ nm auto-organizadas em estruturas do tipo flor com tamanhos de $28,7\pm 3,7$ nm. Nas regiões analisadas por MET não foram encontrados nanocubos misturados aos arranjos, o que é coerente com o baixo conteúdo de ferro da amostra.

A Figura 44, apresenta a imagem de MET e o histograma da distribuição de tamanhos obtidos para as partículas de FeCo revestidas pelo polímero PVP-10, amostra $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}\text{-DO-H}_2\text{-}286^\circ\text{C-}120'\text{-PVP10}$.

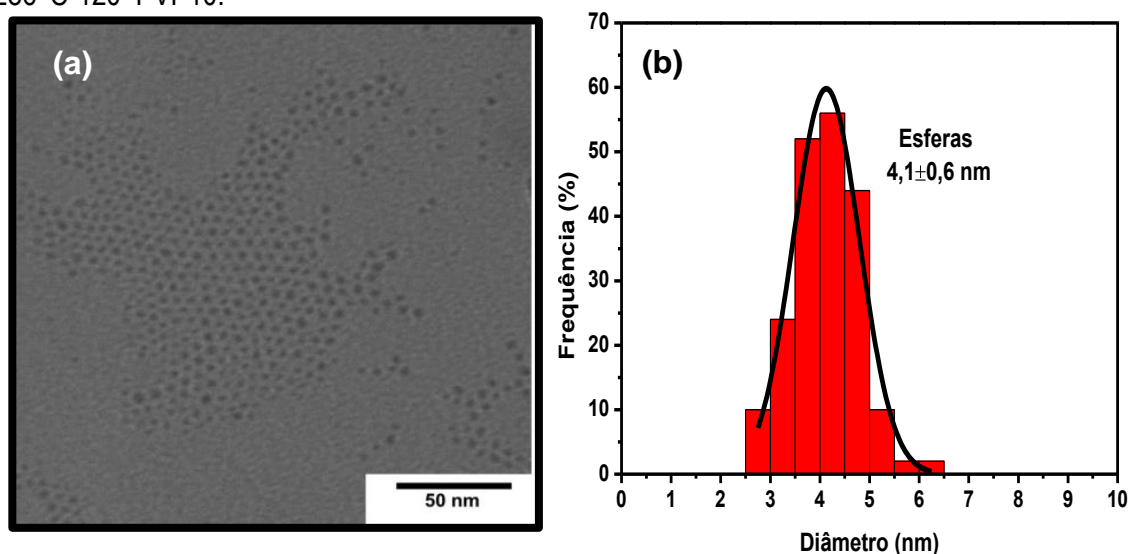


Figura 44– (a) Imagens de MET em 50nm; **(b)** Histograma da distribuição de tamanho para a amostra $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}\text{-DO-H}_2\text{-}286^\circ\text{C-}120'\text{-PVP10}$.

Para a amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP10, Figura 44, a imagem de MET mostra a obtenção de partículas isoladas com formas esféricas e diâmetros médios de 4,1±0,6 nm. Contudo nas imagens, foram também observados alguns aglomerados dessas partículas. A diferença encontrada entre os valores de tamanhos estimados na MET e no DRX pela equação de Scherrer (20 nm) é consistente com a presença dos aglomerados na amostra. Comparativamente a amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Figura 34, onde partículas de FeCo foram preparadas com o uso do par de surfactantes ácido oleico e oleilamina como agentes estabilizantes, observa-se uma redução no tamanho médio das partículas. Este resultado sugere que o polímero PVP seja mais eficiente que os surfactantes com relação ao controle do crescimento das partículas, que pode ser devido ao seu alto peso molecular bem como a sua estrutura química com longas cadeias orgânicas. Desta forma, partículas com menores tamanhos são formadas no sistema. Kodama e colaboradores⁴⁵ observaram resultados similares para partículas de FeCo preparadas pelo método do poliálcool convencional, com etileno glicol como agente redutor, utilizando no sistema diferentes agentes estabilizantes tais como oleilamina, dodecilbenzenosulfonato de sódio, ácido oleico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido carboxílico adamantino e PVP, os quais são conhecidos pela elevada afinidade de interação com superfícies de óxidos ou superfícies metálicas. Neste sistema, a obtenção de sistemas monodispersos foi possível somente com o uso do PVP. Os produtos obtidos com os demais surfactantes na superfície apresentaram distribuições de tamanhos mais largas.

5.1.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia vibracional na região do Infravermelho foi empregada no estudo da caracterização dos agentes de superfície incorporados nas partículas, pois esta fornece informações sobre a estrutura química das moléculas orgânicas (surfactantes ou polímeros) adsorvidas e detalhes sobre a natureza das interações destas espécies com as partículas. Os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para o ácido oleico e a oleilamina puros e para as partículas de FeCo recobertas com esses surfactantes preparadas nas amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL', Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL são apresentados nas Figuras 45, 46, 47 e 48. As atribuições das principais bandas observadas nesses espectros estão descritas na Tabela 15.

Os espectros no infravermelho obtidos para os polímeros puros PVP10 e PVP40 e para as partículas de FeCo recobertas com esses polímeros preparadas nas amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40 são

apresentados nas Figuras 49, 50, 51, 52, 53 e 54. As principais bandas observadas nos espectros e suas respectivas atribuições são listadas na Tabela 16.

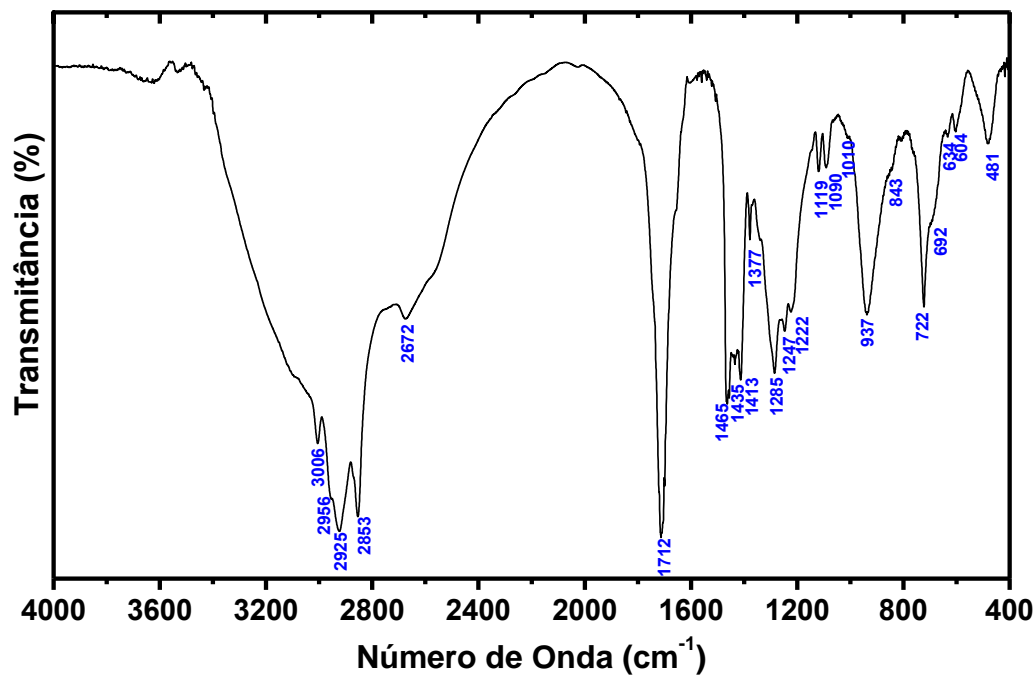


Figura 45 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do surfactante ácido oleico.

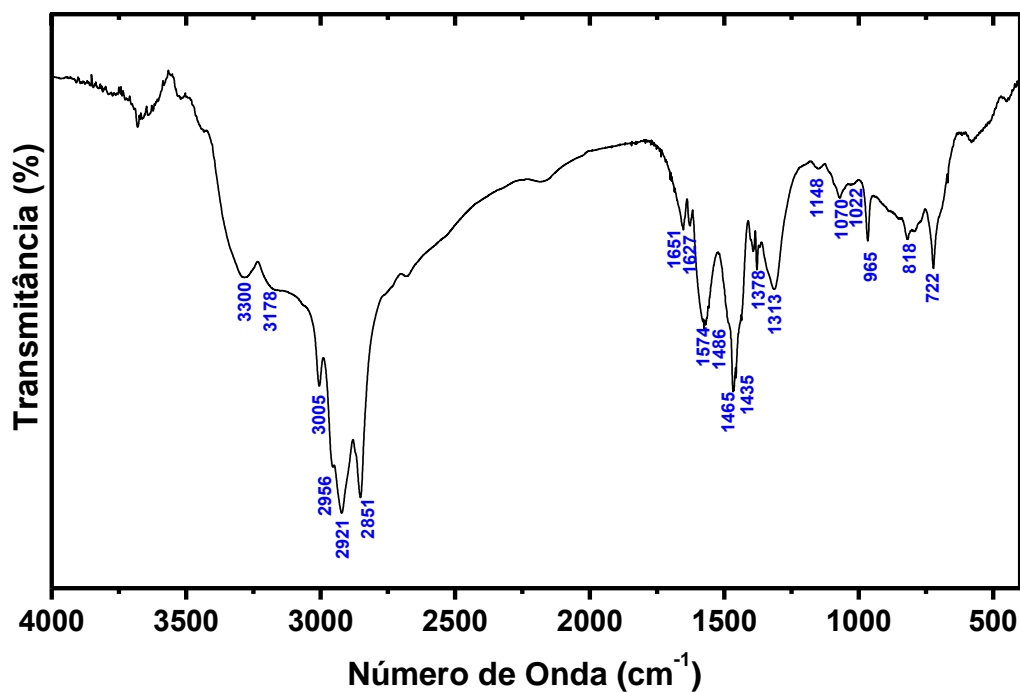


Figura 46 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do surfactante oleilamina.

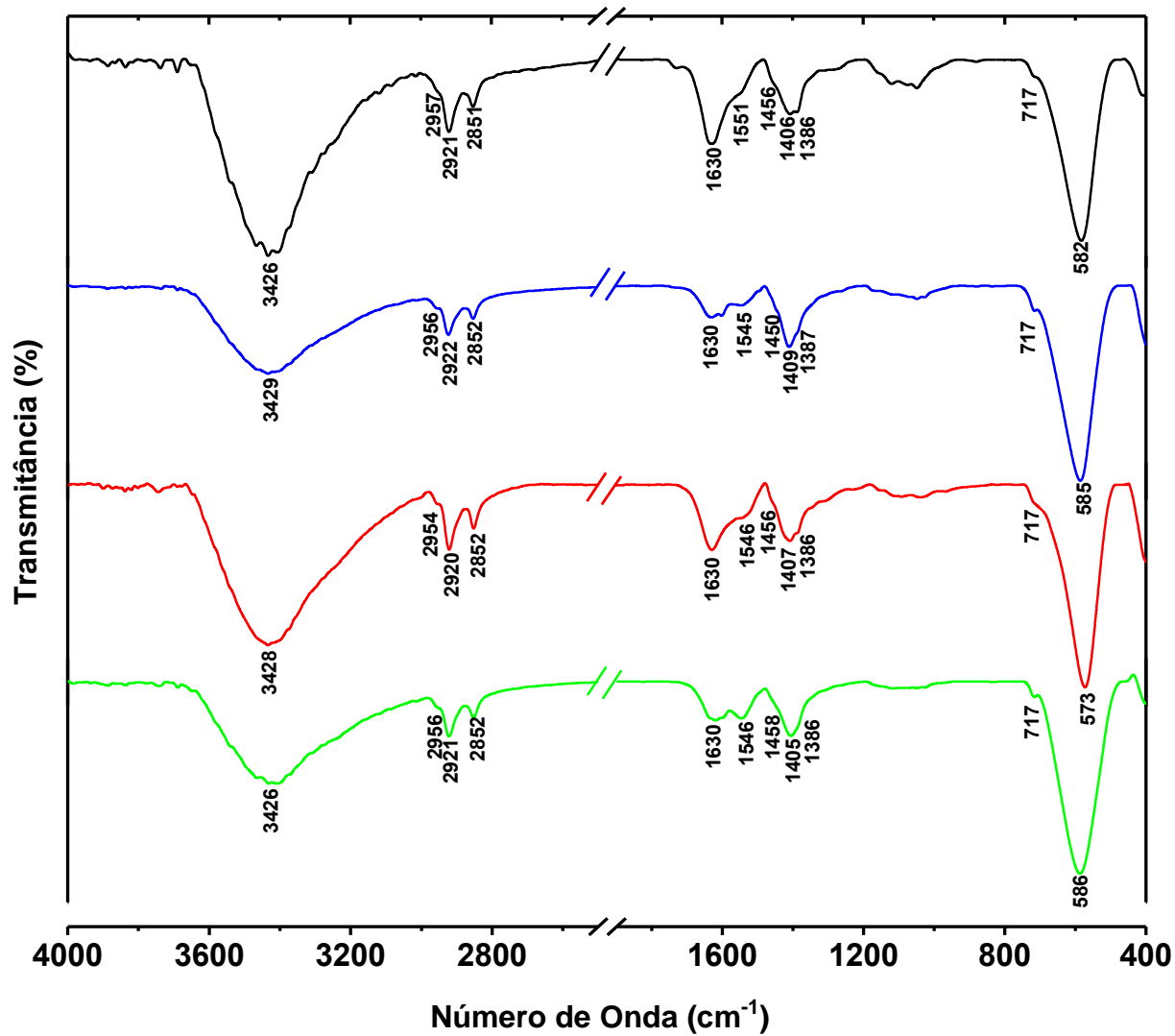


Figura 47 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL' (preto); Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL' (azul); Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (vermelho); Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (verde) obtidos em pastilhas de KBr.

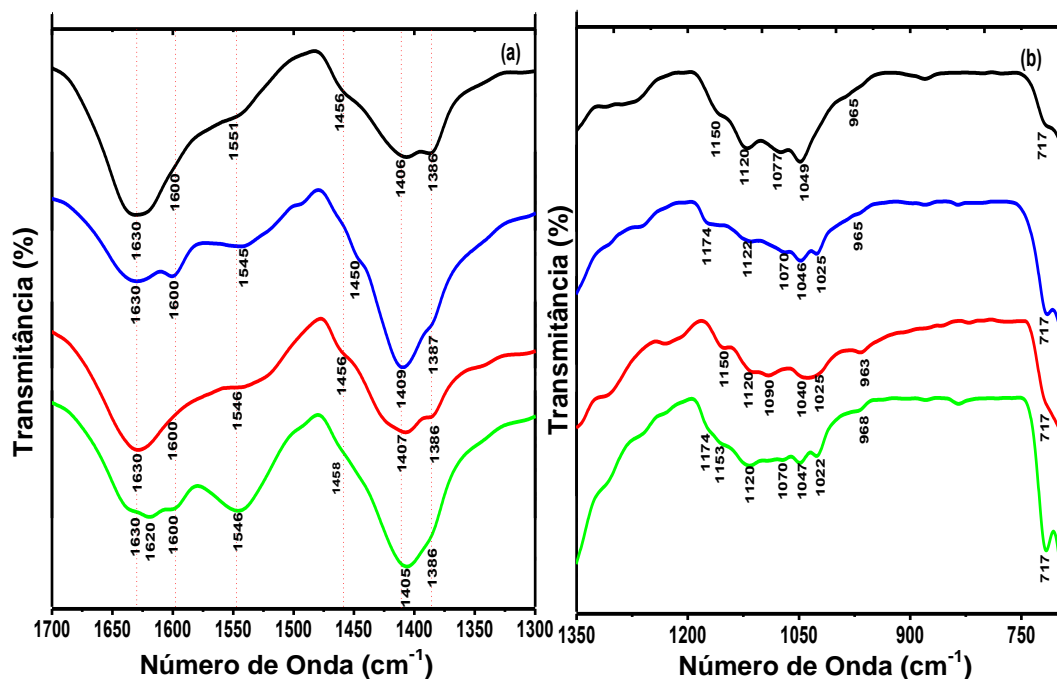


Figura 48 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho das amostras: Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL' (preto); Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL' (azul); Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL (vermelho); Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL (verde) obtidos em pastilhas de KBr; (a) na região de 1700 – 1300 cm⁻¹ e (b) na região de 1300 – 700 cm⁻¹.

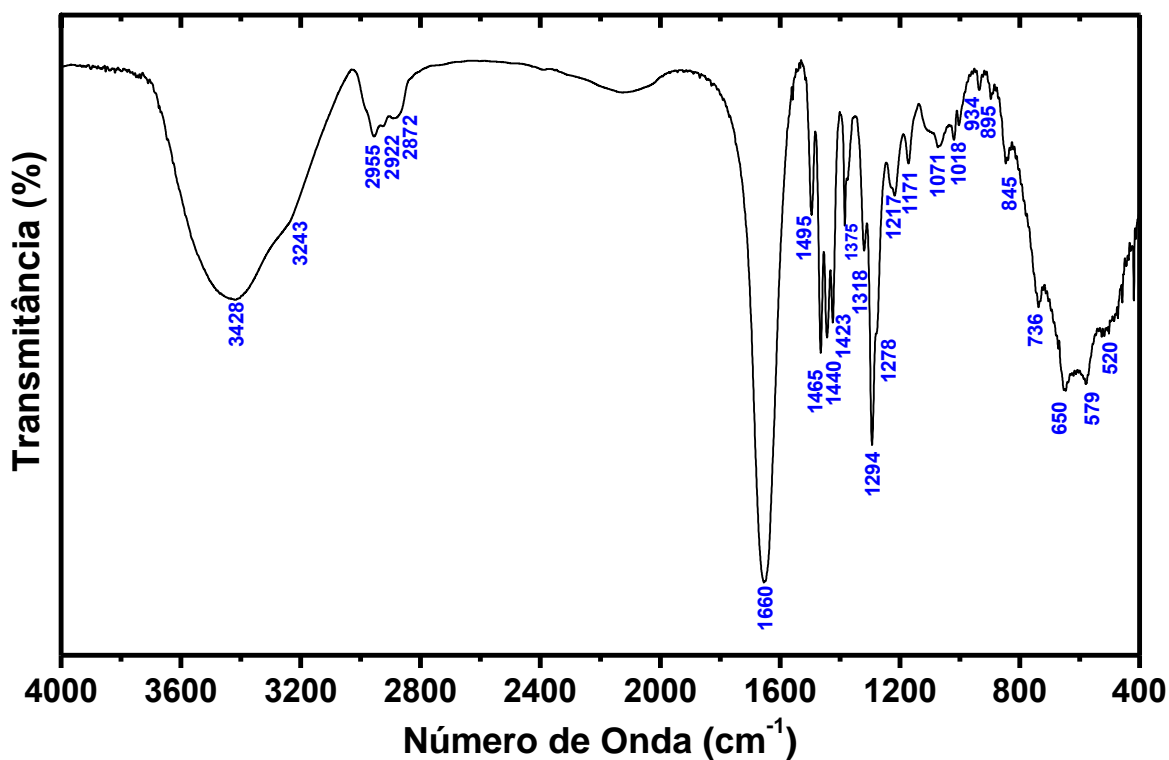


Figura 49 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do polímero PVP10 obtido em pastilhas de KBr.

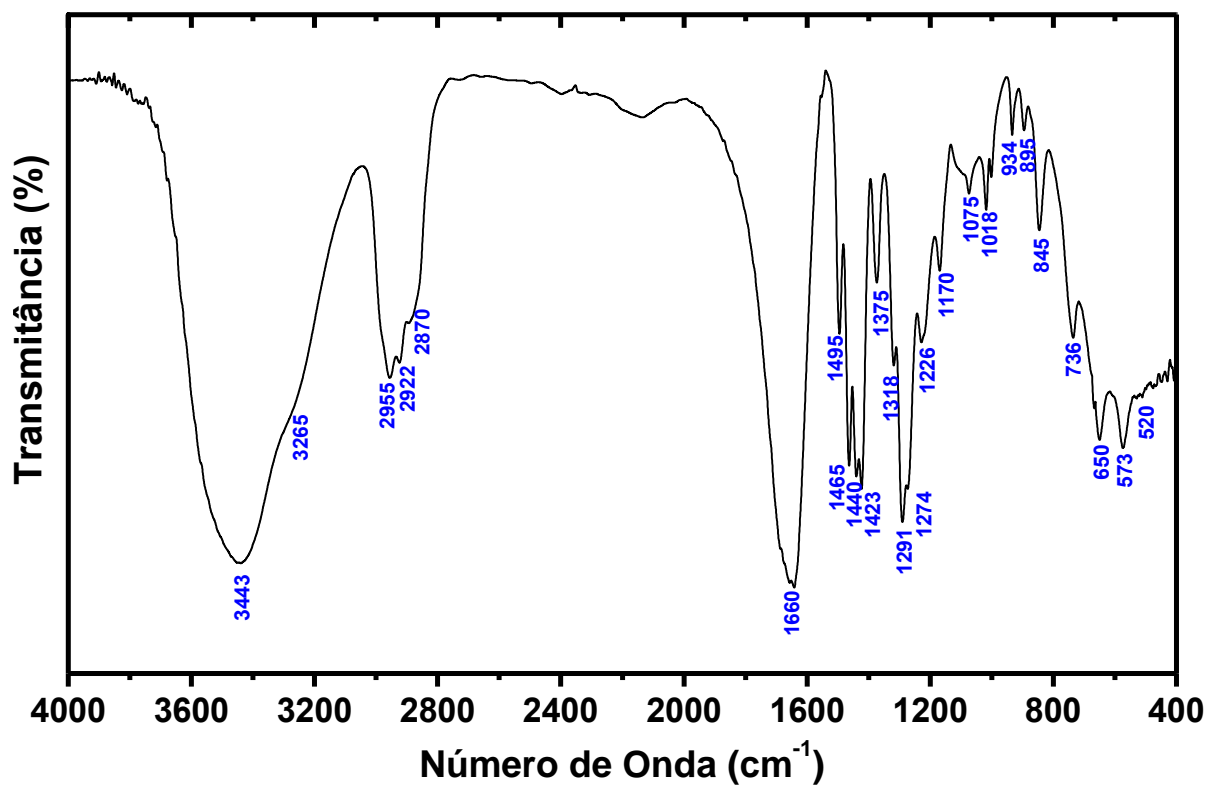


Figura 50 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do polímero PVP40 obtido em pastilhas de KBr.

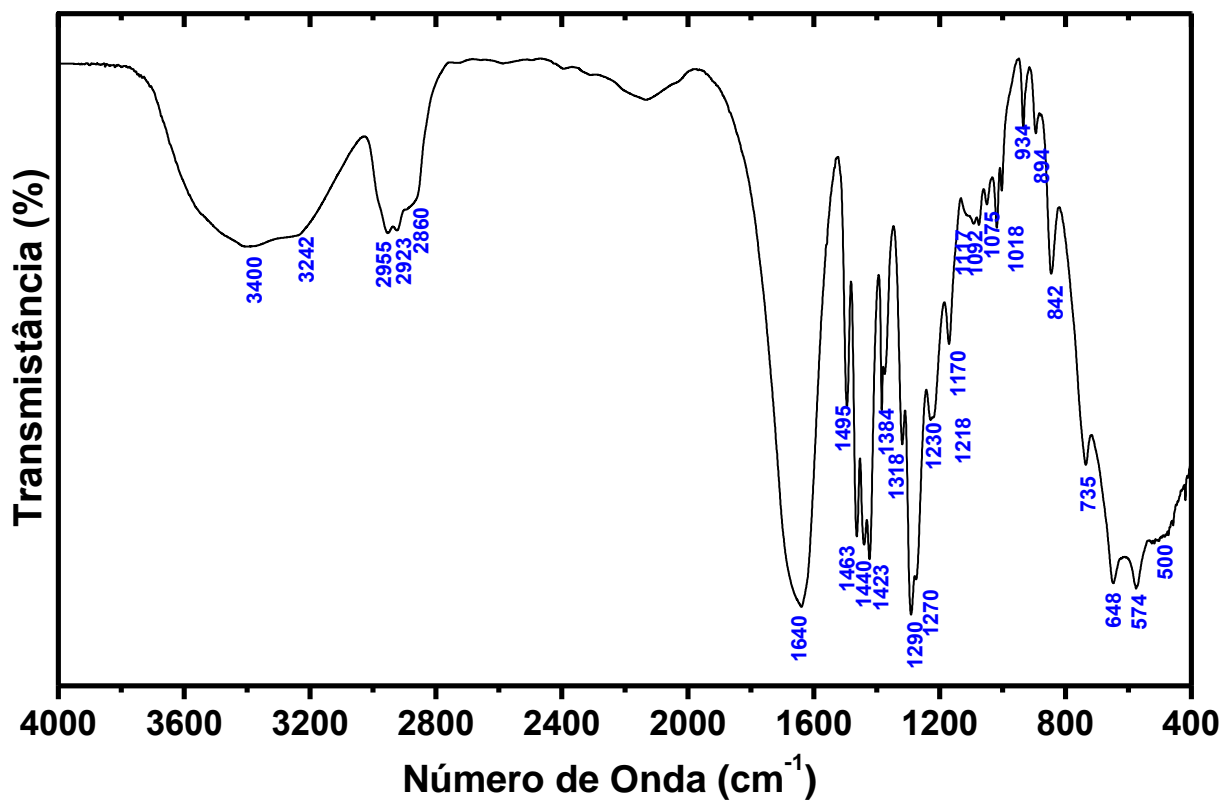


Figura 51 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 obtido em pastilhas de KBr.

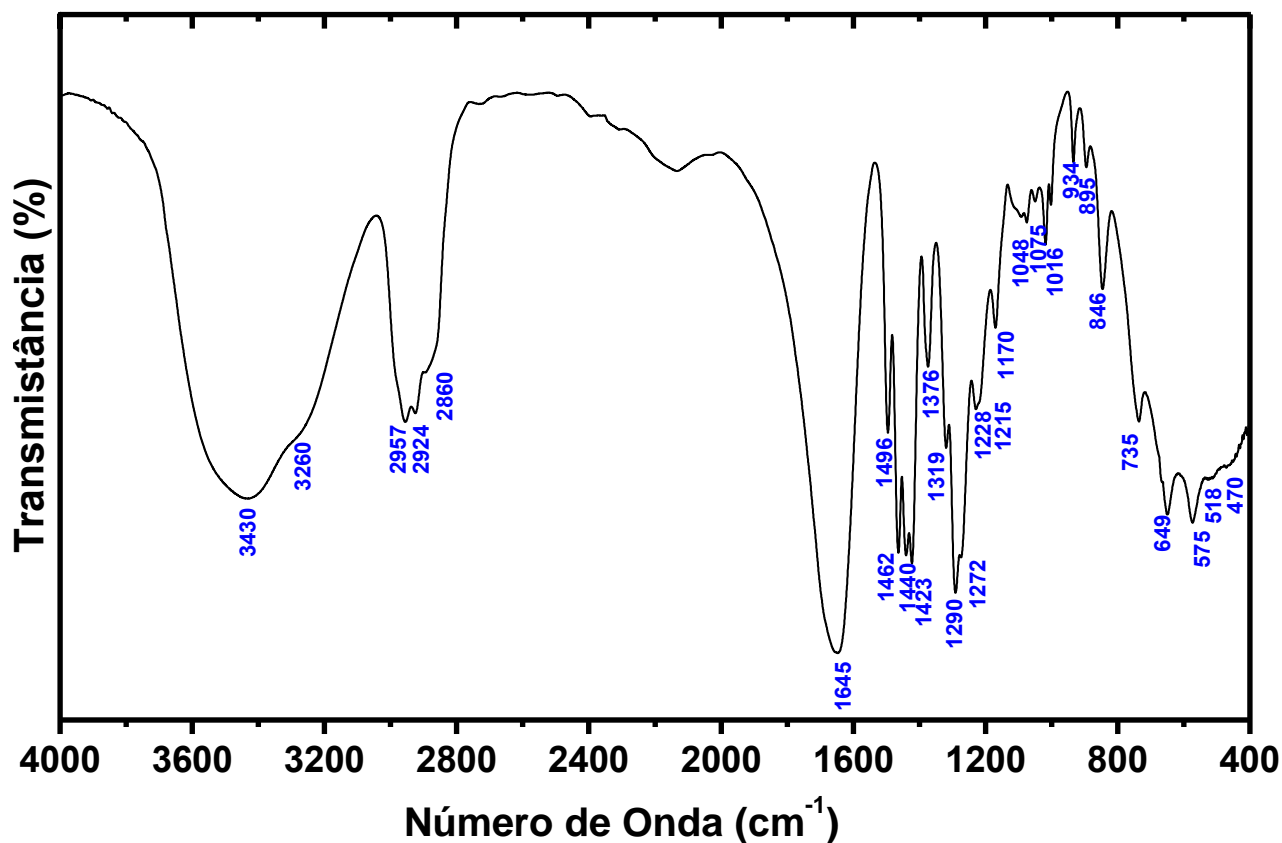


Figura 52 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40 obtido em pastilhas de KBr.

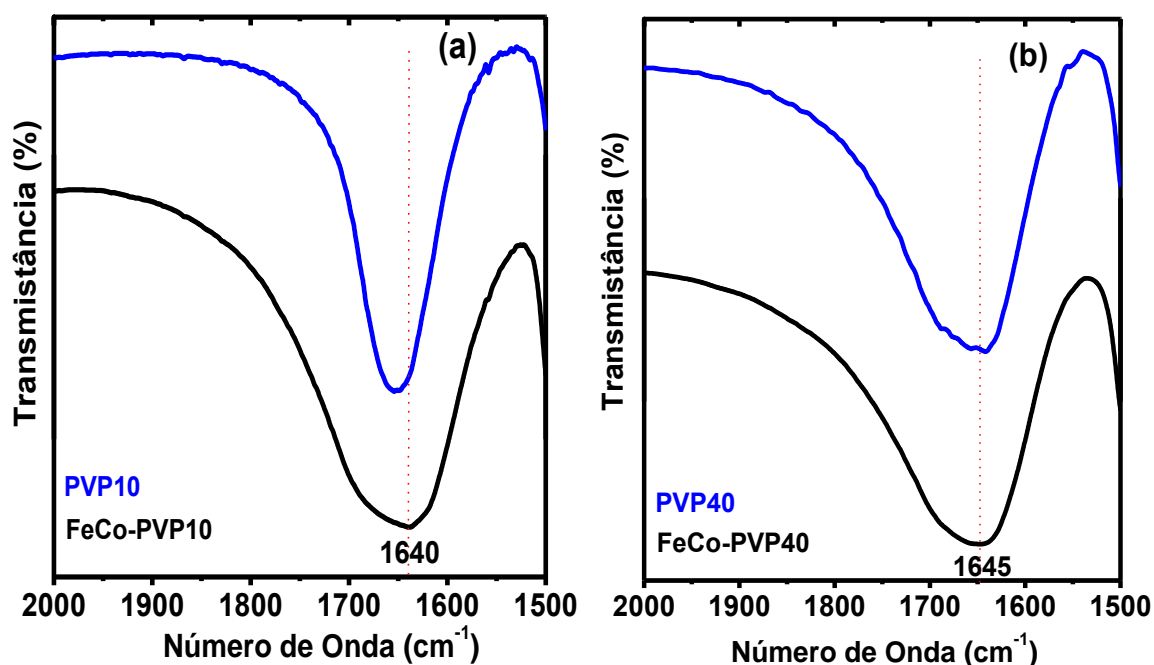


Figura 53 - Espectro vibracional na região do Infravermelho das amostras (a) PVP10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10; (b) PVP40 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40 obtidos em pastilhas de KBr, na região de 2000 – 1500 cm⁻¹.

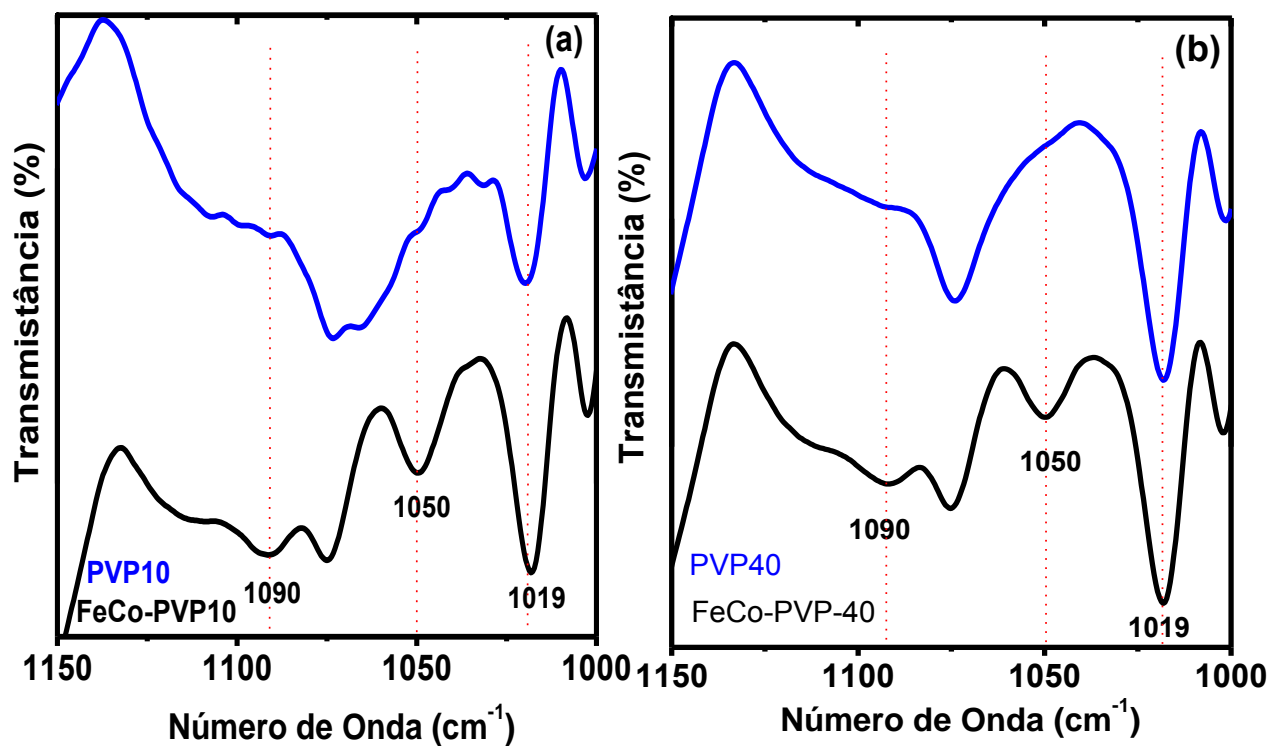


Figura 54 - Espectro vibracional na região do Infravermelho das amostras (a) PVP10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10; (b) PVP40 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40, obtidos em pastilhas de KBr, na região de 1150 – 1000 cm^{-1} , obtido em pastilhas de KBr.

Tabela 15 – Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho dos surfactantes ácido oleico e oleilamina e das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL.

Ácido Oleico*	Oleilamina*	Frequência (cm ⁻¹)				Atribuição
		FeCo-60:40-DO-120'	FeCo-60:40-DB-180'	FeCo-50:50-DO-180'	FeCo-50:50-DB-180'	
3500-2500	–	3426	3429	3426	3428	v(N-H) + v(O-H)
–	3300 e 3178					
3006	3006	3015	3015	3013	3013	vC-H (–CH=)
2956	2956	2957	2956	2954	2956	v _{as} (CH ₃)
2925	2922	2921	2922	2920	2921	v _{as} (CH ₂)
2871	2871	–	–	–	–	v _s (CH ₃)
2853	2854	2851	2852	2852	2852	v _s (CH ₂)
1712	–	–	–	–	–	v(C=O)
1654	1651	1630	1630	1630	1630	v(C=C)
–	1627 e 1574	1600	1600	1600	1620 e 1600	δ(NH ₂)
–	–	1551	1545	1546	1546	v _{as} (COO ⁻)
1480–1440	1480-1440	1456	1450	1456	1458	δ(CH ₂)
1413	–	–	–	–	–	δ(C–O–H)
–	–	1406	1409	1407	1405	v _s (COO ⁻)
1377	1378	1386	1387	1386	1386	δ _s (CH ₃)
1337	1392	1355	1340	1347	1352	ω(CH ₂)
–	1313	–	–	–	–	τ(CH ₂) CH ₂ -NH ₂
1285	–	–	–	–	–	v(C–OH)
1250–1000	1250–1000	1250–1000	1250–1000	1250–1000	1250–1000	v(C–N) + v(C–C) + τ(CH ₂) +

–	965	965	970	968	963	$\omega(\text{CH}_2)$
937	–	–	–	–	–	$\omega(\text{NH}_2)$
843 e 722	818 e 722	717	717	719	716	$\delta(\text{C-O-H})$
700–600	–	–	–	–	–	$\rho(\text{CH}_2)$
–	–	582	585	586	573	$\delta(\text{O-C=O})$
481	–	–	–	–	–	$\nu(\text{Fe-O})$
						$\delta(\text{C-C=O})$

ν_s – estiramento simétrico; ν_{as} – estiramento assimétrico; δ - deformação angular simétrica no plano; ρ - deformação angular assimétrica no plano; ω - deformação angular simétrica fora do plano τ - deformação angular assimétrica fora do plano.

Tabela 16 – Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho dos polímeros PVP10 e PVP40 e das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP40.

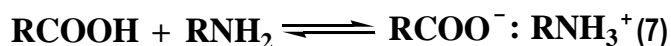
Frequência (cm ⁻¹)				Atribuição
PVP10	PVP40	Fe60Co40-PVP10	Fe60Co40-PVP40	
3428 e 3243	3443 e 3265	3400 e 3242	3430 e 3260	$\nu(\text{O-H})$
2955	2955	2955	2957	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2922	2922	2923	2924	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2890	2890	2890	2890	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2872	2870	2860	2860	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1660	1660	1640	1645	$\nu(\text{C=O})$
1500–1420	1500–1420	1500–1420	1500–1420	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}_2)_{\text{cadeia}}$
1375	1375	1374	1376	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1318	1318	1318	1319	$\delta(\text{CH}_3)$
1294	1294	1290	1290	$\nu(\text{N-C=O})$
1230	1230	1226	1228	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N-C})$
1218, 1171, 1107, 1073, 1065 e 1004	1218, 1170, 1116, 1075 e 1000	1218, 1170, 1107, 1075 e 1001	1215, 1170, 1115, 1076 e 1000	$\nu(\text{C-C}) + \omega(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_2)$
1020	1020	1090, 1050 e 1018	1090, 1050 e 1019	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N-C})$
935	934	933	934	$\delta(\text{anel})$
896	895	894	895	$\delta(\text{O-H})$
846 e 736	845 e 736	842 e 735	846 e 735	$\rho(\text{CH}_2)$
650 e 579	650 e 573	648 e 574	649 e 575	$\delta(\text{O=C-N})$
520	520	500	470	$\delta(\text{O=C-C})$

ν_{s} – estiramento simétrico; ν_{as} – estiramento assimétrico; δ - deformação angular simétrica no plano; ρ - deformação angular assimétrica no plano; τ - deformação angular assimétrica fora do plano;

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido oléico e da oleilamina, apresentados nas Figuras 45 e 46, respectivamente, revelam modos vibracionais característicos e comuns as duas substâncias, os quais são correspondentes ao grupo oleil presente em ambas estruturas químicas desses surfactantes. Na região do espectro de altas frequências, 3600 – 1500 cm^{-1} , uma banda em torno de 3006 cm^{-1} aparece devido ao estiramento dos grupos C–H ligados aos carbonos sp^2 , $\nu(=\text{C}-\text{H})$. A banda observada em 2954 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento assimétrico dos grupos metilas, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. As bandas atribuídas aos modos de estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metilenos dessas moléculas, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, aparecem em torno de 2922 e 2854 cm^{-1} , respectivamente. A banda com intensidade fraca em 1648 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento da ligação C=C^{51; 143}. Na região de baixas frequências, abaixo de 1500 cm^{-1} , o espectro vibracional para ambos os surfactantes ácido oléico e oleilamina apresenta bandas características dos grupos oleil que surgem das vibrações de deformações angulares simétricas e assimétricas dos grupamentos metilas ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ e $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) e das deformações angulares simétricas (tesoura - $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$) e assimétricas (torcedura - ρCH_2) no plano e simétricas (balanço - ωCH_2) e assimétricas (meneio - τCH_2) fora do plano dos grupos metilenos e as vibrações de estiramento das ligações C–C, conforme descrito na Tabela 15.

Especificamente, o espectro no infravermelho do ácido oléico apresenta bandas características de grupos carboxílicos, tais como: uma banda de intensidade média em 2670 cm^{-1} característica dos estiramentos das ligações O–H de ácidos carboxílicos presentes como dímeros que são formados através das ligações de hidrogênio, duas bandas com fortes absorções em 1709 e 1285 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações C=O e das ligações C–OH, respectivamente e as bandas, com intensidades moderadas, associadas aos modos de deformação angular no plano e fora do plano dos grupos O–H, em 1413 e 937 cm^{-1} ^{48; 140}. Em adição, na região de 675-465 cm^{-1} , são também observadas bandas com intensidades fracas atribuídas as vibrações de deformação $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ e $\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$ no plano. Para a oleilamina, além dos modos referentes às vibrações do grupo oleil, bandas características dos grupos aminas também são observadas no espectro: em 3300 e 3178 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações N–H, em 1593 cm^{-1} atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo NH_2 e uma banda de intensidade média em 965 cm^{-1} características do modo de deformação angular simétrica fora do plano do grupo NH_2 ^{48; 140}. As bandas de absorção relativas aos estiramentos das ligações C–N não conjugadas aparecem com intensidades fracas na região de 1100-1020 cm^{-1} .

A literatura mostra a formação de um complexo ácido-base resultante de uma mistura equimolar dos surfactantes ácido oléico e oleilamina, de acordo com a Equação 7^{48, 140}.



De acordo com Shukla e colaboradores⁴⁸, o espectro vibracional no infravermelho obtido para a mistura dos surfactantes ácido oléico e oleilamina não corresponde a uma simples combinação das componentes dos espectros dos surfactantes puros. Com a formação do complexo, novas bandas surgem no espectro vibracional, em 1565 e 1435 cm⁻¹, atribuídas respectivamente aos modos de estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxilatos gerados devido à mistura desses surfactantes. Como consequência, a banda em 1709 cm⁻¹, observada anteriormente no espectro do ácido oleico, correspondente às vibrações de estiramento dos grupos carboxilas ($\nu\text{C=O}$) desaparece, fato que também ocorre para as bandas atribuídas às vibrações de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C-OH})$ e deformações $\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{O-C=O})$ e $\delta(\text{C-C=O})$. Estas mudanças se devem a formação das espécies RCOO^- e RNH_3^+ .

Nos espectros no infravermelho das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL', Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, Figuras 47 e 48, pode-se identificar a presença de bandas características dos surfactantes, ácido oléico e oleilamina, adsorvidos na superfície das partículas de FeCo, de acordo com a Tabela 15. O espectro na região de 3000-2800 cm⁻¹ apresenta bandas características dos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ dos grupos oleil. A presença dessas bandas indicam a adsorção dos surfactantes sobre as partículas do FeCo, contudo não fornecem informações a respeito do tipo de interação do ácido oleico ou oleilamina com os átomos metálicos na superfície dessas partículas. A banda em torno de 1630 cm⁻¹ devido as vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$ indicam que a ligações C=C dos grupos oleil se mantem intactas mesmo após adsorção dos surfactantes nas partículas. Esta banda, no entanto, apresenta um deslocamento em torno de 20 cm⁻¹ para região de menores energias, comparativamente ao espectro do surfactante oleilamina, devido a interação dessas moléculas com a superfície das partículas FeCo. As vibrações associadas às deformações angulares simétricas no plano $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ e $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ são observadas em torno de 1460 e 1380 cm⁻¹, respectivamente.

A banda referente ao estiramento C=O do grupo carboxila, a qual aparece em 1709 cm⁻¹ no espectro do ácido oléico puro, está ausente no espectro das NP de FeCo. No entanto, duas novas bandas são observadas referentes aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, respectivamente, em 1548 e 1407 cm⁻¹ para Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL', em 1544 e

1409 cm^{-1} para Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', em 1546 e 1406 cm^{-1} para Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e em 1545 e 1406 cm^{-1} para Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL. Os deslocamentos para menores valores de frequências observados para as vibrações dos grupos carboxilatos, comparativamente aos valores correspondentes da mistura ácido oléico–oleilamina, indicam que o ácido oléico está ligado à superfície da NP, na forma de carboxilatos, através dos átomos de oxigênio. Adicionalmente, a espectroscopia na região do infravermelho pode ser utilizada para investigar os tipos de interações entre os grupos carboxilatos e os metais na superfície da partícula. Da diferença ($\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) entre as posições das duas bandas associadas aos modos de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ têm-se indicações dos tipos de coordenação pelos quais os carboxilatos estão ligados covalentemente aos metais^{141; 142}.

A Figura 55 apresenta os possíveis modos de coordenação de acordo com os valores de Δ . Para valores de Δ variando entre 200 a 320 cm^{-1} a forma de coordenação é a estrutura monodentada, para Δ variando entre 130 a 190 cm^{-1} tem-se a ligação na forma bidentada em ponte e para valores de Δ entre 80 a 110 cm^{-1} a estrutura considerada é a bidentada em quelato.

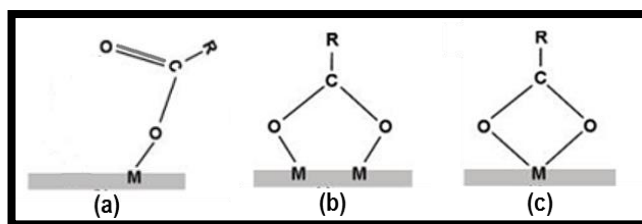


Figura 55 – Representação dos modos de coordenação dos grupos carboxilatos na superfície das nanopartículas: (a) Estrutura monodentada; (b) Estrutura bidentada em ponte; (c) Estrutura bidentada em quelato¹⁴².

Os valores de Δ calculados para as amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL', Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL foram 141, 135, 140 e 139 cm^{-1} , respectivamente. Estes resultados sugerem que a coordenação dos grupos carboxilatos aos átomos metálicos nas superfícies das partículas ocorre na forma bidentada em ponte, através dos átomos de oxigênio. Em adição, as bandas atribuídas as vibrações de estiramentos $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C-OH})$ e deformações $\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{O-C=O})$ e $\delta(\text{C-C=O})$ não são observadas nos espectros das partículas de FeCo.

A oleilamina na superfície da partícula é identificada pela presença de uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} atribuída aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{N-H})$ e em 1600 cm^{-1} referente as vibrações de deformação $\delta(\text{NH}_2)$. Isto sugere a adsorção da oleilamina na partícula, através dos grupos NH_2 .

Na região de 1350 a 700 cm^{-1} , as bandas que se originam das vibrações de estiramento $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{C-C})$ e deformações $\omega(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_2)$ e $\omega(\text{NH}_2)$ aparecem nos espectros das partículas FeCo com intensidades reduzidas comparativamente aos espectros dos surfactantes.

As bandas de absorção de sólidos são usualmente atribuídas às vibrações dos íons no retículo cristalino. Para óxidos de ferro com estrutura cúbica do tipo espinélio inverso (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e CoFe_2O_4), pertencentes ao grupo espacial $O_h^7(Fd3m)$, a teoria de grupo prediz para essa estrutura: quatro modos vibracionais ativos no infravermelho ($4T_{1u}$) e cinco modos vibracionais ativos no Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) associados as vibrações envolvendo as ligações metal-óxido no cristal. O espectro experimental obtido para nanopartículas de CoFe_2O_4 usualmente mostram duas bandas de absorção: uma em torno de 370 cm^{-1} e outra em torno de 580 cm^{-1} , atribuídas as vibrações de estiramento das ligações Co-O e Fe-O, respectivamente [142]. Os espectros no infravermelho obtidos para as amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL', Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL', Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL mostram uma absorção forte centrada em 582, 585, 573 e 586 cm^{-1} , respectivamente, atribuída aos modos de $\nu(\text{Fe-O})$. Este resultado, indica a formação de óxidos sobre a superfície da partícula FeCo. Contrariamente a este resultado, nenhuma fase cristalina referente ao óxido de ferro é detectada nos difratogramas de raios X dessas amostras. Desta forma, pode-se concluir que o aparecimento deste modo vibracional está relacionado a óxidos resultantes da oxidação da superfície das partículas metálicas e não a fases de óxidos segregadas nas amostras. De fato, a literatura tem mostrado que a passivação da superfície das partículas metálicas, pela formação de uma camada de óxidos, é sempre favorecida^{135; 138}.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi também aplicada para caracterizar o revestimento dos polímeros PVP10 e PVP40 sobre a superfície das partículas da liga FeCo nas amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40, assim como averiguar o tipo de interação existente entre os polímeros e os átomos metálicos de Fe e Co na superfície do caroço. Os espectros no infravermelho obtidos para os polímeros puros PVP10 e PVP40, apresentados respectivamente nas Figuras 49 e 50, mostram na região de 3000 a 2000 cm^{-1} , bandas de absorção em 2955, 2922 e 2870 cm^{-1} que estão associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H presentes no anel pirrolidona bem como nas cadeias alifáticas¹⁴³⁻¹⁴⁵. Uma banda larga e com forte intensidade centrada em torno de 1660 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento das ligações C=O dos grupamentos amidas, nos anéis pirrolidonas dos polímeros PVP¹⁴³⁻¹⁴⁵. A identificação dessa

vibração nessa região muitas vezes é comprometida pela presença de água adsorvida no polímero, que é comumente encontrada devido às características higroscópicas desses materiais. A vibração de deformação angular simétrica no plano da água absorve nessa região e, portanto se sobrepõe aos modos de $\nu(\text{C}=\text{O})$. Uma banda larga com absorção centrada em 3428 cm^{-1} para o espectro do PVP10 e em 3443 cm^{-1} para o espectro do PVP40 é atribuída à vibração de estiramento dos grupos O-H das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície das NP. Na região de 1500 a 1420 cm^{-1} são encontradas absorções finas e intensas que se originam das vibrações de deformações angulares simétricas no plano das ligações C–H dos grupamentos (CH_2) dos anéis pirrolidonas e das cadeias alifáticas. As deformações angulares simétricas e assimétricas fora do plano dos grupos (CH_2) das moléculas PVP aparecem entre 1380 e 1215 cm^{-1} . As bandas finas e intensas centradas em 1294 e 1291 cm^{-1} nos espectros dos polímeros PVP10 e PVP 40 são referentes às vibrações de estiramento das ligações (N–C=O) do anel¹⁴³⁻¹⁴⁵. Na região espectral de 1250 a 1000 cm^{-1} são observadas bandas associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–N–C¹⁴³⁻¹⁴⁵. Nos espectros dos polímeros puros, as bandas observadas em 1230 cm^{-1} e 1019 cm^{-1} se referem, respectivamente, aos modos de $\nu_{\text{as}}(\text{C}–\text{N}–\text{C})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{C}–\text{N}–\text{C})$. Na região espectral de 1000 a 400 cm^{-1} , a banda observada em 934 cm^{-1} é atribuída aos modos de respiração do anel¹⁴³⁻¹⁴⁵. As deformações angulares assimétricas no plano dos grupos (CH_2) aparecem com intensidades médias em 896 , 846 e 736 cm^{-1} . No geral, todas as amidas apresentam nas regiões entre 695 a 430 cm^{-1} duas ou mais bandas com intensidades variando entre média a forte, as quais têm origens nas deformações angulares no plano dos grupos O=C–N e O=C–C, respectivamente. Para os polímeros PVP10 e PVP40, essas bandas são observadas em ambos os espectros em torno de 650 e 570 cm^{-1} ¹⁴³⁻¹⁴⁵.

Os espectros no infravermelho obtidos para as partículas FeCo revestidas com PVP10 e PVP40, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , Figuras. 51 e 52, apresentam bandas de absorção características dos polímeros PVP puro, contudo as formas das bandas e as intensidades das absorções variam consideravelmente após a adsorção das moléculas PVP nas partículas. Além disso, pequenos deslocamentos são observados nas posições das bandas comparativamente ao espectro do polímero puro, indicando uma possível interação das moléculas PVP com os nanocristais. As principais mudanças observadas nos espectros das partículas de FeCo funcionalizadas com PVP envolve as absorções associadas as vibrações de $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}-\text{N}$ do anel pirrolidona. O PVP pode se ligar covalentemente a superfície das partículas metálicas através dos átomos doadores de elétrons, oxigênio e nitrogênio, presentes

na estrutura do anel de 5 membros (anel pirrolidona) de uma unidade do polímero, como mostra a Figura 56. A literatura aponta a coordenação pelo átomo de oxigênio do grupo C=O como sendo a estrutura mais favorável e de maior contribuição, visto os efeitos estéricos e eletrônicos com relação ao átomo de nitrogênio¹⁴³. O grupo C=O é sensível a complexação do polímero com os íons metálicos. A banda de absorção de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$, em geral, apresenta um deslocamento para menores números de onda após a complexação, indicando que, nestes casos, a interação com o metal provoca uma diminuição na ordem da ligação C=O que se torna mais significativa quanto maior for a interação com o íon metálico. A formação da ligação M–O ocorre através da doação do par de elétrons livres do oxigênio da carbonila para os orbitais vazios da superfície metálica.

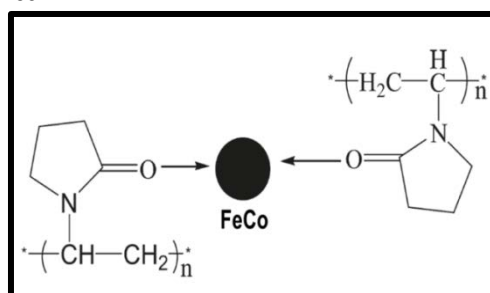


Figura 56 – Modelo de interação entre as partículas de FeCo e o polímero PVP através dos grupos carbonilas¹⁴³.

Considerando uma análise mais detalhada dos espectros na região espectral de 2000 a 1500 cm^{-1} , Figura 53, pode-se observar que a banda atribuída a modo de $\nu\text{C}=\text{O}$, localizada em 1660 cm^{-1} nos espectros dos polímeros puros, sofre deslocamento em torno de 20 e 15 cm^{-1} para região de menores energias nos espectros das partículas de FeCo funcionalizadas com PVP10 e PVP40, respectivamente. Os deslocamentos observados indicam a coordenação dos polímeros aos metais de Fe e Co na superfície da partícula, através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas. Comportamento similar foi observado para partículas de FeCo funcionalizadas com PVP sintetizadas através do método do poliálcool convencional¹⁴⁴. Outras mudanças significativas podem ser observadas na região do espectro entre 1150 a 1000 cm^{-1} , Figura 54, onde se origina as absorções associadas aos modos vibracionais de $\nu_s(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ do anel¹⁴³⁻¹⁴⁵. Para ambas as amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40, pode-se verificar nessa região o aparecimento de duas novas bandas de intensidades médias em 1050 e 1090 cm^{-1} , além da banda já observada em 1019 cm^{-1} nos espectros dos polímeros puros. Resultados similares foram observados por Udayabhaskar e colaboradores¹⁰⁰ para os espectros de FT-IR dos nanocompósitos de Ag:PVP e Au:PVP. Segundo os autores, as mudanças observadas podem ser atribuídas à interação existente entre os grupos C–N do polímero e os metais na superfície das partículas. Desta forma, as absorções em 1050 e 1090

cm⁻¹ estão relacionadas às vibrações de $\nu_s(\text{C-N-C})$ dos grupos C–N do polímero ligados à superfície da partícula, enquanto que a absorção em 1019 cm⁻¹ representa os grupos C–N livres. Os resultados apresentados indicam a adsorção do polímero PVP sobre as partículas da liga FeCo, através dos átomos de oxigênio (C=O) e nitrogênio (C–N) dos anéis de pirrolidona.

O PVP age como um agente estabilizante, protegendo contra a oxidação e agregação das partículas. De fato, a banda larga e intensa em torno de 580 cm⁻¹, característica da vibração de estiramento das ligações Fe–O dos óxidos de ferro, não foi verificada nos espectros das amostras Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40.

5.1.6 Caracterização Magnética

As curvas de magnetização em função do campo aplicado (curvas de histerese) obtidas para as amostras Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, Fe40Co60-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), a temperatura ambiente (300 K) com um campo máximo de +/- 17 KOe. Os resultados obtidos são apresentados respectivamente nas Figuras 57, 58, 59 e 60. Para as demais amostras (Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Fe50Co50-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL, Fe40Co60-DO-H₂-286°C-120'-AO:OL e Fe60Co40-DO-H₂-286°C-120'-PVP-40) onde foi observada a formação exclusiva da liga FeCo baseado nos resultados de DRX, não foi possível a obtenção das curvas de histerese por dificuldades de disponibilidade do equipamento.

Os valores de magnetização estão em unidades de emu por grama de partícula e, portanto consideram a contribuição da massa relativa à matéria orgânica adsorvida na superfície das partículas. De fato, a etapa de lavagem do material descrita no procedimento experimental não remove os agentes de superfície quimissorvidos na partícula. A presença dessas moléculas causam dificuldades na determinação dos valores reais de magnetização das partículas liga FeCo⁵¹. Assim, a partir dos dados de ICP-AES pode-se determinar, de uma massa específica de partículas, a composição percentual na amostra correspondente ao conteúdo dos metais Fe/Co e do material orgânico adsorvido. Para os surfactantes AO e OL, os resultados de ICP-AES mostram que a presença dessas moléculas na superfície das partículas contribui com cerca de 8,6% no peso final das amostras, já no caso do polímero PVP obteve-se uma contribuição de 97,4% no valor da massa total. Os valores de massa correspondentes aos metais Fe/Co foram usados para corrigir os valores de magnetização medidos diretamente das amostras. Os valores de magnetização de saturação (M_s), remanência (M_r) e campo coercivo (H_c) obtidos das curvas de histerese são apresentados na Tabela 17.

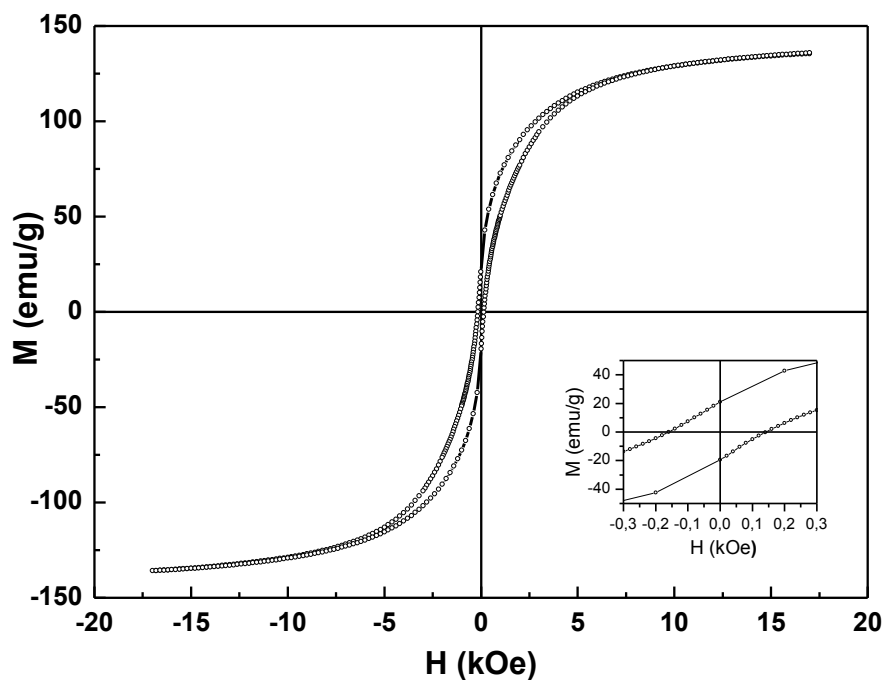


Figura 57 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe60Co40-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de –0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.

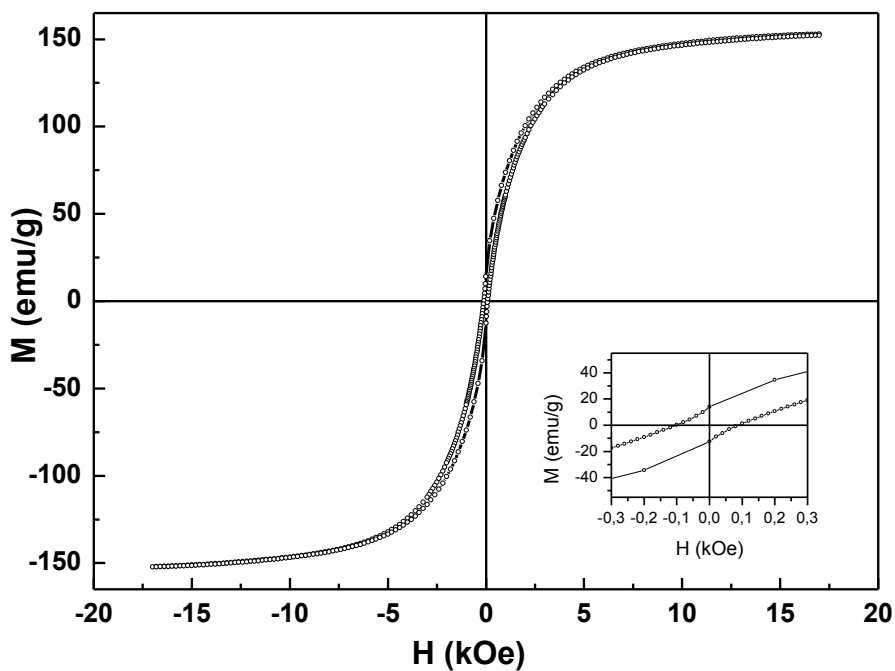


Figura 58 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe50Co50-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de –0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.

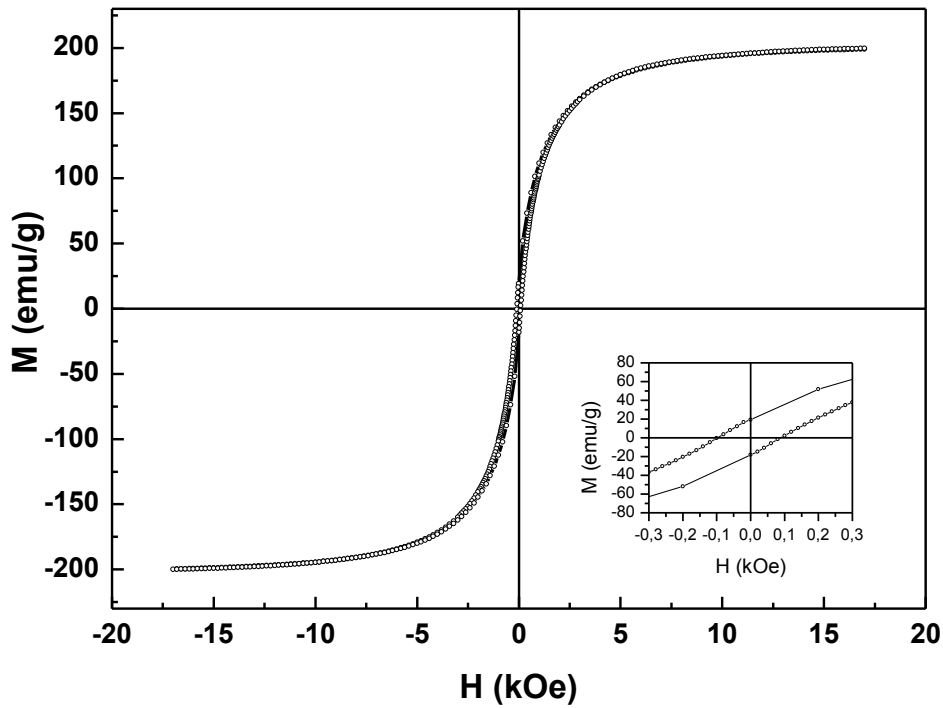


Figura 59 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe₄₀Co₆₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra

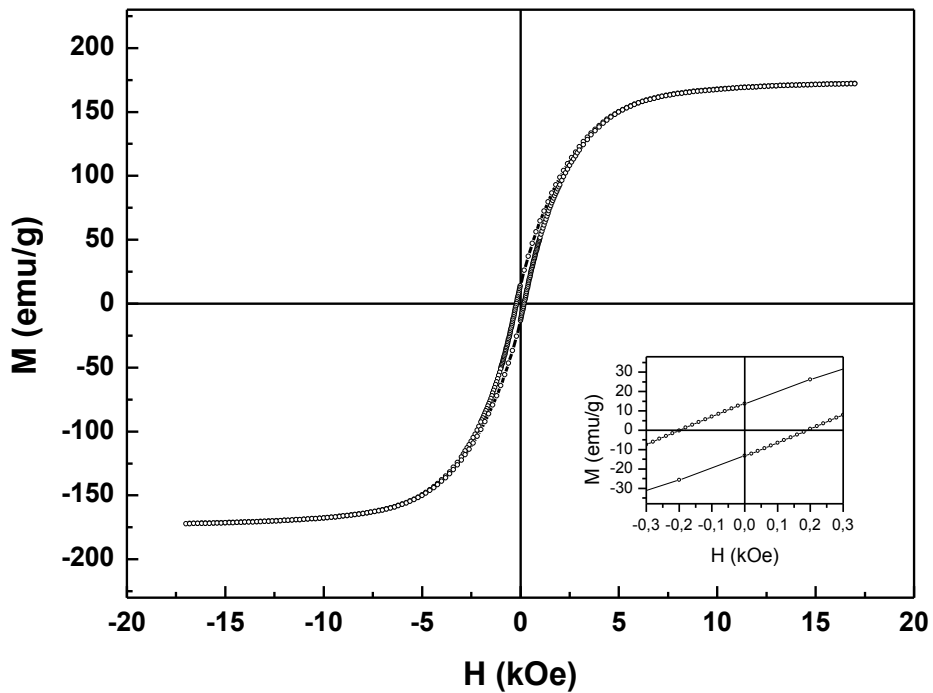


Figura 60 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra Fe₆₀Co₄₀-DO-H₂-286°C-120'-PVP-10 à temperatura ambiente. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade da amostra.

Tabela 17 – Principais parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das partículas FeCo.

Amostra	H _C (Oe)	H _{EB} (Oe)	M _r (emu/g)	M _s (emu/g)	M _r /M _s	M _s (emu/g) Material massivo (bulk)*
Fe ₆₀ Co ₄₀ -PVP-10	195,5	-2,5	0,358 (13,5)	4,68 (176,6)	0,0765	245
Fe ₆₀ Co ₄₀ -AO:OL	150,5	-8,5	18,4 (20,1)	132,5 (145)	0,13881	
Fe ₅₀ Co ₅₀ - AO:OL	95	-8	12,1 (13,2)	144,2 (157,8)	0,08415	225
Fe ₄₀ Co ₆₀ - AO:OL	93	-5	17,2 (18,8)	185,5 (203)	0,09245	212

*Valores referentes a ligas com composições análogas aos dos materiais sintetizados, retirados da referência 36.

Para todas as amostras, os ciclos de histerese obtidos a temperatura ambiente mostram a presença de campo coercivo e remanência, o que sugere um comportamento ferromagnético para as NP de FeCo. Os valores de coercividade retirados das curvas de todas as amostras foram maiores que os valores publicados para ligas massivas de FeCo com composições análogas, conforme mostra a Tabela 17. Estes resultados se devem aos efeitos da redução do tamanho que geram mudanças no mecanismo de magnetização reversa dos materiais. Para o caso de partículas pequenas no regime de monodomínio, o processo de magnetização reversa envolve valores mais altos de coercividades comparativamente aos materiais na forma estendida no regime de multidomínios¹⁴⁶. Para partículas no estado de monodomínio, a reversão da magnetização ocorre através da rotação dos spins ou momentos magnéticos enquanto que no estado de multildomínio, a reversão ocorre por meio dos movimentos das paredes de domínios, esta situação requer uma menor barreira de energia comparativamente aos movimentos dos spins¹.

A literatura mostra uma tendência para o aumento do campo coercivo H_C à medida que a concentração de Co é elevada na composição da liga. Este comportamento está associado a mais alta energia de anisotropia magnetocristalina do Co em relação ao Fe^{39; 147}. Na Tabela 17, observam-se valores distintos para o H_C entre as histereses das amostras analisadas. De acordo com os resultados descritos na Tabela 17, o aumento do conteúdo de Co é acompanhado por uma redução nos valores de H_C. Para as amostras preparadas com composição relativa inicial de Fe₆₀Co₄₀ (composições finais de acordo com os dados de ICP-AES: Fe_{65,10}Co_{34,90} para a amostra Fe₆₀Co₄₀-AO:OL e Fe_{67,33}Co_{32,67} para a amostra Fe₆₀Co₄₀-PVP-10), os valores obtidos para H_C (H_C = 150,5 e 195,5 Oe, respectivamente, para as amostras Fe₆₀Co₄₀-AO:OL e Fe₆₀Co₄₀-PVP-10) são similares e estão coerentes com o valor de H_C = 170 Oe publicado na literatura para NP da liga FeCo sintetizadas com composições análogas (Fe₇₀Co₃₀) através do método do poliol convencional^{39; 147}. No caso das amostras Fe₅₀Co₅₀ (composição final:

$\text{Fe}_{59,90}\text{Co}_{40,10}$) e $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ (composição final: $\text{Fe}_{45,6}\text{Co}_{54,40}$) preparadas com maior teor de Co na composição os valores de H_C , retirados diretamente das curvas de histerese, apresentam-se menores com relação às amostras $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$. Além disso, a diferença encontrada para H_C entre as amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ($H_C = 95 \text{ Oe}$) e $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ ($H_C = 93 \text{ Oe}$) é muito pequena. Diante dos resultados, observa-se que a elevada anisotropia magnetocristalina do Co (0) não é suficiente para explicar as diferenças encontradas nos valores de coercividade das amostras.

As mudanças na morfologia das partículas geram contribuições distintas de anisotropia de forma e, por consequência diferenças nos valores para H_C são observadas³⁶. De fato, as imagens de MET apresentadas nas Figuras 38, 40 e 43, mostram que a amostra $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ -AO:OL é constituída por nanocubos irregulares com comprimento médio da borda de $22,5 \pm 3,5$ nm, enquanto que as amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -AO:OL e $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ -AO:OL são formadas por partículas esféricas auto-organizadas em arranjos do tipo flor com tamanhos respectivos de $44,5 \pm 3,0$ e $28,7 \pm 3,7$ nm. O valor mais alto observado para H_C na amostra $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ -AO:OL comparativamente as amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -AO:OL e $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ -AO:OL pode ser atribuído às diferenças nas morfologias das partículas. Fazendo a mesma analogia, a presença das mesmas formas de arranjos nas amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -AO:OL e $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$ -AO:OL contribui para os semelhantes valores de H_C indicados na Tabela 17.

Um conjunto de nanopartículas magnéticas pode interagir, dependendo da distância entre elas, através das interações dipolares e interações de troca¹²⁷. Essas interações modificam o magnetismo do sistema, e a descrição de suas propriedades magnéticas, como por exemplo, os parâmetros que caracterizam sua curva de histerese. Os processos de relaxação das pequenas partículas magnéticas são afetados pelas interações interpartículas. Na presença das interações, a imagem de uma única barreira de energia perde a validade e o processo de inversão da magnetização passa a envolver uma paisagem complexa com muitos mínimos locais, caracterizando uma distribuição de barreiras de energia, analogamente ao caso dos vidros de spins (*spin-glass*). Nesse estado, os spins das nanopartículas congelam coletivamente em uma fase de vidro de spin abaixo de uma temperatura crítica de congelamento. Em materiais que apresentam este tipo de característica, os *spins* magnéticos experimentam interações conflitantes, ampliadas pela distribuição estocástica da posição desses *spins*, resultando em um estado altamente irreversível e metaestável. Esse estado é comumente observado em muitos sistemas nanoparticulados com interações dipolares de força moderada¹⁴⁶. As interações dipolares são interações randômicas que sempre irão causar efeitos desmagnetizantes na remanência das amostras, mesmo que essas interações sejam simetricamente distribuídas no sistema. Já as interações de troca possuem uma tendência ao alinhamento de seus spins

vizinhos, cujo efeito é responsável pelo comportamento ordenando de materiais ferro, ferri e antiferromagnéticos e, portanto, irão causar efeitos magnetizantes na remanência. Como resultado, os parâmetros de campo coercivo e remanência serão modificados pela ocorrência dessas interações¹²⁷.

Os arranjos ordenados, observados nas amostras Fe₅₀Co₅₀-AO:OL e Fe₄₀Co₆₀-AO:OL promove o empacotamento das partículas e por consequência (devido a proximidade das partículas) a ocorrência das interações interpartículas, as quais neste caso contribuem para a redução do campo coercivo H_c e M_r comparativamente a amostra Fe₆₀Co₄₀-AO:OL onde são observadas em maior extensão partículas isoladas. Certamente, a anisotropia de forma e as interações entre as partículas não podem ser os únicos parâmetros considerados, outros fatores como estresse interno, defeitos, tamanho dos cristais também influenciam na magnitude do valor do campo coercivo³⁶.

A amostra Fe₆₀Co₄₀-PVP-10 não possui contribuição de anisotropia de forma por se tratar de partículas esféricas com diâmetros médios de 4,1±0,6 nm. Assim a alta coercividade pode ser explicada com base no tamanho nanométrico das partículas. Um aumento da anisotropia magnética tem sido observado com a diminuição do tamanho das nanopartículas, devido à mudança na anisotropia de superfície causada pela redução da simetria da rede.

As partículas de FeCo, preparadas neste trabalho através do método do poliol modificado, apresentaram uma leve oxidação da superfície após a exposição ao ar, levando a formação de uma camada de óxido na superfície das partículas, o qual foi identificado através dos resultados de Mössbauer, como sendo uma ferrita de cobalto³⁸. Esta oxidação promove uma drástica mudança nas propriedades magnéticas do material ferromagnético (FM), neste caso a liga de FeCo. Concomitantemente, um leve deslocamento do ciclo de histerese, ao longo do eixo do campo externo, é observado como uma consequência do fenômeno de polarização de troca ou *exchange-bias* (EB) na interface entre o material ferromagnético e o material ferrimagnético (FiM), no caso a camada do óxido de ferro (ferrita de cobalto). A análise no acoplamento de *exchange-bias* nas estruturas FeCo@CoFe₂O₄ segue o modelo proposto Meiklejohn-Bean¹⁴⁸, que descreve uma fenomenologia clássica para um acoplamento FM/AFM. O modelo é na realidade também aplicável a sistemas com interfaces FM/FiM, que é o caso das partículas FeCo@CoFe₂O₄, sendo possível prever algum entendimento qualitativo com relação ao comportamento magnético dessas amostras. O campo de polarização de troca H_{EB} pode ser definido como uma medida da simetria da curva M(H). É uma grandeza experimental obtida através da equação 8 ¹⁴⁶:

$$H_{EB} = \frac{(H_{C+} + H_{C-})}{2} \quad (8)$$

Onde H_{C+} e H_{C-} são os valores de campos coercivos obtidos no ponto onde a curva de histerese intercepta o eixo H nos lados positivo e negativo, respectivamente.

Para todas as amostras, as curvas de histerese obtidas à temperatura ambiente, apresentaram deslocamentos negativos para o campo de polarização de troca H_{EB} ao longo do eixo do campo externo, devido às interações de troca FM/FiM, como mostra a Tabela 17. O maior deslocamento de H_{EB} foi observado para a amostra $Fe_{60}Co_{40}$ -AO:OL ($H_{EB} = -8,5$), com maior conteúdo de Fe na composição da liga, indicando uma espessura maior para a camada de óxido formada sobre a superfície das partículas da liga FeCo. De fato, através de uma análise detalhada da Tabela 17, pode-se notar uma tendência para o aumento do deslocamento H_{EB} à medida que a concentração de Fe na composição da liga é elevada. Estes resultados são consistentes com o fato de que ligas de FeCo com composições ricas em Fe (acima da razão equimolar) apresentam baixa estabilidade ao ar e, portanto são mais facilmente oxidadas em comparação as ligas com mais baixo conteúdo de Fe⁵¹.

Para a amostra $Fe_{60}Co_{40}$ -AO:OL, os resultados obtidos através das análises de DRX e Mössbauer corroboram a formação de uma camada de óxido sobre a superfície da partícula metálica, sendo consistente com o ciclo de histerese. Em contrapartida, para as amostras $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL e $Fe_{40}Co_{60}$ -AO:OL, os difratogramas de raios X não evidenciaram a oxidação das partículas. Assim como no espectro Mössbauer da amostra $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL nenhuma componente foi ajustada para óxidos. Estes resultados contrariam a oxidação da superfície indicada nos ciclos de histerese das amostras $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL e $Fe_{40}Co_{60}$ -AO:OL. A oxidação das partículas metálicas é também função do tempo de envelhecimento. De fato, todas as medidas magnéticas apresentadas neste trabalho foram realizadas após 3 meses da preparação das amostras, o que pode justificar, portanto, o fenômeno de *exchange-bias* também observado para as amostras $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL e $Fe_{40}Co_{60}$ -AO:OL.

Em adição, a amostra $Fe_{60}Co_{40}$ -PVP-10 apresenta um deslocamento menor para o ciclo de histerese ($H_{EB} = -2,5$) em comparação às demais amostras das NP de FeCo. Este resultado indica que o ciclo de histerese está localizado simetricamente acerca do valor de campo nulo, sugerindo a existência de uma camada muito fina de $CoFe_2O_4$, sendo consistente com os dados de DRX onde não se observa picos característicos da fase cristalina da $CoFe_2O_4$. Desta forma, pode-se dizer que as partículas de $Fe_{60}Co_{40}$ recobertas com o polímero PVP apresenta uma maior estabilidade ao ar comparativamente as partículas de $Fe_{60}Co_{40}$ revestidas com o par de surfactantes AO e OL e sintetizadas pelo mesmo método. Portanto, o PVP se mostra um agente

de superfície mais eficaz para proteção contra oxidação e controle de tamanhos das partículas. A dependência do efeito de polarização de troca com a espessura da camada do óxido tem sido pouco relatada na literatura, tendo em vista que a formação da fase oxidada não pode ser facilmente controlada, independentemente do tamanho do caroço magnético. Como foi observado para alguns modelos de polarização de troca para filmes finos¹⁴⁹, deve existir um tamanho mínimo de espessura da casca para o qual se observa o deslocamento H_{EB} do ciclo de histerese, já que para o efeito existir a energia de anisotropia por unidade de área do AFM tem que ser maior que a energia de troca interfacial. Acima deste limite de espessura, o H_{EB} deve aumentar proporcionalmente com a espessura até um tamanho crítico acima do qual o efeito de polarização de troca se tornará independente da espessura da casca. Além disso, a espessura da camada em nanopartículas depende da anisotropia magnetocristalina do material AFM¹⁴⁹. Resultados similares foram observados por Gangopadhyay e colaboradores¹³⁵ no estudo das propriedades magnéticas e estruturais de partículas de FeCo aproximadamente esféricas, com composições de $Fe_{100-x}Co_x$ ($x= 45$ e 65) e tamanhos de 35 nm, sintetizadas por método de deposição a vapor. Os autores observaram grandes deslocamentos negativos ao longo do eixo do campo para os ciclos de histerese com valores de H_{EB} em torno de 500 Oe ($Fe_{55}Co_{45}$) e 3000 Oe ($Fe_{35}Co_{65}$). Comparando estes dados com os pequenos valores de deslocamentos H_{EB} listados na Tabela 17, pode-se inferir que a camada da $CoFe_2O_4$ formada espontaneamente sobre a superfície do caroço FeCo é muito fina e exerce pouca influência sobre as propriedades magnéticas do material.

A magnetização de saturação da liga FeCo, assim como foi observado para a coercividade, é dependente da composição da mistura. A magnetização da liga aumenta com a adição de Co e exibe uma saturação máxima de 245 emu/g com 35 % de Co na composição, após atingir esse máximo, a adição de mais Co a liga leva a uma diminuição no valor da magnetização de saturação. O aumento na magnetização com o conteúdo de Co é atribuído ao aumento na polarização dos átomos de Fe com a adição do Co. Os valores de magnetização de saturação (M_s) obtidos para as partículas de FeCo revestidas com os surfactantes AO/OL para amostras com composições $Fe_{60}Co_{40}$, $Fe_{50}Co_{50}$ e $Fe_{40}Co_{60}$ foram 145, 157,8 e 203 emu/g, respectivamente. Todos os valores obtidos para M_s estão abaixo dos valores publicados na literatura para ligas de FeCo com composições análogas e na forma massiva, como indicado na Tabela 17. Esses desvios do valor esperado para M_s têm sido observados na literatura e podem ser atribuídos ao grau de desordem química e estrutural da liga causada pela redução do tamanho do material e que induz uma mudança na estrutura das bandas eletrônicas, e a oxidação da superfície das partículas metálicas comumente observada após o contato desses

materiais com o ar. Em adição, a adsorção dos ligantes estabilizantes também leva a redução da magnetização, pois geram a desordem dos spins na superfície. Os resultados apresentados para as partículas de FeCo revestidas com AO/OL não segue a tendência observada para o aumento de M_s em função da concentração de Co na liga, com relação ao material na forma estendida, onde o máximo de saturação é alcançado para composição $Fe_{65}Co_{35}$ ³⁶. Neste trabalho, o maior valor obtido para M_s foi apresentado por partículas da liga com composição $Fe_{40}Co_{60}$, estando somente 4% abaixo do valor publicado na literatura para ligas com composição análoga³⁶. A menor estabilidade ao ar apresentada por partículas com conteúdo mais rico em Fe, deve justificar os valores mais baixos para M_s obtidos para as partículas $Fe_{60}Co_{40}$ e $Fe_{50}Co_{50}$. Em adição, o valor de M_s obtido para as partículas de FeCo revestidas com o polímero PVP com composição $Fe_{60}Co_{40}$ (176,6 emu/g) foi menor que o publicado para ligas massivas de FeCo com composição semelhante³⁶, como mostra a Tabela 17, contudo está acima do valor referente a M_s obtida para nanopartículas de $Fe_{60}Co_{40}$ revestidas com os AO/OL, sugerindo que o PVP é mais eficiente com relação a proteção contra oxidação.

Os valores de M_s e H_C obtidos para os nanocubos na amostra $Fe_{60}Co_{40}$ -AO:OL apresentados neste trabalho estão coerentes com os dados publicados por Kolhatkar e colaboradores¹⁵⁰ para nanocubos com composição de $Fe_{72}Co_{28}$ e comprimento médio da borda de 450 nm, sintetizados pelo método de redução química com hidrazina. Os autores observaram para os nanocubos valores de M_s e H_C de 166 emu/g e 215 Oe, respectivamente. As estruturas do tipo *nanoflowers* sintetizadas neste trabalho mostraram valores de M_s mais altos e coercividades mais baixas que os valores apresentados por Wei e colaboradores³⁶ para arranjos do tipo *nanoflowers* da liga FeCo com tamanho médio em torno de 615 nm e composição $Fe_{17}Co_{83}$, preparados através da redução química com hidrazina ($M_s = 137,2$ emu/g e $H_C = 297$ Oe). Para as partículas $Fe_{60}Co_{40}$ -PVP-10, o valor de M_s foi mais alto e H_C mais baixo que os publicados para partículas esféricas de $Fe_{60}Co_{40}$ com diâmetro médio de 10 nm, também preparadas através do método do poliol modificado ($M_s = 127$ emu/g e $H_C = 300$)⁵⁴. Desta forma, apesar dos desvios observados com relação aos valores das ligas massivas, todos os valores de M_s obtidos para as ligas sintetizadas neste trabalho estão consistentes com os dados publicados para as nanopartículas da liga com composições e morfologias similares e além disso, estão acima do valor de magnetização publicado para a ferrita de cobalto ($M_s = 70$ emu/g), estas evidências corrobora a formação da liga¹⁵¹.

Medidas de Zero-Field Cooling (ZFC) e Field-Cooling (FC), que tratam a variação da magnetização em função da temperatura, são importantes em sistemas de pequenas partículas porque elas são sensíveis à distribuição de barreiras de energia e a forma como ela é alterada

pelo aumento da temperatura, do campo magnético e das interações interpartículas¹¹². Através das curvas de magnetização ZFC e FC é possível estimar a temperatura de bloqueio (T_B) (conforme descrito no procedimento experimental) e averiguar a influência das interações interpartículas sobre o sistema. No caso de sistemas isolados, na curva ZFC, o aumento da temperatura faz com que momentos magnéticos adquiram energia suficiente para vencer a barreira de energia criada pela anisotropia magnética e se alinharem com a direção do campo aplicado, como resultado a componente da magnetização ao longo do campo aumenta. Quando a maior parte das partículas se encontra desbloqueada a magnetização ZFC atinge o seu valor máximo. Prosseguindo com o aumento da temperatura, a energia térmica é suficientemente forte para randomizar os momentos magnéticos e levar a uma diminuição da magnetização. Na curva FC, à medida que a temperatura é reduzida, os momentos magnéticos ficam bloqueados na direção do campo e a magnetização da amostra cresce mais lentamente do que $1/T$ até que todas as partículas estejam bloqueadas¹¹². Assim, como visto anteriormente na Figura 21, em temperaturas altas as curvas de magnetização ZFC e FC se sobrepõem e em temperaturas baixas as curvas começam a se separar e a curva de magnetização ZFC exibe o máximo largo atribuído a T_B .

A Figura 61 mostra as curvas de magnetização em função temperatura, $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FC}(T)$, obtidas para as amostras $Fe_{60}Co_{40}$ -AO:OL e $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL em um campo aplicado de 1KOe após os processos de ZFC e FC, entre 2 e 300 K, descritos no procedimento experimental.

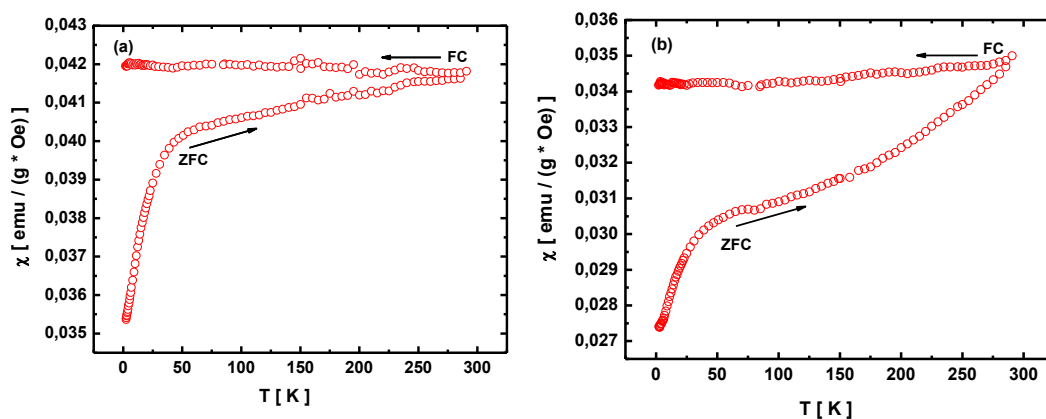


Figura 61 – Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC e FC) obtidas para as amostras: (a) $Fe_{60}Co_{40}$ -DB- H_2 -298°C--180'-AO:OL e (b) $Fe_{50}Co_{50}$ -DB- H_2 -298°C-180'-AO:OL

O comportamento das curvas $M_{FC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$ obtidas para as amostras $Fe_{60}Co_{40}$ -AO:OL e $Fe_{50}Co_{50}$ -AO:OL, Figuras 61-a e 61-b respectivamente, não se assemelha ao perfil observado em amostras superparamagnéticas. As curvas de $M_{FC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$ não estão sobrepostas em $T = 300K$ o que indica a presença de nanopartículas que ainda estão no estado magnético bloqueado nessa temperatura, isto é, no estado ferromagnético. A separação entre as curvas

$M_{ZFC}(T)$ e $M_{FC}(T)$ indica uma grande irreversibilidade térmica que se inicia próximo a 300 K, sugerindo que as nanopartículas de FeCo em ambas as amostras se tornem superparamagnéticas em temperatura acima de 300 K. A temperatura de bloqueio T_B , a qual é a temperatura de transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético, pode ser estimada acima de 300 K. Estes resultados estão coerentes com o perfil das curvas de magnetização em função do campo $M(H)$ dessas amostras que mostram que as partículas se encontram no estado bloqueado, em temperatura ambiente. O bloqueamento das nanopartículas, em temperaturas elevadas, pode ser atribuído principalmente às interações interpartículas dipolares presentes no sistema, que influenciam fortemente o processo de relaxação superparamagnética dos spins e por consequência deslocam os valores de T_B ¹⁵². Em geral, a T_B aumenta com a força das interações dipolares (aumentando a concentração das partículas ou diminuindo a distâncias entre elas). A ocorrência das interações interpartículas é também evidenciada pelo perfil da curva $M_{FC}(T)$, que no intervalo de temperaturas da medida (entre 2 e 300 K) mostrou praticamente uma constância na magnetização. Este comportamento pode ser atribuído a uma transição para um estado magnético coletivo dos spins, similar ao estado de *spin glass*, em uma temperatura crítica de congelamento, T_c ¹⁵². Conforme se procede com a redução da temperatura, na presença de um campo externo, o momento magnético das amostras se eleva atingindo um máximo logo abaixo de T_B , que se mantém constante ao longo da varredura em temperaturas mais baixas, essa característica na curva $M_{FC}(T)$ é um indicio da presença de um estado magnético coletivo. No caso das amostras Fe₆₀Co₄₀-AO:OL e Fe₅₀Co₅₀-AO:OL, a T_B está acima de 300 K, por este motivo se observa na curva $M_{FC}(T)$ somente um perfil constante para o momento. Em contrapartida, as interações de trocas diretas, que também podem estar presentes em sistemas de pequenas partículas, são improváveis nessas amostras devido à baixa probabilidade do contato direto entre as partículas de FeCo, por causa da presença de uma camada fina de óxido na superfície desses nanocristais, como foi evidenciado pelo perfil das curvas de magnetização em função do campo $M(H)$.

Além das interações interpartículas, a T_B mostra uma dependência com o tamanho da partícula. Para partículas com tamanho muito pequeno e monodispersas espera-se baixos valores de T_B e conforme o tamanho de partícula aumenta os valores de T_B também aumentam¹⁵³. Uma distribuição de tamanhos de partículas resultará em uma distribuição de temperaturas T_B , de modo que o máximo observado na curva ZFC estará relacionado a uma temperatura média de bloqueamento T_B . Em amostras polidispersivas podem existir, a uma dada temperatura, partículas que estão bloqueadas e partículas que estão no regime superparamagnético, isto indica que o sistema possui uma distribuição de barreiras de energia

de anisotropia com alturas distintas e com diferentes tempos de relaxação. Nas duas amostras Fe₆₀Co₄₀-AO:OL e Fe₅₀Co₅₀-AO:OL, pode-se observar que a susceptibilidade ZFC é bastante larga, provavelmente refletindo uma larga distribuição de tamanhos e por consequência uma larga distribuição de temperaturas T_B na curva. De fato, para ambas as amostras os resultados de MET evidenciou a obtenção de sistemas polidispersos.

Para as duas amostras o máximo de T_B, onde ocorrerá a transição de todas as partículas bloqueadas para o estado superparamagnético, está acima de 300 K. O limite de tamanho superparamagnético para nanopartículas de FeCo foi estimado em torno de 6 nm, para T = 300K⁴⁵. Como se pode observar o diâmetro médio das nanopartículas de FeCo, em ambas as amostras, é maior que 6 nm, confirmando portanto, que a transição para o regime superparamagnético ocorrerá acima de 300 K.

5.2 Caracterização das Nanopartículas de FeCo@Au

5.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A metodologia proposta para síntese das partículas FeCo@Au, com estruturas do tipo caroço@casca, baseia-se no método de crescimento mediado via sementes que funcionam como núcleos externos na síntese. Este método utiliza nucleações heterogêneas para suprimir a formação de núcleos adicionais por nucleações homogêneas. Neste método os núcleos pré-formados são introduzidos dentro do meio reacional e então os monômeros gerados, com a redução dos íons metálicos, precipitam sobre a superfície dos núcleos já existentes. A concentração do monômero deve ser mantida baixa durante todo o processo de crescimento para suprimir subseqüentes nucleações homogêneas e evitar a formação de fases metálicas não desejadas¹⁶. Neste trabalho, as NP de FeCo foram utilizadas como sementes e o ouro metálico gerado da redução do precursor Au(CH₃COO)₃ pelo 1,2-dodecanodiol, é depositado sobre a superfície destas partículas, na presença de surfactantes (ácido oléico e oleilamina) e em temperatura elevada (190 °C).

As partículas de FeCo obtidas na amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, foram utilizadas como caroço para o recobrimento com o ouro, de acordo com o procedimento experimental. Para se determinar a condição ótima de revestimento homogêneo das NP FeCo sem a presença de partículas de Au segregadas no meio, a razão molar FeCo: Au foi ajustada, variando-se a concentração do precursor de Au(III) na síntese. Assim, o recobrimento das partículas Fe₅₀Co₅₀-DO-H₂-298°C-180'-AO:OL foi realizado nas razões molares 5:1, 3:1, 2:1 e 1:1 de FeCo em relação ao Au (FeCo: Au) com temperatura de 190°C e tempo de crescimento de 15 horas. Os produtos obtidos foram nomeados, respectivamente, como Fe₅₀Co₅₀@Au-5:1,

$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-2:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$. Os difratogramas de raios X obtidos para estas amostras encontram-se ilustrados na Figura 62. Adicionalmente, a Tabela 18 apresenta a atribuição dos picos de difração observados nos difratogramas de raios X de todas as amostras recobertas com ouro.

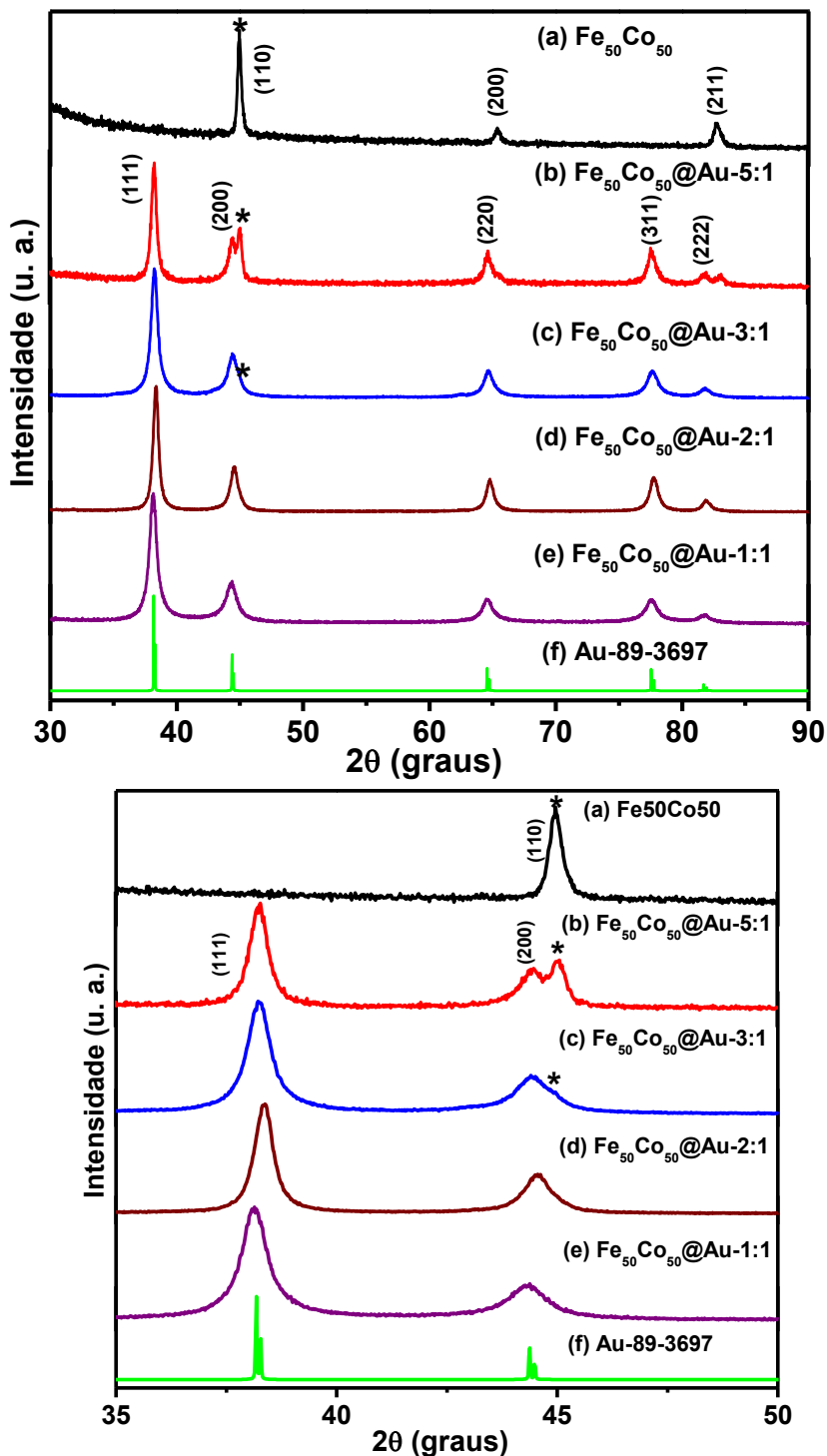


Figura 62- Difratogramas de raios X das amostras: (a) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -DB- H_2 -298°C-180'-AO:OL; (b) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-5:1$; (c) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$; (d) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-2:1$; (e) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$; (f) Padrão de difração de raios X (JCPDS) do Au - 89-3697 (topo). Ampliação dos difratogramas de raios X na região entre $35 \leq 2\theta \leq 50$ (base).

Tabela 18 - Atribuição dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X das amostras Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-120'-AO:OL; Fe₅₀Co₅₀@Au-5:1; Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1; Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1; Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 e o padrão de difração de raios X (JCPDS) do Au - 89-3697.

Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-5:1		Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1		Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1-		Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1		FeCo*		Au**	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
38,28	2,3403	38,21	2,3534	38,36	2,3446	38,13	2,3582	–	–	2,3554	111
44,45	2,0365	44,45	2,0382	44,57	2,0311	44,30	2,0430	–	–	2,0398	200
45,06	2,0103	44,95	2,0150	–	–	–	–	2,0143	110	–	–
64,71	1,4393	64,66	1,4403	64,78	1,4379	64,55	1,4425	–	–	1,4424	220
65,61	1,4218	65,21	1,4299	–	–	–	–	1,4243	-200	–	–
77,58	1,2296	77,63	1,2289	77,68	1,2282	77,58	1,2296	–	–	1,2300	311
81,87	1,1756	81,81	1,1763	81,90	1,1753	81,72	1,1774	–	–	1,1777	222
83,08	1,1616	–	–	–	–	–	–	1,1629	211-	–	–

*Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 48-1817; ** Valores retirados da ficha cristalográfica JCPDS número 89-3697.

Todos os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 62 exibem picos de difração indexados e atribuídos aos planos de reflexão (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura cristalina do Au na fase cúbica de face centrada (JCPDS No. 89-3697) como mostra a Tabela 17. No difratograma de raios X da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-5:1 preparada com 20% de Au observa-se a coexistência dos picos de difração de ambas estruturas *ccc*-FeCo e *cfc*-Au. Contrariamente, para as outras amostras com maiores concentrações de ouro [Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 (30%), Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 (50%) e Fe₅₀Co₅₀@Au (100%)] não foram encontrados picos de difração característicos da fase *ccc*-FeCo, contudo, todas as amostras foram recuperadas magneticamente durante a etapa de purificação das partículas, o que indica, portanto, a presença da liga FeCo. Para as amostras contendo 30% de Au, o pico de difração em torno de 44,4° em 2θ atribuído ao plano de reflexão (200) apresenta-se alargado e com uma pequena assimetria, isto indica a sobreposição de dois picos de difração nessa região (o pico de difração no difratograma da liga FeCo referente a reflexão (110) ocorre em 44,7° em 2θ, muito próximo do pico em 44,4° em 2θ do Au puro). Este resultado aponta para existência de núcleos de FeCo sem recobrimento, na amostra preparada com 30% de Au. À medida que a concentração de Au aumenta na amostra, o pico de difração em torno de 44,4° em 2θ se torna mais simétrico. Além disso, os picos de difração apresentados nos difratogramas de raios X das amostras aparecem mais deslocados com relação ao padrão do Au (com exceção da amostra com 100% de Au na composição, onde as posições dos picos estão mais próximas do Au puro, que pode ser devido à presença de partículas de Au segregadas no meio). Estas evidências sugerem que as NP de FeCo estão sendo recobertas por ouro. Adicionalmente, a ausência dos picos de difração para o FeCo foi consistente com os trabalhos publicados na literatura sobre a preparação de NP com estruturas *caroço@casca*, na qual a *casca* é constituída por um metal nobre, como exemplo Fe₃O₄@Au, Fe@Au e Co@Ag^{16; 154-156}. Essa ausência deve ser atribuída ao fato de que o *caroço* constituído por FeCo foi revestido por um metal pesado (Au) e a *casca* formada por este metal blinda o núcleo magnético impedindo a observação dos picos de difração referentes a liga FeCo, isto revela que o produto obtido não é composto por uma mistura física das NP de FeCo e Au. Outra evidência que também sugere a formação das estruturas *caroço@casca* é o não aparecimento nos difratogramas de reflexões associadas às estruturas cristalinas dos óxidos de ferro, o que indica que o núcleo de FeCo é livre de oxidação, sendo este um resultado da proteção da superfície pela *casca* de Au. Assim, os resultados de DRX apresentados neste trabalho sugerem a formação da estrutura FeCo@Au, no entanto não são totalmente conclusivos

quanto a presença de FeCo na amostra, sendo necessária outra análise composicional para a sustentação desse argumento.

5.2.2 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A composição química das partículas caroço@casca sintetizadas neste trabalho no que diz respeito aos metais Fe, Co e Au foi analisada através da técnica de ICP-AES. Os resultados obtidos para as amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1, Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 encontram-se sumarizados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados de ICP-AES das amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1, Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1

Amostra	% at Fe		% at Co		% at Au	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1	37,50	23,31	37,50	16,79	25,00	59,89
Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-2:1	33,35	15,86	33,35	12,95	33,35	71,19
Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1	25,00	10,36	25,00	7,16	50,00	82,49

Os resultados de ICP-AES confirmam a presença dos elementos Fe, Co e Au nas amostras de FeCo@Au, corroborando a discussão realizada dos dados obtidos por DRX. Contudo, observa-se para todas as amostras uma redução no conteúdo do Fe e do Co, comparativamente ao valor teórico. As causas que podem resultar na diminuição do conteúdo dos metais Fe e Co na composição final das amostras estão relacionadas à perda de material durante a manipulação da dispersão das partículas FeCo na etapa de recobrimento com Au, e no processo de preparação das amostras para análise de ICP-AES, conforme descrito na parte experimental, o procedimento envolve a digestão dos materiais em ácido.

As informações obtidas sobre a composição química das amostras, através dos experimentos de ICP-AES são conclusivas quanto à presença de Fe, Co e Au, entretanto, informações adicionais a respeito da distribuição desses elementos na partícula são necessárias para confirmar a formação das estruturas caroço@casca.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura por Transmissão (MEVT) – Espectroscopia de Energia Dispersiva de raiosX (EDX)

As análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) permitem a imediata identificação dos elementos químicos e o mapeamento da distribuição dos elementos por região no material gerando mapas composicionais dos elementos desejados. Elas são consideradas quantitativas na região correspondente as micrografias, porém para a amostra como um todo, é considerada como semi-quantitativa. A microscopia eletrônica de varredura por

transmissão (*MEVT* ou *STEM*) é uma técnica que permite obter imagens em MET com informação da superfície. As imagens de MEVT são obtidas através da varredura de um feixe de elétrons, com elevada intensidade, sobre a amostra. A análise de EDX acoplada ao MEVT pode ser realizada na escala de nanômetros usando amostras finas, portanto, seu uso se torna mais amplo que a análise tradicional de EDX, onde a resolução espacial é limitada a ordem de micrômetros. A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem¹⁵⁷. Assim, com o intuito de identificar os elementos presentes e estabelecer a relação atômica entre eles, optou-se por realizar análises de EDX acoplada ao modo MEVT.

Na Figura 63 são apresentadas as imagens de MET, em baixa e alta resolução, juntamente com o padrão de difração de elétrons da amostra e o histograma da distribuição de tamanhos da amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}-1:1$. Para efeito de comparação, NP de Au foram sintetizadas utilizando a mesma metodologia empregada na preparação das partículas $\text{FeCo}@\text{Au}$, sem realizar a adição dos núcleos de FeCo. As imagens de MET, o padrão de difração de elétrons e o histograma da distribuição de tamanhos são apresentados na Figura 64. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) foram obtidas nos modos de campo claro e escuro para a amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}-1:1$, paralelamente a análise de EDX de uma área determinada na imagem (contendo um grupo de partículas) e de uma única partícula foram realizadas e são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 65 e 66. As Tabelas 20 e 21 apresentam a composição química das áreas selecionadas das imagens obtidas através da análise de EDX.

As imagens de microscopia no modo MEVT foram também obtidas para as amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{-DB}@\text{Au}-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}-2:1$ com menor conteúdo de Au na composição e são apresentadas, juntamente com a análise de EDX, o padrão de difração de elétrons e o histograma da distribuição de tamanhos, nas Figuras 67, 68, 69 e 70 e nas Tabelas 22, 23, 24, 25 e 26 são apresentadas as composições químicas obtidas através da análise de EDX.

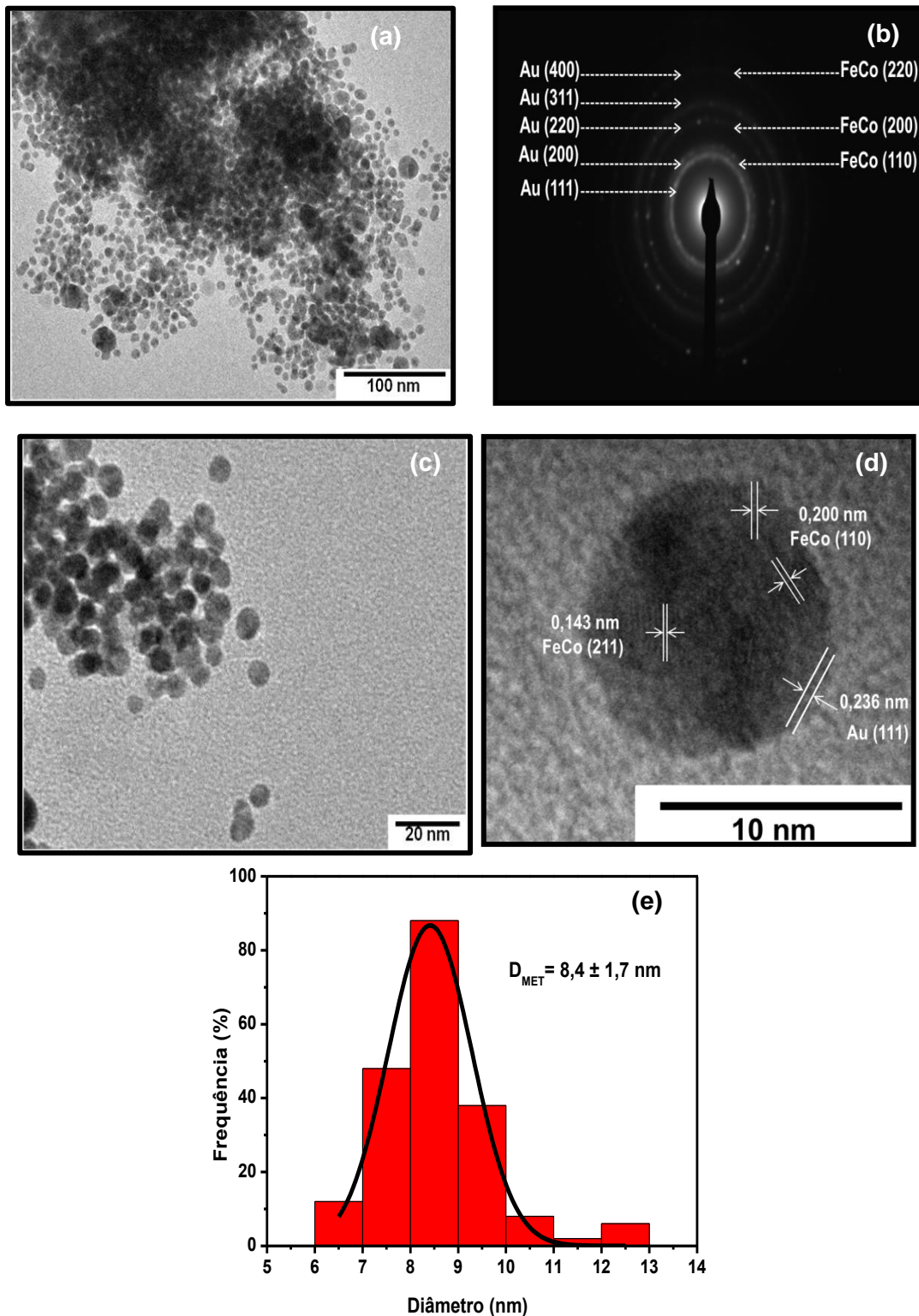


Figura 63 – (a) Imagens de MET em 100 nm; (b) Padrão de difração de elétrons; (c) Imagem de MET em 20 nm; (d) Imagem de MET em alta resolução com os espaçamentos interplanares do FeCo e do Au e (e) Histograma da distribuição de tamanho para a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1.

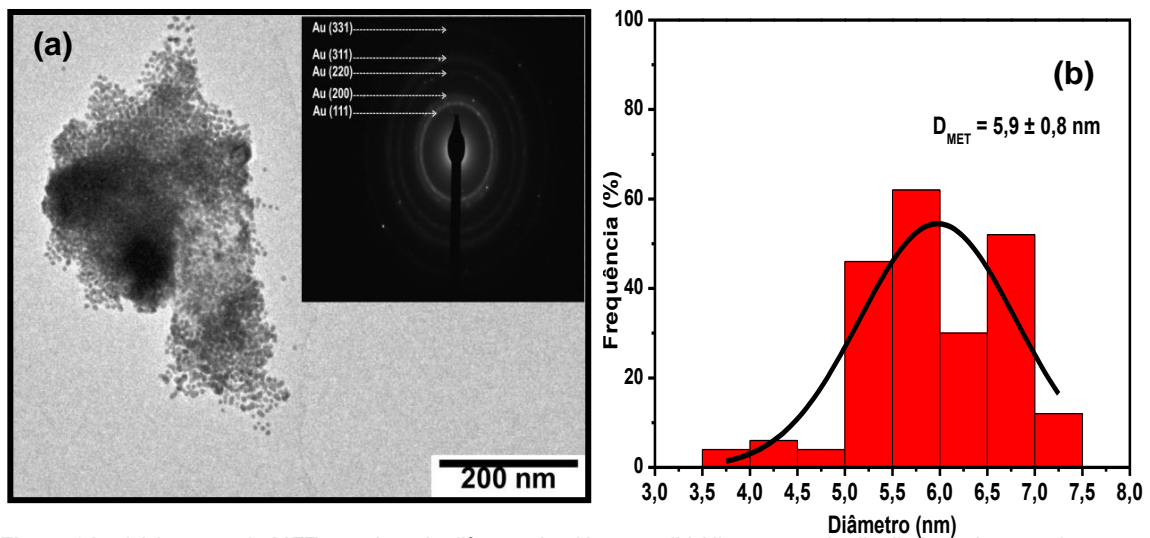


Figura 64 – (a) Imagem de MET e padrão de difração de elétrons e (b) Histograma da distribuição de tamanho para as NP de Au.

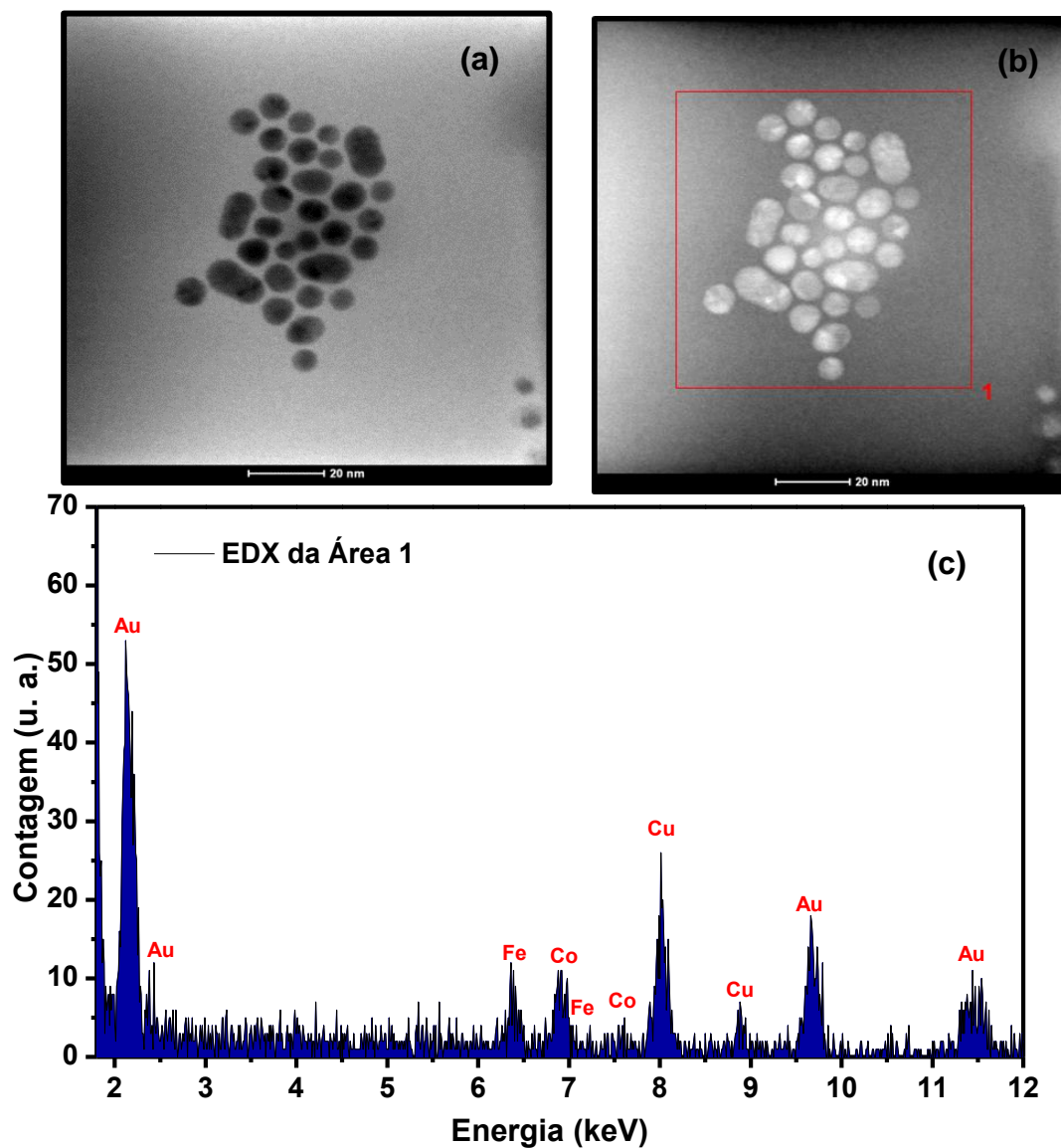


Figura 65 – Imagem de MET no modo MEVT das partículas $Fe_{50}Co_{50}@Au-1:1$ (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.

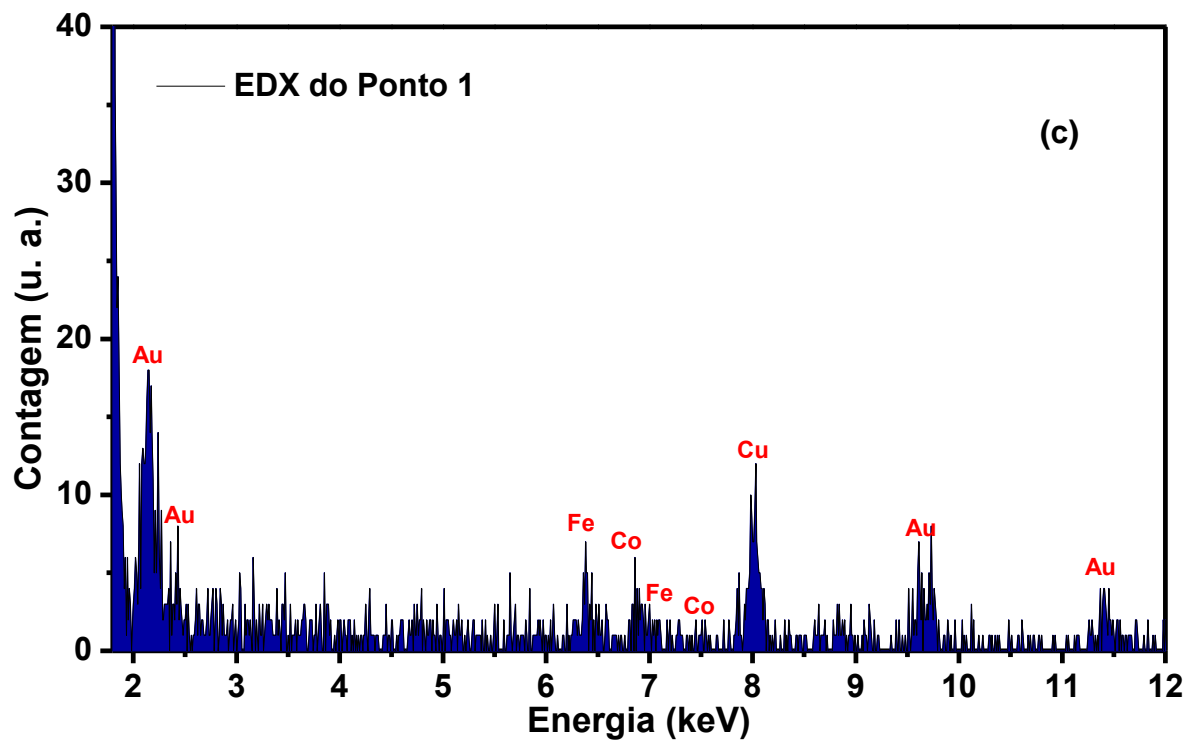
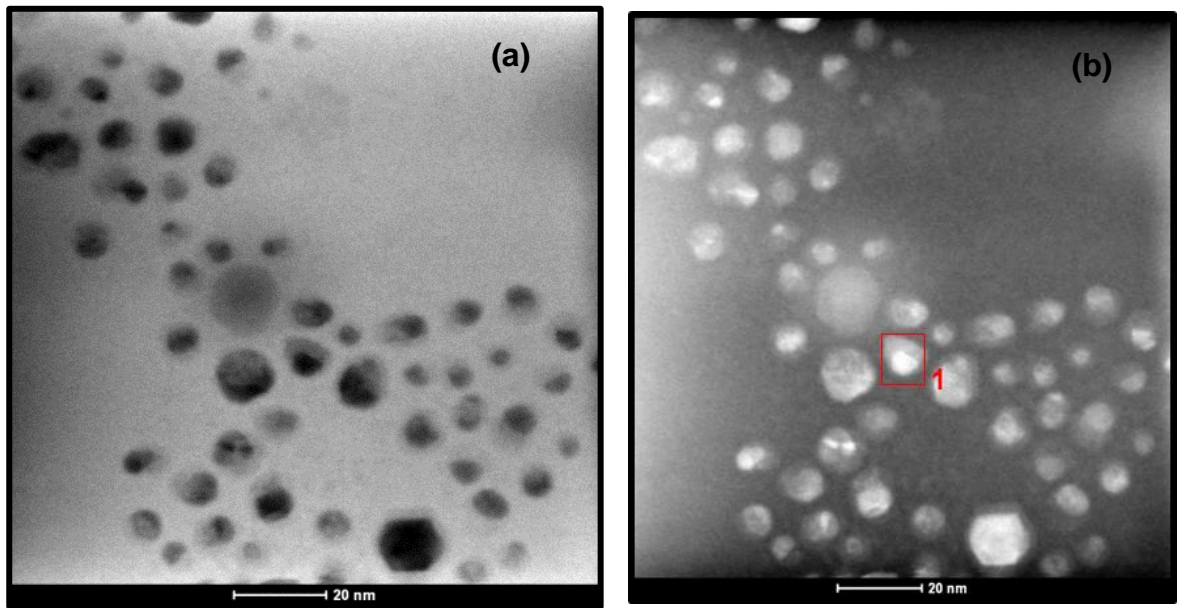


Figura 66 – Imagem de MET no modo MEVT das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$ (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de uma única partícula, indicada pelo ponto 1 na imagem.

Tabela 20 – Composição química das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}$ -1:1 obtida através da análise de EDX da área indicada na imagem da Figura 65.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	10,94	13,97	25	28,20
Co	11,60	16,81	25	32,17
Au	77,45	69,21	50	39,61

Tabela 21 – Composição química das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}$ -1:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na imagem da Figura 66.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	10,94	11,39	25	27,95
Co	11,60	6,36	25	14,80
Au	77,45	82,24	50	57,23

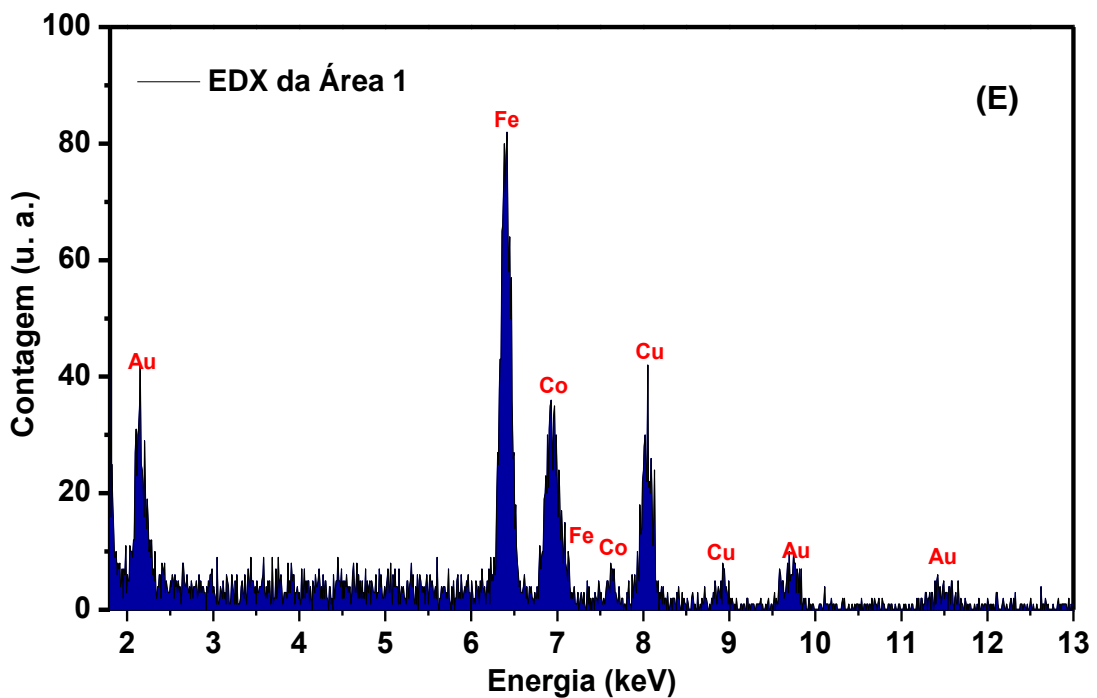
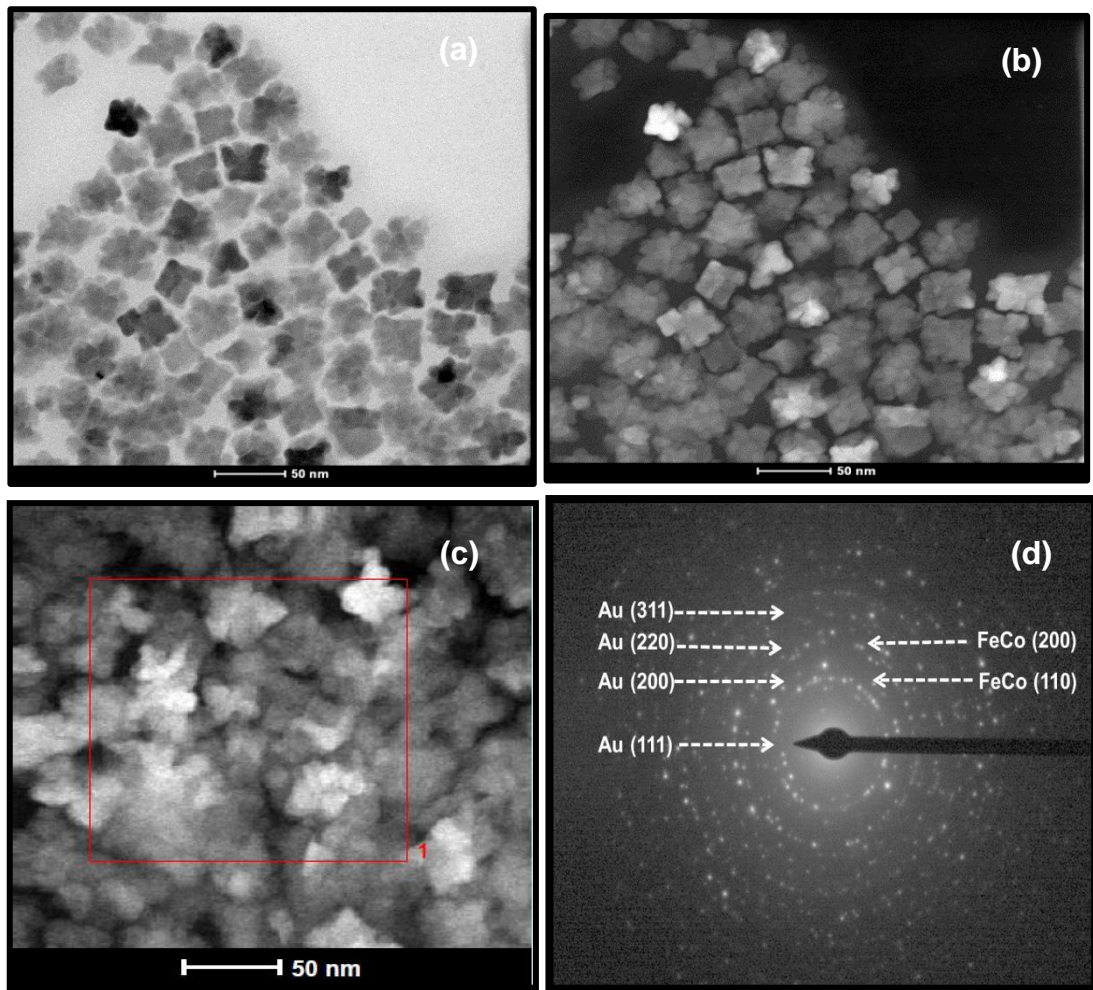


Figura 67– Imagem de MET no modo MEVT das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au-3:1}$ (a) campo claro; (b) e (c) campo escuro; (d) Padrão de difração de elétrons; (e) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.

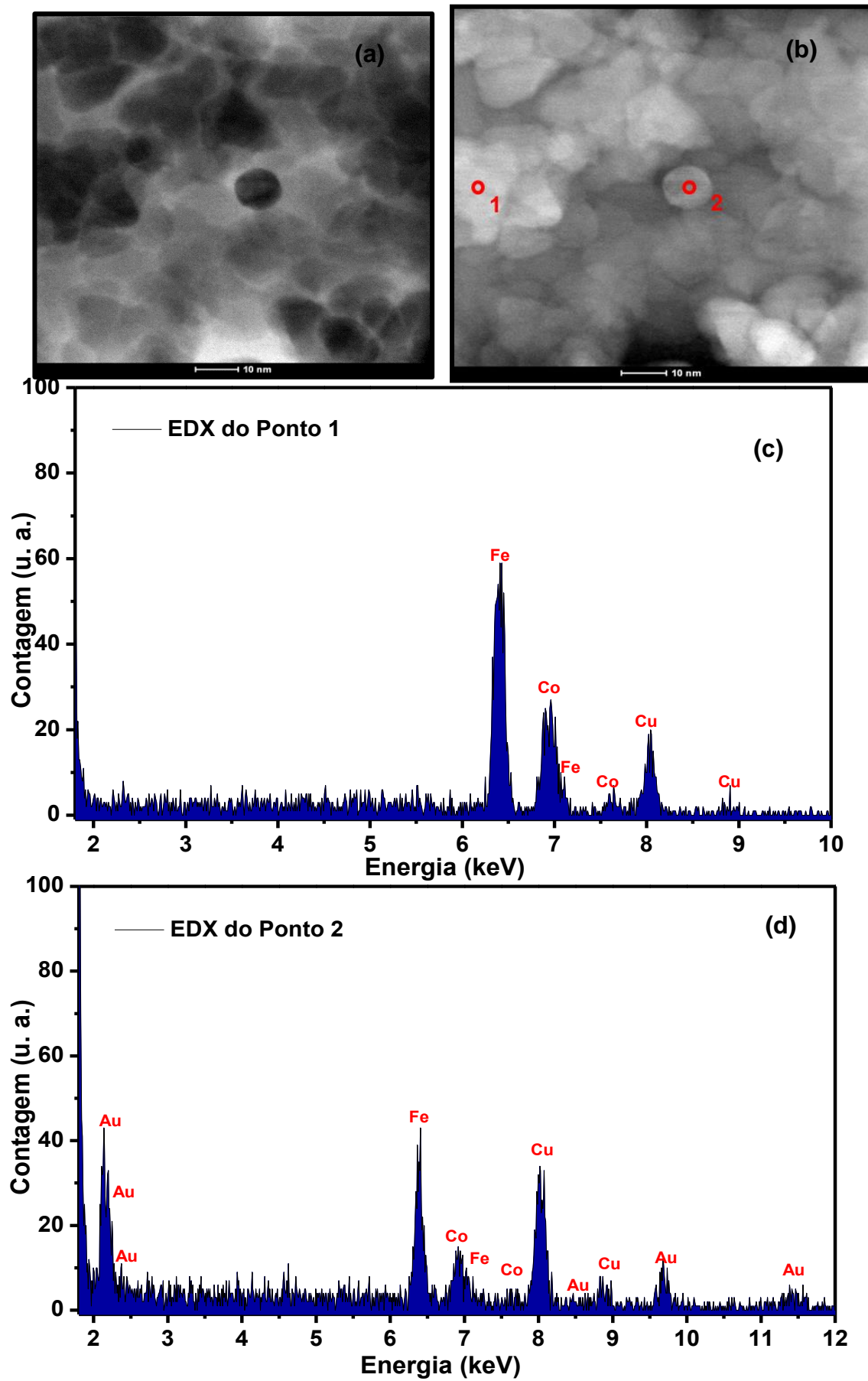


Figura 68 – Imagem de MET no modo MEVT das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) e (d) Análise de EDX dos pontos 1 e 2 indicados nas imagem.

Tabela 22– Composição química das partículas Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 obtida através da análise de EDX da área 1 indicada na imagem da Figura 67.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	23,43	48,01	37,50	60,30
Co	24,85	25,40	37,50	30,23
Au	51,72	26,58	25,00	9,46

Tabela 23 – Composição química das partículas Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na imagem da Figura 68.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	23,43	68,30	37,50	69,45
Co	24,85	31,69	37,50	30,54
Au	51,72	–	25,00	–

Tabela 24 – Composição química das partículas Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 obtida através da análise de EDX do ponto 2 indicada na imagem da Figura 68.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	23,43	44,15	37,50	65,91
Co	24,85	10,53	37,50	14,90
Au	51,72	45,30	25,00	19,17

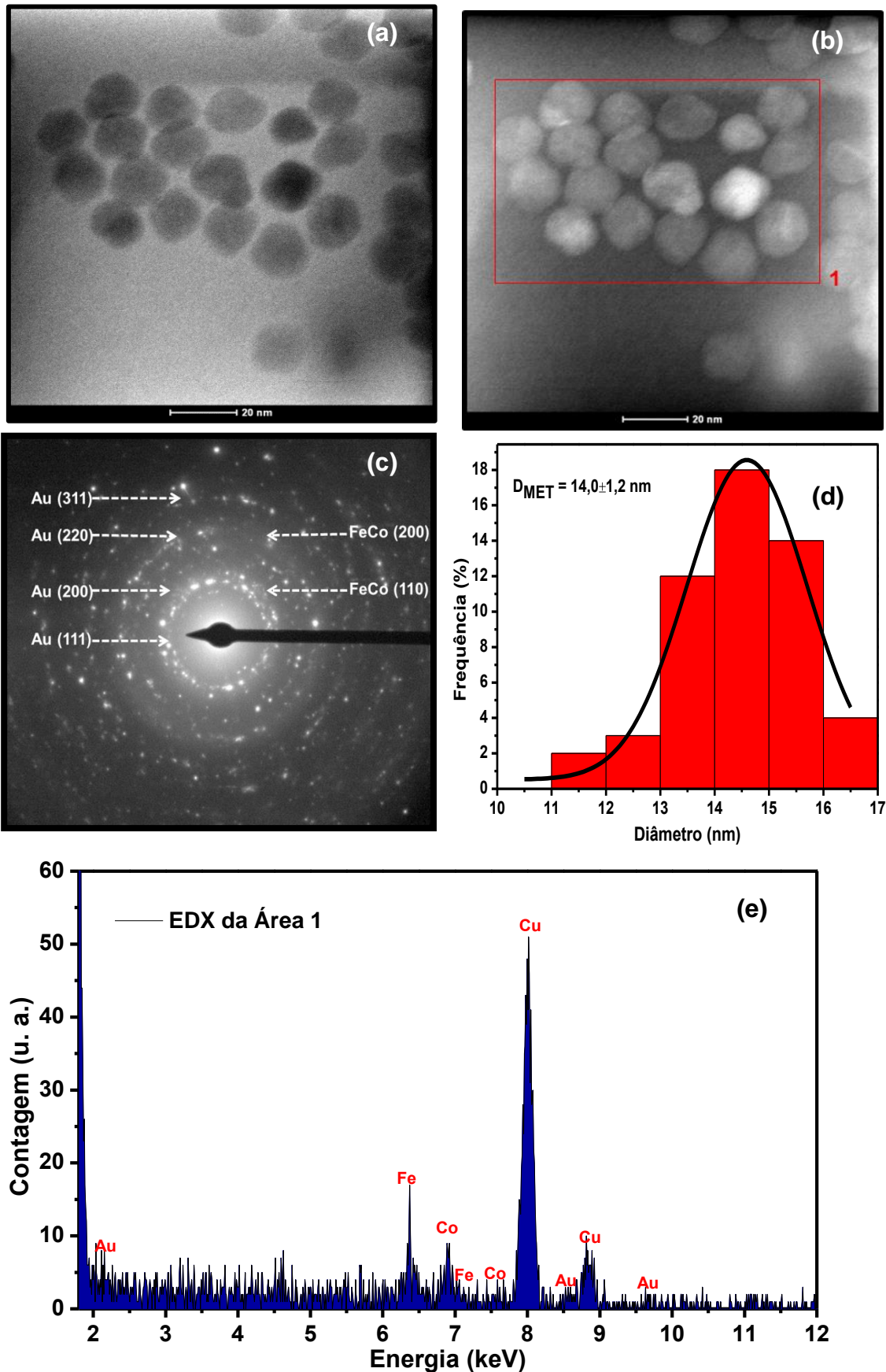


Figura 69 – Imagem de MET no modo MEVT das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-2:1$ (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Padrão de difração de elétrons; (d) Histograma da distribuição de tamanhos; (e) Análise de EDX de um grupo de partículas, indicado pela área 1 na imagem.

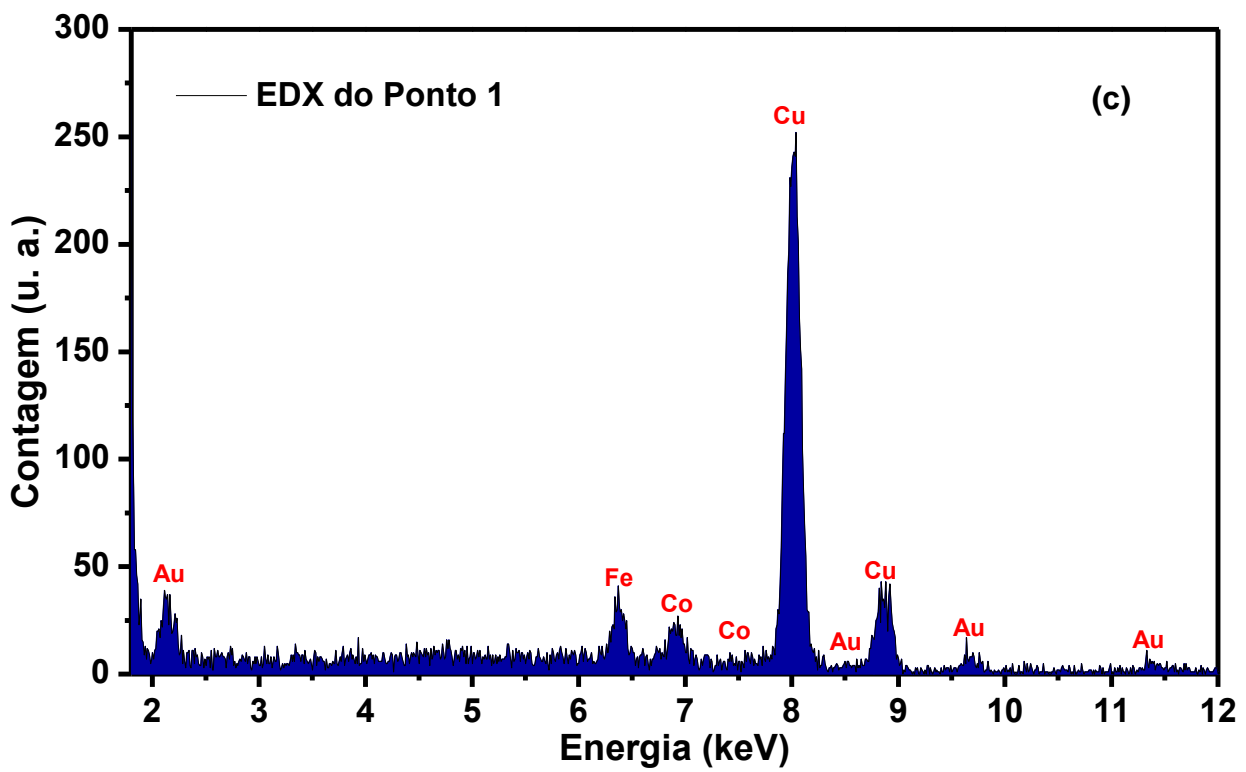
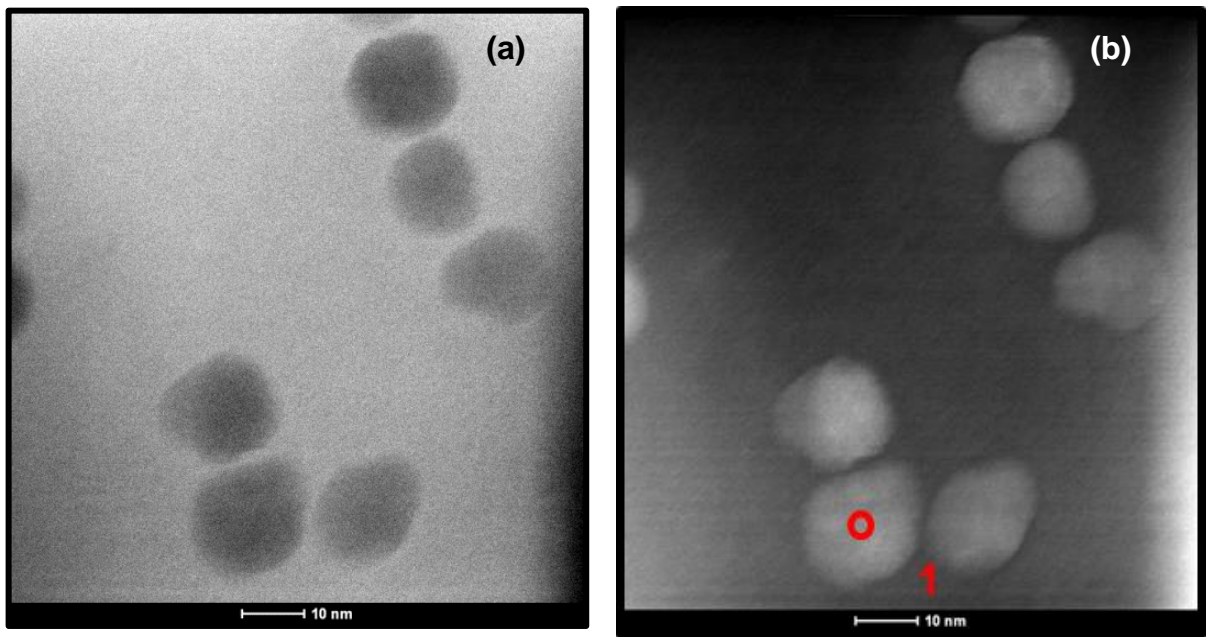


Figura 70 – Imagem de MET no modo MEVT das partículas $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{Au}-2:1$ (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) Análise de EDX de uma única partícula, indicada pelo ponto 1 na imagem.

Tabela 25 – Composição química das partículas Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 obtida através da análise de EDX da área 1 indicada na imagem da Figura 69.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	17,76	33,29	33,35	46,81
Co	18,84	28,46	33,35	37,93
Au	63,40	38,23	33,35	15,24

Tabela 26– Composição química das partículas Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 obtida através da análise de EDX do ponto 1 indicada na imagem da Figura 70.

Elemento	Porcentagem em massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Fe	17,76	27,97	33,35	46,93
Co	18,84	16,91	33,35	26,88
Au	63,40	55,12	33,35	26,19

Nas imagens de MET da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, com 100% de Au, Figura 63, observa-se a predominância de partículas aproximadamente esféricas com diâmetro médio de $8,4 \pm 1,7$ nm. A ocorrência de partículas isoladas no meio é um indício da formação da casca de Au, haja vista que as partículas de FeCo sem revestimento são fortemente interagentes, devido às suas propriedades magnéticas, e por isso tendem a se aglomerar, como foi observado na Figura 40. O valor do diâmetro médio das partículas com recobrimento de Au, calculado através das imagens de MET, apresenta-se maior comparativamente ao valor encontrado para as partículas de FeCo ($D_{MET} = 6,4 \pm 1,7$ nm). Estes resultados indicam que a casca formada sobre o caroço magnético apresenta uma espessura estimada em torno de 2 nm sendo condizente com os valores publicados na literatura para partículas do tipo Fe-óxido@Au obtidas através do método de decomposição redutiva de precursores organometálicos (diâmetro médio variando entre 0,5 – 2,0 nm)¹⁶.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada obtido da imagem de MET da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, Figura 63-b, mostra a presença de anéis de difração cujas distâncias interplanares calculadas podem ser indexadas aos planos cristalográficos atribuídos a fase cristalina fcc do Au (JCPDS No. 89-3697) bem como a fase cristalina ccc da liga FeCo (JCPDS No. 48-1817). O primeiro anel de difração corresponde à distância interplanar de 0,236 nm referente aos planos (111) do Au metálico. Os demais planos (200), (220), (311) e (400) associados à fase fcc do Au possui distâncias interplanares cujos valores se sobrepõem as

distâncias atribuídas aos planos (110), (200) e (220) da liga FeCo, assim a indexação com precisão dos planos cristalográficos atribuídos as fases do Au e da liga FeCo por meio da análise do padrão de difração de elétrons se torna difícil.

Na imagem de alta resolução obtida para uma única partícula FeCo@Au, Figura 63-d, foi observado nas bordas da NP espaçamentos interplanares de 0,236 nm, os quais correspondem ao plano de reflexão (111) do Au com estrutura cristalina fcc. Na mesma partícula foram também encontrados espaçamentos com valores de 0,200 e 0,143 nm, estes podem ser atribuídos aos planos de reflexão (110) e (200) da liga FeCo, contudo, a indexação da região interna da partícula, correspondente ao caroço FeCo, é menos precisa devido a sobreposição dos planos cristalográficos do Au com os do FeCo. Os resultados apresentados, portanto, sugerem a formação das NP FeCo@Au com estruturas do tipo caroço@casca.

As NP de ouro preparadas neste trabalho, Figura 64, são monodispersas e apresentam formas esféricas com diâmetro médio de $5,9 \pm 0,8$ nm. As partículas de FeCo@Au possuem tamanhos médios maiores comparativamente as NP de Au puras. Esta evidência sugere que o Au preferencialmente cresce sobre a superfície do caroço magnético, ao invés de nuclear e formar separadamente partículas puras de Au. No entanto, a formação de partículas de ouro segregadas no meio não pode ser descartada, haja vista a larga distribuição de tamanhos observada no histograma das partículas de FeCo@Au, Figura 63-e.

O sinal de campo escuro nas imagens por microscopia eletrônica de transmissão-varredura é proporcional à densidade e espessura das amostras bem como ao número atômico dos elementos. Assim, os contrastes observados nas imagens de campo escuro se devem a relação espessura-massa da amostra ou aos distintos valores de Z dos elementos presentes na amostra. Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) para amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 é possível observar, em cada partícula, regiões com contrastes mais brilhantes (imagens em campo escuro), que sugerem a coexistência do Au com os elementos Fe e Co em uma única partícula. A região analisada possui uma área fina e as partículas são isoladas, desta forma, não são considerados contrastes resultantes por efeito de espessura devido à sobreposição das partículas, Figuras 65 e 66 ¹⁵⁷.

A composição química das partículas FeCo@Au, na amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, foi determinada através da análise de EDX acoplada ao microscópio eletrônico operando no modo de varredura e transmissão. A análise de um grupo de partículas contido em uma zona demarcada na imagem apresentada na Figura 65, indica a presença dos elementos Fe, Co e Au na amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, com uma composição atômica média Fe:Co:Au de 28,20:32,17:39,61. Este resultado apresenta uma boa correlação com a composição inicial dos

precursores desses elementos na reação (Porcentagem atômica inicial Fe:Co:Au – 25:25:50). Em comparação, a composição atômica média obtida para amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 através das medidas de ICP-AES, Tabela 20, foi significativamente diferente. O EDX fornece uma análise semi-quantitativa de uma região aleatória da amostra com algumas centenas de partículas, enquanto que o ICP-AES possibilita uma análise quantitativa simultânea de milhares de partículas, sendo a composição média obtida representativa da composição real da amostra. A diferença observada entre os resultados obtidos por ambas as análises pode indicar que a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 não possui uma composição química homogênea, contudo perdas de material durante a preparação da amostra para medidas de ICP-AES contribui na diferença entre os resultados. Em adição, o EDX de uma única partícula, Figura 66, revela uma composição atômica Fe:Co:Au de 27,95:14,80:57,23. O resultado confirma a coexistência dos três elementos em única partícula, sendo um forte indício da formação das estruturas caroço@casca.

Para uma análise comparativa, as imagens de microscopia eletrônica no modo MEVT, juntamente com a difração de elétrons por área selecionada e a análise composicional por EDX foram também obtidas para as amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1, sintetizadas com razões molares 3:1 e 2:1 de FeCo com relação ao Au (FeCo:Au).

Para a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1, com 30% de Au na composição, observa-se nas imagens das Figuras 67 e 68 a predominância de arranjos de partículas esféricas com formas de cubos, os quais representam o núcleo de FeCo, conforme foi identificado anteriormente na imagem de MET obtida para a amostra Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL, a qual contém somente as partículas puras de FeCo, Figura 40. Através da análise de EDX dos arranjos presentes em uma área demarcada na imagem de MET no modo METV da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1, Figura 67, foi possível identificar os elementos Fe, Co e Au com porcentagens atômicas de 60,30:30,23:9,46. A presença do Au é consistente com a observação de regiões com contrastes mais escuros, na superfície de alguns dos arranjos cúbicos. A análise de EDX do ponto 1, demarcado na Figura 68, indica a presença de partículas de FeCo sem o recobrimento com Au, na amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 (Porcentagem atômica Fe:Co:Au de 69,45:30,54:0,00). Ao mesmo tempo, a análise de EDX determinada do ponto 2 marcado sobre uma esfera isolada com diâmetro em torno de 11 nm, na Figura 68, mostra a coexistência dos três elementos Fe, Co e Au em uma única partícula (Porcentagem atômica Fe:Co:Au de 65,91:14,90:19,17), sugerindo a formação das estruturas FeCo@Au. Os resultados de EDX apresentados para amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 corroboram a discussão do DRX, Figura 62, o qual indica a mistura das partículas FeCo e FeCo@Au pela presença de picos de difração de raios X característicos do Au e do FeCo nas amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-5:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1. Assim, as concentrações de Au

correspondentes as razões molares 5:1 e 3:1 de FeCo: Au utilizadas no processo de revestimento do caroço Fe₅₀Co₅₀-DB-H₂-298°C-180'-AO:OL não são suficientes para obtenção das partículas caroço@casca com revestimento homogêneo da superfície do caroço.

As imagens de microscopia eletrônica no modo METV para amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1, com 50% de Au na composição, Figuras 69 e 70, mostram a presença de partículas aproximadamente esféricas isoladas com tamanhos médios de $14 \pm 1,2$ nm, assim como foi observado na amostra com 100% de Au, Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1. Os arranjos das partículas esféricas característicos do núcleo FeCo não foram observados nas imagens de microscopia dessa amostra, o que representa um indício da formação da casca de Au. O espectro de EDX determinado para um grupo de partículas observadas na área demarcada da Figura 69 mostra uma composição Fe:Co: Au de 46,81:37,93:15,24. Adicionalmente, o resultado de EDX obtido para uma única partícula, indicada pelo ponto 1 na Figura 70, consiste dos elementos Fe, Co e Au com uma composição atômica (46,93:26,88:26,19) próxima a essa apresentada pelo grupo de partículas selecionados na imagem da Figura 69. Além disso, os dados obtidos estão coerentes com a composição nominal da amostra. Esses resultados indicam que a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-2:1 tem uma composição homogênea. Além disso, partículas de FeCo segregadas na amostra não foram encontradas nas imagens de METV, sugerindo que o aumento da concentração molar do Au na síntese proporcionou o melhor recobrimento da superfície das partículas, comparativamente a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1. Os resultados estão em concordância com o difratograma de raios X da amostra, Figura 62, no qual são observados somente picos de difração atribuídos ao Au. Em adição, a presença dos elementos em uma única partícula é um indício da formação das estruturas FeCo@Au. Resultados similares foram observados para as partículas de FeCo recobertas com Au na proporção 1:1. Assim, neste trabalho, partículas FeCo@Au com estruturas caroço@casca podem ser sintetizadas através do método de crescimento mediado via sementes, utilizando o composto Au(CH₃COO)₃ como precursor do Au, fixando a razão molar entre as partículas de FeCo e o precursor de Au em 2:1 ou 1:1.

5.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

O espectro vibracional na região do infravermelho obtido para as partículas FeCo@Au da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 está apresentado nas Figuras 71 e 72. As atribuições das principais bandas observadas no espectro estão descritas na Tabela 27.

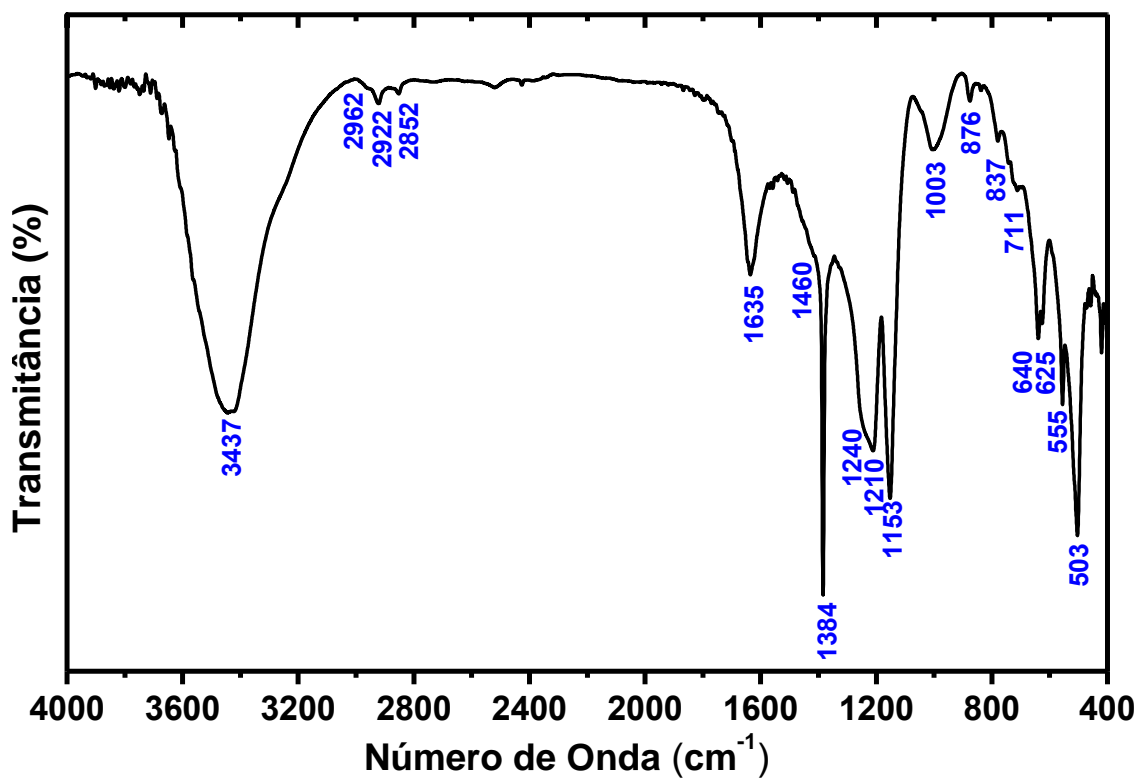


Figura 71 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 obtido em pastilhas de KBr.

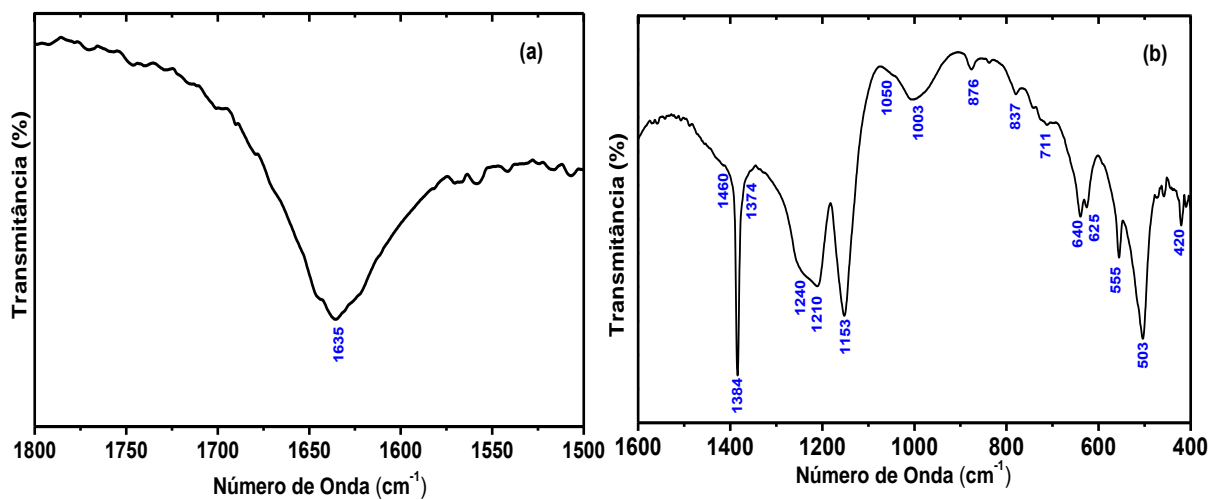


Figura 72- Espectro vibracional na região do Infravermelho da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 obtido em pastilhas de KBr; (a) na região de 1800 – 1500 cm⁻¹; (b) na região de 1600 – 400 cm⁻¹

Tabela 27 – Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros infravermelho da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1	
2962	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2922	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2852	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1646	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1635	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1460	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1384	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1374	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1350 – 1000	$\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C}) + \omega(\text{CH}_2) + \tau(\text{CH}_2)$
876, 837 e 710	$\rho(\text{CH}_2)$
640	$\delta_s(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
625	$\omega(\text{O}-\text{C}-\text{O})$
555 e 503	$\rho(\text{C}-\text{C}-\text{O})$

ν_s – estiramento simétrico; ν_{as} – estiramento assimétrico; δ - deformação angular simétrica no plano; ρ - deformação angular assimétrica no plano; ω - deformação angular simétrica fora do plano τ - deformação angular assimétrica fora do plano.

O espectro no infravermelho obtido para as nanopartículas de FeCo recobertas com ouro, amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, na região de 3600 a 1600 cm⁻¹, Figura 71, apresenta perfil semelhante aos espectros obtidos para as nanopartículas de FeCo. As bandas de absorção referentes aos modos vibracionais de estiramento $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$ associados aos grupos oleil, aparecem no espectro em 2962, 2922 e 2852 cm⁻¹. A banda associada às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ aparece em 1635 cm⁻¹, Figura 72-a.

A região entre 1600 a 400 cm⁻¹ apresenta várias mudanças com relação às intensidades e posições de bandas dos surfactantes, que são decorrentes da interação dessas moléculas com a superfície do Au. As vibrações associadas às deformações angulares simétricas no plano $\delta_s(\text{CH}_2)$ e $\delta_s(\text{CH}_3)$ são observadas como ombros em torno de 1460 e 1374 cm⁻¹, respectivamente, Figura 72-b. Na região espectral de absorção dos modos de estiramento dos grupos carboxilatos, a banda referente à vibração de $\nu_s(\text{COO}^-)$ de intensidade forte e com largura estreita, pode ser observada em 1384 cm⁻¹. A banda associada à vibração de $\nu_{as}(\text{COO}^-)$

aparece em 1565 cm^{-1} no espectro obtido para a mistura ácido oleico-oleilamina, enquanto que no caso das partículas FeCo esta vibração absorve em torno de 1540 cm^{-1} , contudo essa banda está ausente no espectro no infravermelho das partículas FeCo@Au. A ausência da banda referente a vibração $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ sugere que os dois átomos de oxigênio do grupo COO^- estão ligados simetricamente na superfície do Au¹⁵⁸.

Na região espectral de 1350 a 700 cm^{-1} , aparece uma série de bandas que tem origem nas vibrações de estiramento das ligações C–C e nas deformações angulares $\omega(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$ e $\rho(\text{CH}_2)$ das moléculas surfactantes. Nessa região, as bandas observadas em 1240 e 1210 cm^{-1} , atribuídas as vibrações de deformação angular $\omega(\text{CH}_2)$ e $\tau(\text{CH}_2)$ fora do plano aparecem mais intensas e deslocadas para região de menores números de onda em comparação ao espectro do surfactante ácido oleico (1250 e 1222 cm^{-1}). A banda observada em 722 cm^{-1} nos espectros dos surfactantes livres, atribuída as vibrações de deformação $\rho(\text{CH}_2)$, aparece no espectro das partículas FeCo@Au deslocada em 12 cm^{-1} para região de menores energias

O resultado apresentado indica, portanto a adsorção do ácido oleico na superfície do Au, contudo não é conclusivo acerca da interação da oleilamina.

5.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

Um dos critérios importantes que deve ser verificado na síntese das partículas FeCo@Au é a homogeneidade do recobrimento de Au. O recobrimento completo das partículas deve ser assegurado em aplicações onde o caroço metálico, em contato com o meio, possa ser dissolvido levando a degradação das partículas e subsequente contaminação do sistema. A técnica de XPS foi empregada neste trabalho para obter informações a respeito da composição relativa da superfície das partículas FeCo@Au e assim, averiguar a homogeneidade do recobrimento de Au. As amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 preparadas com concentrações distintas de 30% e 100% de Au, respectivamente, foram analisadas por XPS e os resultados apresentados na Figura 73. Na técnica de XPS, a identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor¹⁵⁹. Na Tabela 28 estão descritas as energias de ligações dos principais picos fotoelétricos observados e as composições dos elementos presentes na superfície (% at) para as duas amostras.

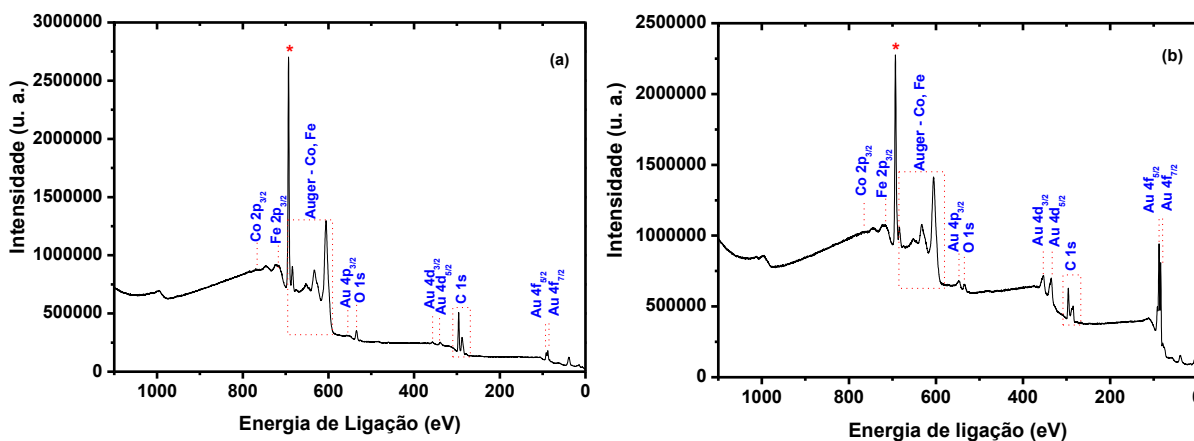


Figura 73 – Espectro completo de XPS das amostras: (a) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e (b) $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$. (*) indica contaminação da amostra por flúor.

Tabela 28 – Energia de ligação e composição atômica dos principais elementos encontrados na superfície das partículas $\text{FeCo}@Au$ nas amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$ através da análise de XPS.

Amostra	Energia de ligação (eV)						Composição (% at)				
	C1s	O1s	Fe2p	Co2p	Au4f		C	O	Fe	Co	Au
			(Fe2p _{3/2})	(Co2p _{3/2})	(Au4f _{5/2})	(Au4f _{7/2})					
$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$	285,10	534,60	712,85	783,85	87,9	83,6	91,41	7,00	0,398	0,057	1,14
	288,13	–	–	–	–	–					
$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$	285,10	533,75	711,50	781,00	87,6	83,9	83,13	4,97	0,210	0,035	11,66
	288,13	–	–	–	–	–					

Os espectros de XPS obtidos para as amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$, apresentados nas Figuras 73-a e 73-b respectivamente, indicam a presença dos elementos Au, C, O, Fe e Co na superfície das partículas pelo aparecimento dos picos de fotoemissão atribuídos às energias de ligação dos elétrons Au4f, C1s, O1s, Fe2p, e Co2p. Através da análise da Tabela 28, observa-se que a superfície das partículas nas amostras $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$ e $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$ é composta principalmente pelos elementos Au, C e O pois estes apresentam maiores concentrações relativas na superfície (amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$: Au – 1,14%, C- 91,41%, O- 7,00%; amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$: Au – 11,66%, C- 83,13%, O-4,97%) em comparação às pequenas quantidades encontradas de Fe e Co (amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-3:1$: Fe-0,398%, Co-0,057%; amostra $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$: Fe-0,210%, Co-0,035%). À medida que a concentração de Au é elevada nas amostras, a análise de XPS revela uma diminuição nas intensidades relativas dos picos de fotoemissão do Fe e Co paralelamente a um aumento na intensidade dos picos

correspondentes ao Au. Quantitativamente, a composição atômica relativa Fe:Co:Au da superfície muda de 25:3,57:71,43 na amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 para 1,76:0,294:97,06 na amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1. Estes resultados indicam o sucesso na deposição inicial e subsequente crescimento do Au na superfície das partículas FeCo. Além disso, a deposição de Au na superfície das partículas FeCo é claramente indicada pela sua concentração mais alta na superfície em comparação a quantidade detectada na composição média obtida sobre todo o volume da amostra, através da análise de ICP-AES (amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1: Fe:Co:Au – 23,31:16,79:59,89; amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1: Fe:Co:Au – 10,36:7,16:82,49), como indicado na Tabela 29. Os resultados de XPS confirmam, portanto, a existência de Au na superfície das partículas FeCo.

Tabela 29 – Razão atômica Fe:Co:Au das partículas FeCo@Au nas amostras Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 e Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 obtida através da análise de XPS e de ICP-AES.

Amostra	Razão Fe:Co:Au (XPS)	Razão Fe:Co:Au (ICP-AES)
Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-3:1	25:3,57:71,43	23,31:16,79:59,89
Fe ₅₀ Co ₅₀ @Au-1:1	1,76:0,294:97,06	10,36:7,16:82,49

A detecção dos átomos de Fe e Co após a cobertura com Au têm três possíveis explicações: 1) A espessura da casca de Au é menor que a profundidade de escape dos elétrons no material (Para metais este valor está em torno de 5 a 10 nm¹⁶⁰, contudo a presença das camadas dos surfactantes quimissorvidos e fisissorvidos na superfície da partícula contribui para atenuação da intensidade dos sinais), sendo possível a detecção dos elementos constituintes do caroço; 2) A existência de áreas expostas do caroço na superfície das partículas FeCo@Au, o que indica um recobrimento não homogêneo; 3) A presença de partículas de FeCo sem cobertura de Au na superfície.

Os resultados de MET-EDX e DRX apresentados para amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-3:1 indicam a presença de partículas FeCo sem o revestimento de Au. Em contrapartida, para a amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, com maior concentração de Au, essas análises não evidenciaram a presença de FeCo segregado, sendo os resultados de XPS consistente com a formação de uma fina camada de Au sobre as partículas de FeCo, cujo o tamanho estimado pelo MET está em torno de 2 nm ou ainda com a existência de partículas FeCo@Au cujo recobrimento da superfície não é homogêneo.

O pico referente à ejeção do elétron N1s, o qual comumente aparece no espectro de aminas adsorvidas sobre partículas de ouro em torno de 400 eV, não foi observado nos espectros de XPS das amostras, indicando que as moléculas de oleilamina não interagem com a

superfície do Au, corroborando o resultado obtido através da espectroscopia no infravermelho, Figuras 71 e 72. Em adição, o pico de fotoemissão em 693,10 eV, (indicado nos espectros XPS por um asterico) é atribuído a energia de ligação do elétrons F1s. O aparecimento desse pico indica, portanto, a contaminação das amostras por flúor. A fonte do contaminante é desconhecida, contudo, considerando que esse elemento não foi identificado por EDX, a causa mais provável de contaminação seria durante o procedimento das medidas XPS.

5.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As propriedades óticas da NP FeCo@Au sintetizadas neste trabalho foram investigadas pela espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível das dispersões das NP em hexano. O espectro eletrônico obtido para as NP Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 é apresentado na Figura 74. Adicionalmente, os espectros eletrônicos das NP de Au e das NP de FeCo encontram-se também inseridos na Figura 74, para efeito de comparação. As fotografias das dispersões das NP analisadas pela espectroscopia de absorção UV-Vis foram obtidas e são apresentadas na Figura 75.

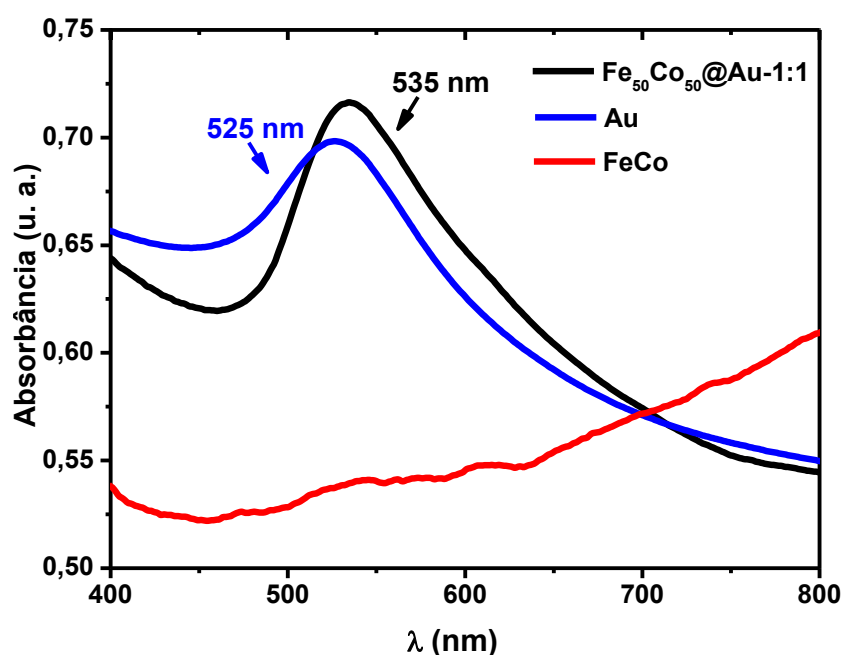


Figura 74 – Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das amostras: NP de Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1 (preto), NP de Au (azul) e NP de FeCo (vermelho) obtidos da dispersão das NP em hexano.

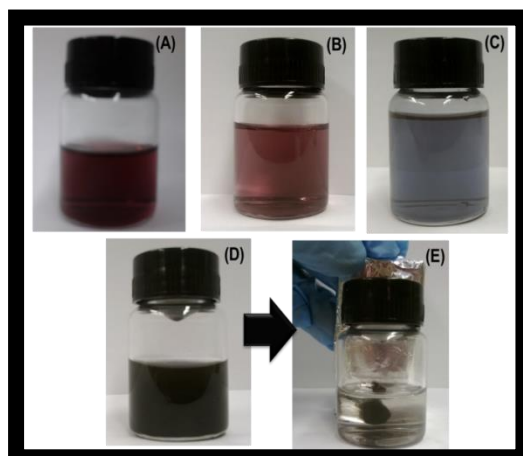


Figura 75 – Fotografias das dispersões: (A) NP de Au; (B) NP de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@Au-1:1$; (C) NP de $\text{FeCo}@Au$ após separação e secagem do pó (D) NP de $\text{FeCo}@Au$ em uma maior concentração, antes da exposição do ímã de Neodímio; (E) NP de $\text{FeCo}@Au$ após a exposição do ímã de Neodímio por um tempo de 5 minutos.

As NP de ouro sintetizadas neste trabalho exibem, na região do visível do espectro eletrônico, uma forte banda de absorção centrada em 525 nm característica da ressonância dos plasmons de superfície (banda SPR). O espectro eletrônico UV-Vis obtido para as partículas de FeCo revestidas por ouro, entretanto, apresenta um deslocamento batocrômico de 10 nm para a banda SPR, a qual passa a ser observada no espectro em 535 nm. Além disso, para as partículas $\text{FeCo}@Au$, a banda SPR apresenta uma maior largura a meia altura em comparação a banda de absorção exibida pelas partículas de Au. Considerando o fato de que em ambas amostras as partículas são aproximadamente esféricas e que a constante dielétrica ou permissividade relativa do meio dispersante nas suspensões é a mesma, as mudanças observadas nos espectros podem ser atribuídas principalmente às diferenças na composição, ao tamanho da partícula e ao acoplamento eletromagnético resultante das interações interpartículas. O espectro eletrônico UV-Vis das NP de FeCo não exibem nenhuma absorção característica na região selecionada. A adição de uma pequena quantidade de ouro modifica o índice de refração e por consequência a função dielétrica efetiva do material, como resultado as condições de ressonância sobre o volume da partícula passam a ocorrer na faixa espectral de excitação dos plasmons do Au, porém em energias mais baixas. Assim, o deslocamento observado no comprimento de onda da banda SPR, λ_{SPR} , nos espectros UV-Vis das partículas $\text{FeCo}@Au$ está associado à diferença na composição da partícula, na qual existe um menor conteúdo de Au e, portanto, uma menor densidade ou massa de elétrons ressonantes sobre a superfície da partícula. O alargamento e o deslocamento da banda SPR está também associado ao estado de aglomeração das partículas que possibilita as interações interpartículas e promove o acoplamento dos modos de excitação dos plasmons das partículas isoladas. As partículas $\text{FeCo}@Au$ são fortemente interagentes devido as propriedades magnéticas do caroço. De fato,

nas imagens de MET da amostra FeCo@Au pode se observar regiões com aglomerados de partículas. Os resultados obtidos por espectroscopia eletrônica UV-Vis evidenciam a presença de ouro e sugerem a formação do recobrimento deste metal sobre a partícula de FeCo. Resultados similares foram obtidos para as estruturas Fe₃O₄@Au¹⁵⁴, Fe@Au¹⁵⁵ e Co@Ag¹⁵⁶.

A suspensão das NP FeCo@Au, amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1, apresenta uma cor vermelha responsável pela absorção dos plasmons no material, similarmente aos colóides de Au com tamanhos de partículas variando em até 10 nm. Um comportamento característico da amostra é que sob ação de um campo magnético externo, induzido pela aproximação de um ímã de neodímio, as partículas podem ser separadas da suspensão, conforme ilustra a Figura 75 indicando que as partículas permanecem magnéticas, mesmo após o revestimento das partículas FeCo com Au. Durante o processo de preparação dos materiais caroço@casca, foi observado que a redispersão das partículas, após o procedimento de separação magnética e secagem do pó na etapa de precipitação e lavagem da partículas, não foram facilmente redispersas, a cor apresentada pelas dispersões foi azul, Figura 75, indicando a presença de agregados em maior extensão na amostra.

5.3 Caracterização dos Nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO

5.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

A imobilização dos complexos cis-[Ru(dcbH₂)(bpy)(AB)Cl]Cl₂ (Ru-AB) cis-[Ru(dcbH₂)(bpy)(TBO)Cl]Cl₂ (Ru-TBO) sobre a superfície das NP de FeCo@Au foi caracterizada através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A análise estrutural dos complexos Ru-AB e Ru-TBO sugere que exista um número de centros ativos os quais podem interagir com átomos de Au na superfície da partícula FeCo@Au, Figura 19. Os átomos de enxofre e o nitrogênio nos anéis aromáticos dos ligantes azure B (AB) e azul de toluidina (TBO) são possíveis centros ativos, os quais podem se ligar covalentemente aos átomos de Au. Além disso, o átomo de nitrogênio no grupo metilamina, o sistema π dos heterocíclicos e os grupos carboxílicos dos ligantes biperidínicos podem também interagir na superfície através de interações eletrostáticas ou forças de van der Waals. Assim, para determinar a natureza da interação dos complexos Ru-AB e Ru-TBO com a NP de FeCo@Au, deve-se considerar relevante as possíveis mudanças na posição e no perfil das bandas associadas as vibrações envolvendo esses centros ativos. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos corantes AB e TBO, dos complexos Ru-AB e Ru-TBO e dos compósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO foram obtidos em pastilhas de KBr e são

apresentados nas Figuras 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82 e 83, enquanto que as atribuições das principais bandas observadas nos espectros são listadas na Tabela 30.

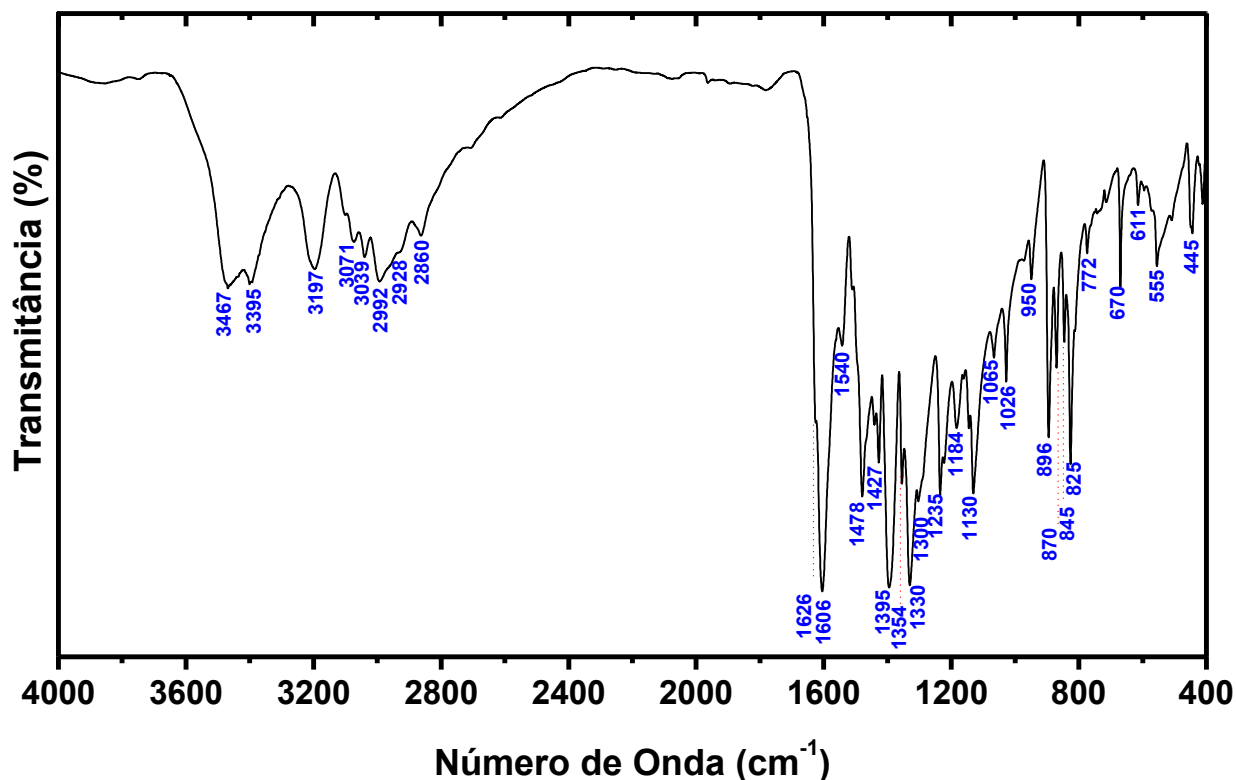


Figura 76 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante AB obtido em pastilha de KBr.

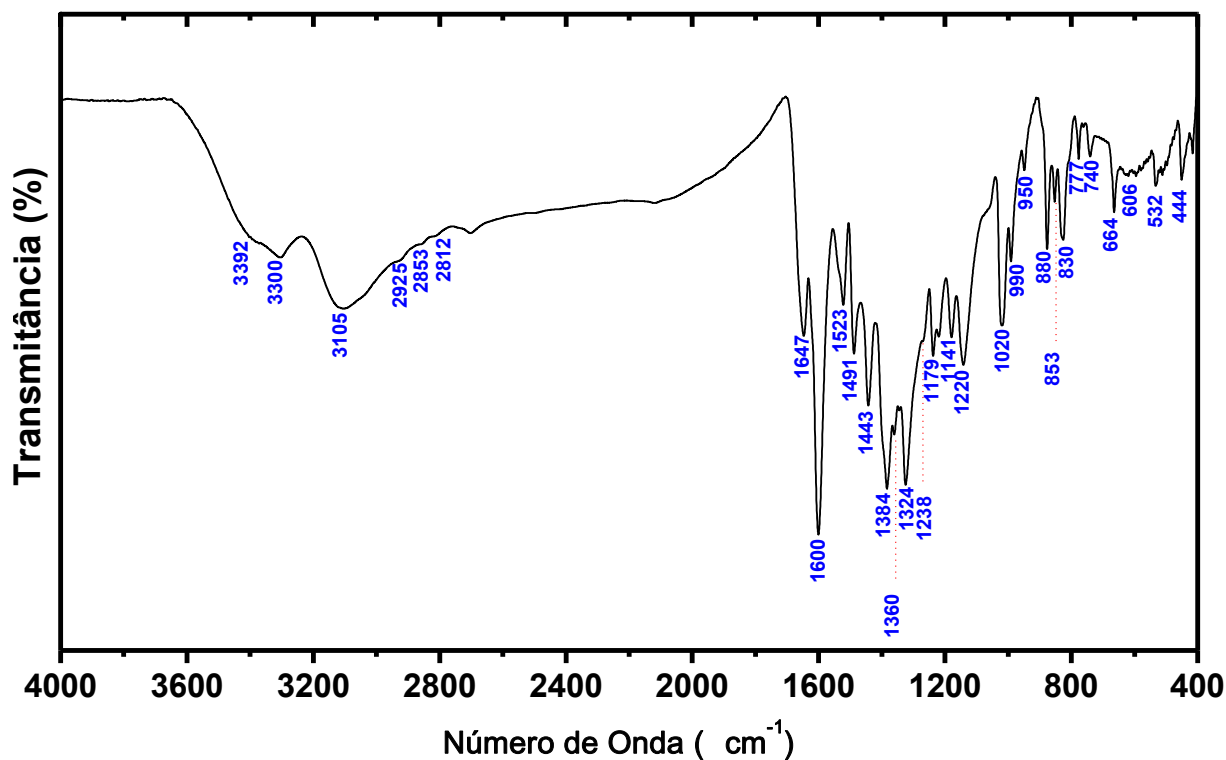


Figura 77 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do ligante TBO obtido em pastilha de KBr.

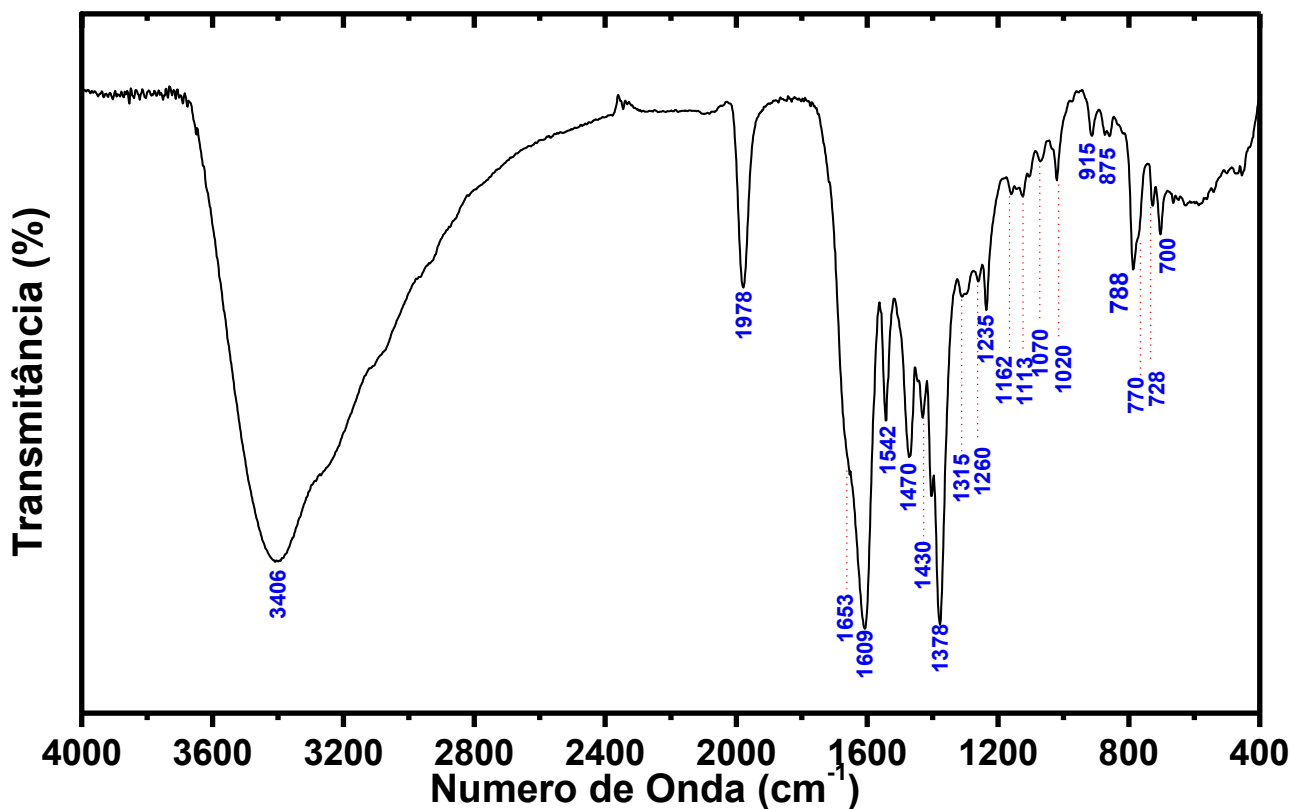


Figura 78 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo Ru-AB obtido em pastilha de KBr.

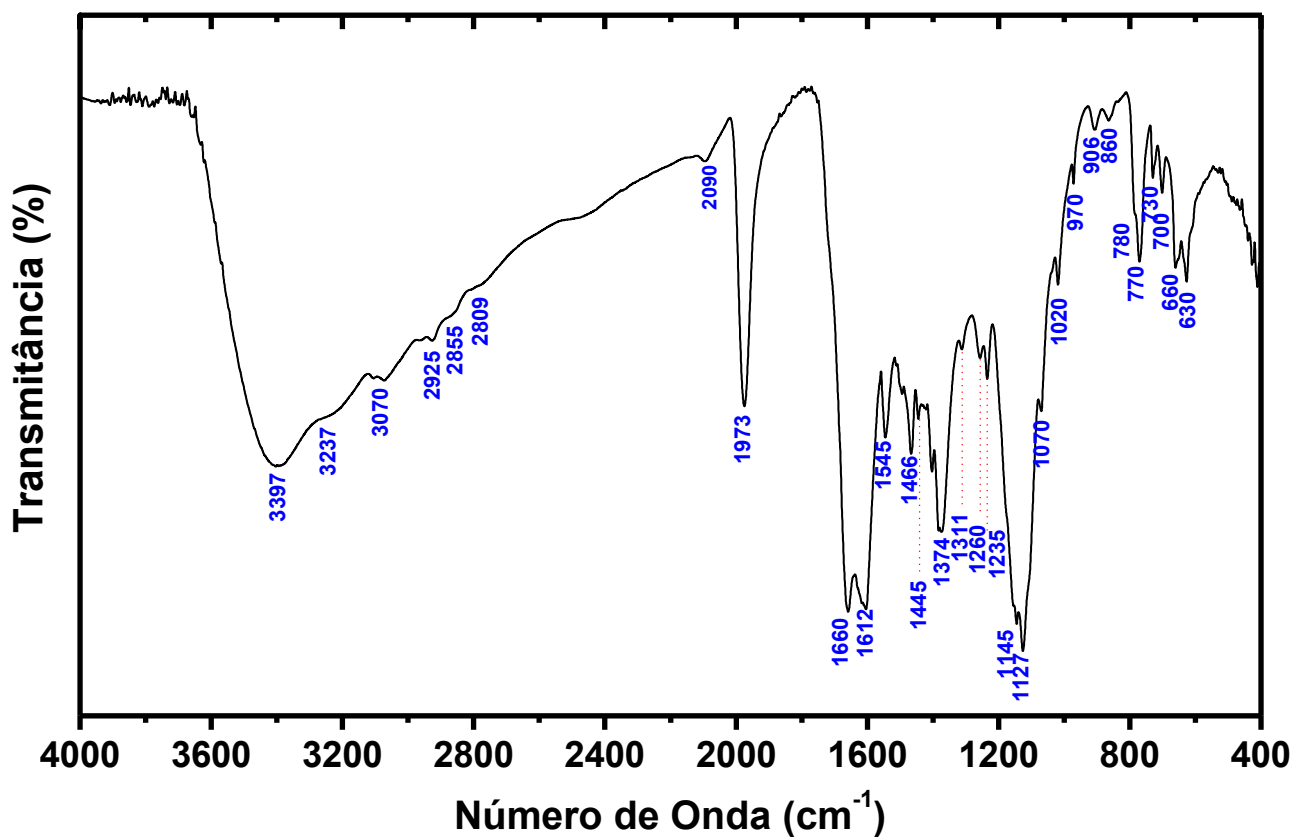


Figura 79 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do complexo Ru-TBO obtido em pastilha de KBr.

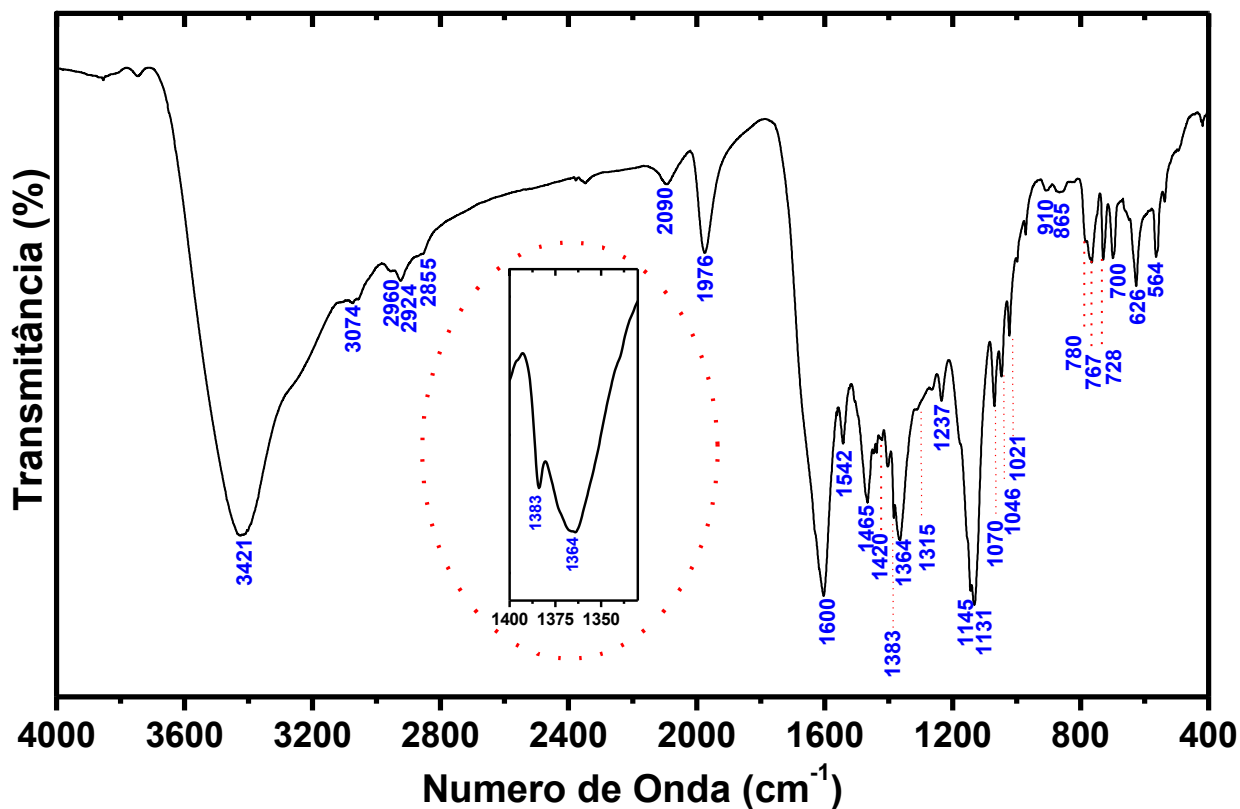


Figura 80 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB obtido em pastilha de KBr.

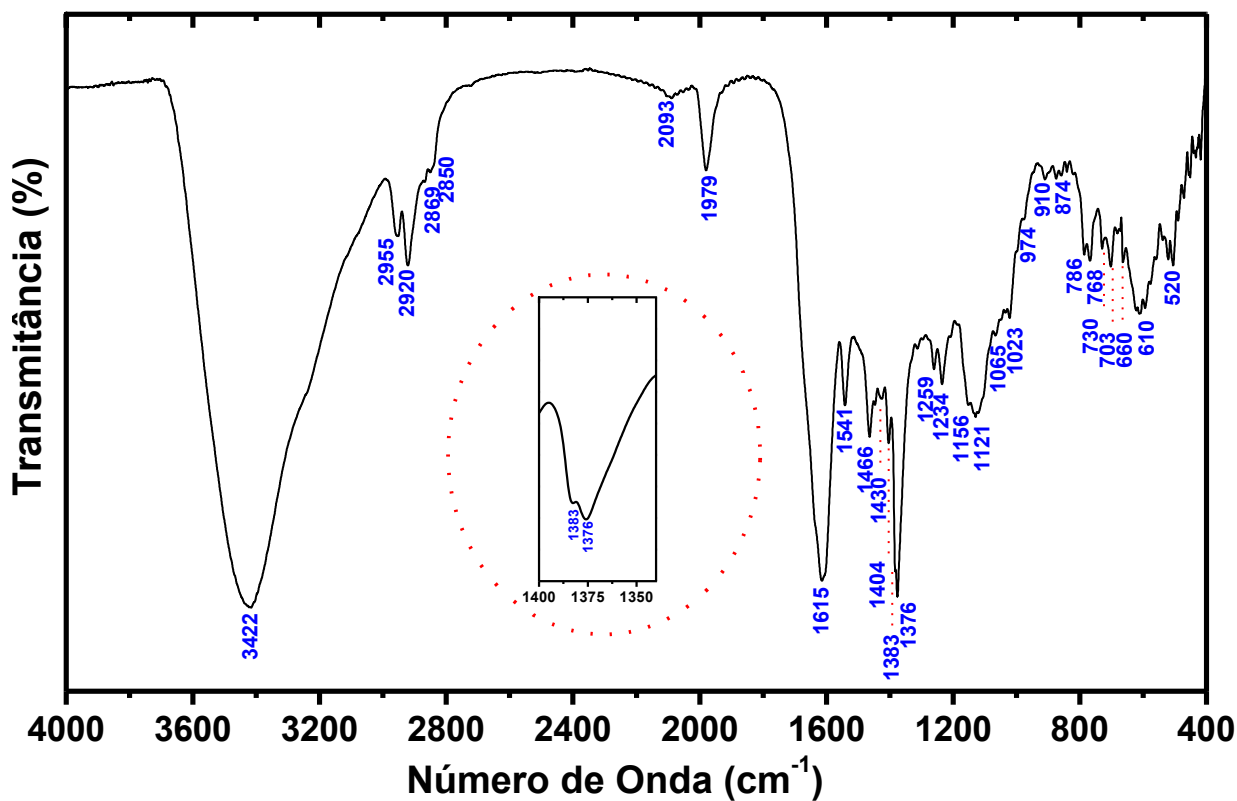


Figura 81 - Espectro vibracional na região do Infravermelho do nanocompósito FeCo@Au@Ru-TBO obtido em pastilha de KBr.

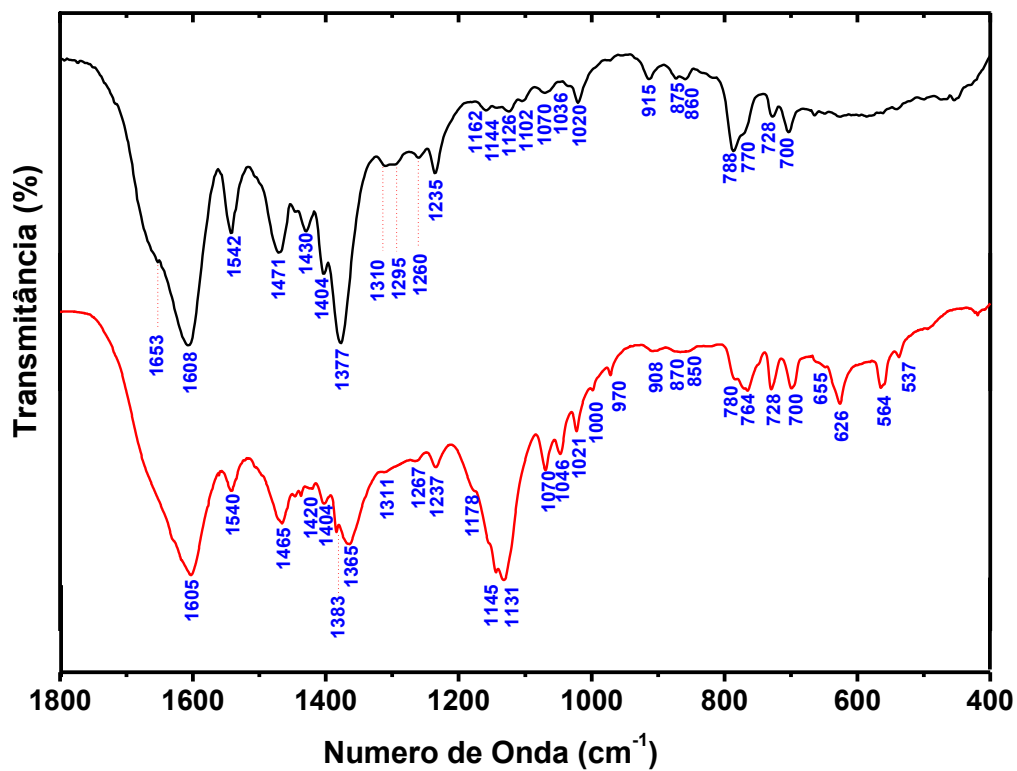


Figura 82 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho do complexo Ru-AB (—) e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB (—), na região de 1800 – 400 cm^{-1} , obtidos em pastilhas de KBr.

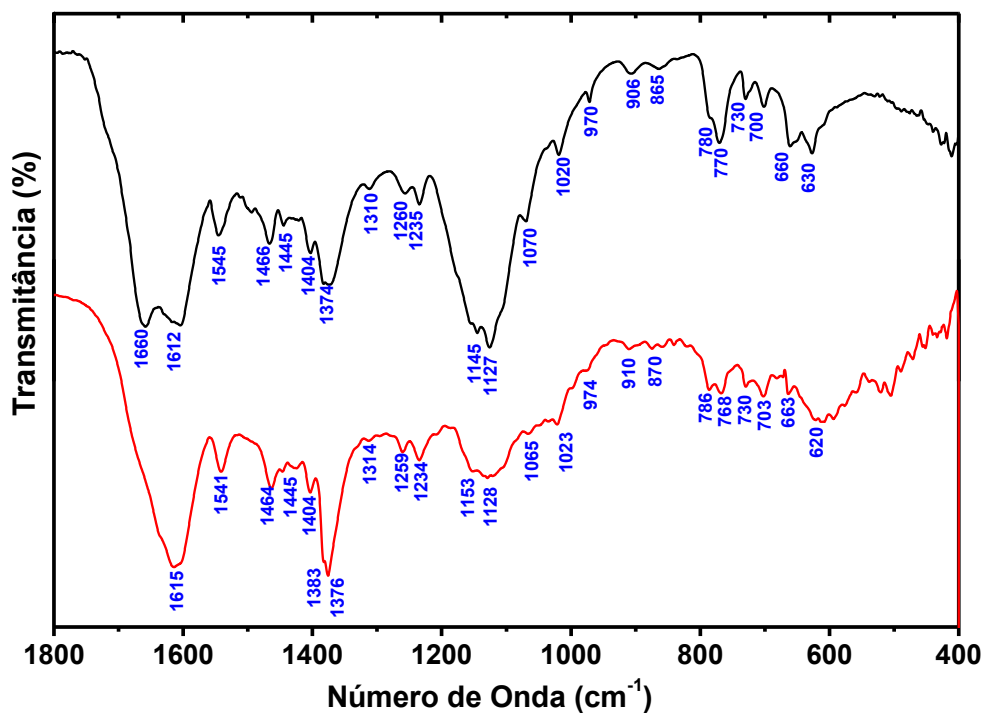


Figura 83 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho do complexo Ru-TBO (—) e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-TBO (—), na região de 1800 – 400 cm^{-1} , obtidos em pastilhas de KBr.

Tabela 30 - Atribuição dos principais modos vibracionais observados nos espectros infravermelho das amostras: corantes AB e TBO, complexos Ru-AB e Ru-TBO e compostos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.

Frequência (cm ⁻¹)						Atribuição
AB	Ru-AB	FeCo@Au@Ru-AB	TBO	Ru-TBO	FeCo@Au@Ru-TBO	
–	3406	3421	–	3397	3422	$\nu(\text{O-H})$
3467, 3395 e 3197	–	–	3392 e 3300	3237	n.o.	$\nu(\text{N-H})$
3100, 3071 e 3039	n.o.	3074 e 3056	3105	3100	n.o.	$\nu(\text{C-H})$ (aromático)
2992 e 2928	n.o.	2960 e 2924	2925	2925	2955 e 2920	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2876 e 2850	n.o.	2855	2853 e 2812	2855 e 2809	2869 e 2850	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
–	1653	–	–	1660	–	$\nu(\text{C=O})$
1626	–	–	1647	n.o.	n.o.	$\delta(\text{NH}_2)$
1603 e 1542	1610 e 1541	1600 e 1542	1600 e 1523	1612 e 1545	1615 e 1541	$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$ (aromático)
1478	1471	1465	1491	1466	1464	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1427	1430	1420	1443	1445	1445	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
–	–	1383	–	–	1383	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1398, 1352, 1330 e 1300	1377, 1312 e 1296	1364 e 1315	1384, 1360 e 1324	1374 e 1311	1376 e 1314	$\nu(\text{C-N})_{\text{Arla}} \text{ e } \nu(\text{C-N})_{\text{Metila}}$
1250-1000	1250-1000	1250-1000	1250-1000	1250-1000	1250-1000	$\delta(\text{C-H})$ no plano (aromático)
1000-690	1000-690	1000-690	1000-690	1000-690	1000-690	$\delta(\text{C-H})$ fora do plano (aromático)
897	915	908	880	906	910	$\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$
872	875	870	853	865	870	$\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$
825	–	–	830	836	840	$\delta(\text{NH}_2)$
670, 611 e 555	n.o.	686, 610 e 570	664, 606 e 532	660 e 630	660 e 620	$\delta(\text{fenil})$

n.o.: não observado.

❖ Corantes Azure B (AB) e Azul de Toluidina (TBO)

De um modo geral, os ligantes catiônicos AB e TBO, pertencentes à classe dos corantes fenotiazinas, possuem estruturas químicas semelhantes constituídas por um sistema tricíclico de anéis aromáticos conjugados, com átomos de nitrogênio e enxofre incorporados ao anel heterocíclico central e grupos alquilaminos ligados aos anéis fenílicos laterais. As diferenças encontradas na estrutura do ligante TBO com relação ao ligante AB são a substituição de um dos grupamentos alquilaminos por um grupo ($-\text{NH}_2$) e a adição de um substituinte metila na posição *orto-dirigente* ao grupo amino, conforme ilustrado na Figura 19. As diferenças observadas nas estruturas dos ligantes AB e TBO não ocasionam mudanças significativas nos espectros vibracionais apresentados nas Figuras 76 e 77. Devido ao alto grau de conjugação, os modos vibracionais referentes às moléculas dos corantes se acoplam fortemente, e torna pouco precisa a atribuição das vibrações relativas ao sistema de anéis aromáticos.

O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante AB, Figura 76, na região de $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ apresenta bandas de absorção características das vibrações de estiramento (ν) das ligações N-H, na forma livre e associada por pontes de hidrogênio. Na região de $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ observam-se bandas em 3100 , 3071 e 3039 cm^{-1} as quais são atribuídas às vibrações de $\nu\text{C-H}$ dos anéis aromáticos presentes no ligante AB. Os modos vibracionais observados em 2992 e 2928 cm^{-1} se referem aos $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ enquanto que as vibrações observadas em 2876 e 2850 cm^{-1} estão associadas aos $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ dos grupos metilaminas [$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e $-\text{NH}(\text{CH}_3)$]. Na região de $1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ se observa uma grande variedade de bandas de absorção, cujas frequências estão relacionadas às vibrações do esqueleto dos anéis aromáticos e dos grupos terminais $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e $-\text{NH}(\text{CH}_3)$. As bandas associadas às vibrações de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$ dos anéis aromáticos ocorrem na região entre $1600 - 1430 \text{ cm}^{-1}$. O número de bandas e suas intensidades relativas dependem do padrão de substituição e da natureza dos substituintes^{145; 161}. Para o ligante AB, as bandas referentes aos modos de $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparecem bem definidas em 1610 e 1542 cm^{-1} . Na região espectral de $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$, são observadas bandas de absorção associadas às vibrações de deformações em fase no plano dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos condensados, $\delta(\text{C-H})_{\text{Aromático}}$. As deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Essas bandas são frequentemente intensas e ocorrem na região entre $1000 - 690 \text{ cm}^{-1}$ ^{145; 161}. As bandas observadas em 670 , 611 e 445 cm^{-1} , com intensidades médias, têm origem nas vibrações de deformação dos anéis aromáticos. Os modos vibracionais correspondentes aos estiramentos das ligações C-S em compostos aromáticos ocorrem na região entre $1100 - 1080$

cm⁻¹, a intensidade é baixa e a banda varia muito de posição, o que faz com que essa banda tenha pouco valor na determinação de estruturas. Os espectros IV para corantes fenotiazinas, tais como o composto Azure B, apresentam as vibrações de $\nu_{as}(C-S-C)$ e $\nu_s(C-S-C)$ do anel aromático central em 897 e 872 cm⁻¹, respectivamente¹⁶⁴. Adicionalmente, as vibrações associadas às deformações no plano e fora do plano das ligações C-S-C para essa família de corantes ocorrem na região entre 800 – 400 cm⁻¹ sobrepostas aos modos de deformação dos grupos aromáticos e grupos aminas^{145; 161}. Para os grupos terminais [$-N(CH_3)_2$ e $-NH(CH_3)$] são observadas bandas em 1626 e 830 cm⁻¹ que correspondem as deformações angulares simétrica no plano, $\delta(N-H)$, e simétrica fora do plano, ($\omega N-H$), da ligação N-H. As vibrações de deformação angular assimétrica, $\delta_{as}(CH_3)$, e simétrica, $\delta_s(CH_3)$, dos grupos metilas aparecem, respectivamente, nas regiões de 1485 – 1445 cm⁻¹ e 1445 – 1375 cm⁻¹. No espectro do ligante AB as bandas de $\delta_{as}(CH_3)$ e $\delta_s(CH_3)$ aparecem em 1478 e 1427 cm⁻¹. As vibrações de $\delta(N-H)$ e $\delta_{as}(CH_3)$ absorvem na mesma região dos modos $\nu(C=C)$ e $\nu(C=N)$ e por isso no espectro do ligante elas aparecem acopladas com esses modos. Aminas aromáticas secundárias e terciárias absorvem fortemente na região entre 1360 - 1280 cm⁻¹ enquanto que as correspondentes aminas alifáticas absorvem entre 1200 – 1020 cm⁻¹, com intensidades de média a fraca. O estiramento C-N nas aminas aromáticas aparecem em frequências mais altas que as aminas alifáticas devido à ressonância com o anel aromático que aumenta a constante de força da ligação C-N. Para as vibrações de estiramento das ligações $C-N_{(Arla)}$ e $C-N_{(Metila)}$ nos grupamentos [$Ar-N(CH_3)_2$ e $Ar-NH(CH_3)$] foram observadas bandas intensas em 1398, 1352, 1330 e 1300 cm⁻¹ ^{148; 164}. A forte absorção observada para a banda em 1398 cm⁻¹ se deve ao efeito do acoplamento com outros modos vibracionais da molécula, como mostra a Tabela 30.

Com relação ao espectro infravermelho do ligante TBO, Figura 77, a principal mudança é verificada na região de 3500 – 2500 cm⁻¹ e se refere ao deslocamento e alargamento das bandas de absorção associadas às vibrações de $\nu(N-H)$, devido ao aumento no número de ligações de hidrogênio presentes no corante. Estas bandas encobrem as absorções dos $\nu C-H$ dos anéis aromáticos bem como as vibrações de $\nu_{as}(CH_3)$ e $\nu_s(CH_3)$ dos grupos metilas. Além disso, a vibração de $\delta(N-H)$ no plano ocorre em regiões de números de ondas mais elevados (1647 cm⁻¹) por causa das associações em pontes de hidrogênio. As principais bandas observadas nos espectro do ligante TBO estão listadas na Tabela 30.

❖ Complexos Ru-AB e Ru-TBO

Os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os complexos Ru-AB e Ru-TBO, ilustrados respectivamente nas Figuras 78 e 79, apresentam bandas características dos ligantes bipyridínicos e dos corantes catiônicos AB e TBO. A atribuição dos modos referentes às vibrações dos anéis aromáticos presentes nas estruturas dos ligantes coordenados ao centro de Ru (II) mostra-se complexa devido ao grande número de bandas apresentadas na região de absorção dessas vibrações, resultante da superposição das bandas atribuídas aos ligantes bipyridínicos e aos corantes catiônicos, uma vez que a estrutura química dessas moléculas é constituída essencialmente de anéis aromáticos.

No espectro vibracional do complexo Ru-AB, Figura 78, observa-se uma banda larga e intensa em 3397 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação O–H, presente nos grupos carboxilas dos ligantes bipyridínicos¹⁴⁵. A banda observada em 1650 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação C=O desses grupamentos. As vibrações relacionadas ao $\nu(\text{C–H})$ dos anéis aromáticos presentes nos ligantes bipyridínicos e no corante AB, bem como as vibrações de $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ dos grupos metilaminas do corante AB ocorrem na região entre $3100 - 2800\text{ cm}^{-1}$ e encontram-se encobertas pela forte absorção da banda referente ao $\nu(\text{O–H})$. Para compostos aromáticos, na região do espectro de $2000 - 1160\text{ cm}^{-1}$ se observa o aparecimento de bandas de combinação e de bandas harmônicas resultantes das vibrações de deformação fora do plano das ligações C–H dos anéis aromáticos^{145; 161}. No espectro do complexo Ru-AB, a absorção em 1978 cm^{-1} se refere a uma banda de combinação ou de harmônica. As bandas atribuídas as vibrações de $\nu(\text{C=C})$ e de $\nu(\text{C=N})$ dos anéis aromáticos presentes no corante AB e nos ligantes bipyridínicos ocorrem em 1610 e 1542 cm^{-1} ^{145; 161}. Para as deformações angulares no plano e fora do plano das ligações C–H dos anéis aromáticos no corante AB, na região do espectro entre $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ e $1000-690\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, são observados pequenos deslocamentos quanto às posições das bandas, contudo, reduções significativas nas intensidades relativas das bandas são verificadas no espectro, após a coordenação do ligante AB ao centro de Ru (II). A presença do corante AB, na esfera de coordenação do centro de Ru (II) é verificada pelo aparecimento das bandas em 1470 e 1430 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos (CH_3) , respectivamente, e das bandas em 1377 , 1310 e 1295 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento das ligações C–N_(arila) e C–N_(metila). Para estas bandas são observados deslocamentos respectivos de 18 , 20 e 5 cm^{-1} para região de menores números de onda e uma redução nas intensidades relativas em comparação ao espectro do ligante AB livre. Este resultado sugere a coordenação do ligante AB

ao centro de Ru(II) através do átomo de nitrogênio do grupo metilamina. De fato, a banda observada no espectro do ligante AB em 1620 cm^{-1} , associada à vibração de $\delta_s(\text{N-H})$ do grupo $[-\text{NH}(\text{CH}_3)]$, está ausente no espectro do complexo Ru-AB, o que reforça a indicação da coordenação do ligante pelo átomo de N. De acordo com os resultados, sugere-se que a ligação do corante ao centro de Ru^{II} ocorra através do átomo de nitrogênio do grupo $[-\text{NH}(\text{CH}_3)]$, com a perda do próton de hidrogênio, isto é suportado pelo fato de que as maiores mudanças no espectro do complexo ocorrem nas vibrações de $\nu(\text{C-N})$ envolvidas neste grupo, como mostra a Tabela 30.

No espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-TBO, Figura 79, são observadas bandas de absorção cujo perfil, intensidade e posição se assemelham as absorções apresentadas no espectro do complexo Ru-AB, este resultado é consistente com as estruturas químicas dos compostos. Os grupos carboxilas ligados a uma das bipyridinas coordenadas ao centro de Ru (II) são identificados pela presença de uma banda com absorção larga e intensa em centrada em 3397 cm^{-1} e uma banda estreita e intensa situada em 1660 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, as vibrações de $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C=O})$. As bandas de absorção atribuídas às vibrações dos anéis aromáticos conjugados apresentam pequenos deslocamentos nos valores dos números de ondas após a coordenação ao centro metálico, comparativamente ao espectro do corante TBO. A coordenação do ligante TBO ao centro de Ru (II) é verificada pelo aparecimento das bandas atribuídas às vibrações $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ e $\delta_s(\text{CH}_3)$ em 1466 e 1444 cm^{-1} dos grupos metilas presentes na estrutura do corante. As vibrações de $\nu(\text{C-N}_{(arila)})$ e $\nu(\text{C-N}_{(metila)})$ dos substituintes alquilaminas aparecem em 1374 e 1310 cm^{-1} e encontram-se deslocadas, respectivamente, de 10 e 15 cm^{-1} para região de menor energia no espectro, com relação ao ligante livre. Em adição, a banda em 1310 cm^{-1} apresenta uma redução significativa na sua intensidade relativa. Estes resultados sugerem que a coordenação do ligante TBO ao centro de Ru (II) ocorre através do átomo de nitrogênio do grupo $(-\text{NH}_2)$ com a perda de um próton.

❖ **Nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO**

A incorporação dos complexos Ru-AB e Ru-TBO na superfície das partículas FeCo@Au é fortemente indicada nos espectros vibracionais dos compósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO, Figuras 80 e 81 ,pelo desaparecimento da banda atribuída ao modo de $\nu(\text{C=O})$ dos grupos carboxilas presentes no ligante bipyridínico, observada, respectivamente, nos espectros em 1653 e 1660 cm^{-1} , paralelamente ao surgimento de uma nova banda em torno de 1383 cm^{-1} característica da vibração de $\nu_s(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilatos. O modo de vibração $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ocorre na região de absorção das vibrações C=C e C=N dos anéis

aromáticos, o que torna difícil a sua identificação. Este resultado sugere a adsorção dos complexos sobre a superfície das partículas FeCo@Au através dos grupos –COOH dos ligantes bipyridínicos, após a desprotonação, com a formação da ligação Au–O (COO⁻), como representado na Figura 20. A interação de ácidos carboxílicos sobre superfície de Au tem sido verificada por Han e colaboradores¹⁵⁸ através da formação de filmes auto-organizados das moléculas do ácido carboxílico 2-antraquinona (AQ-2-COOH) sobre substratos de Au. A existência de áreas expostas do núcleo FeCo, causadas pelo recobrimento não uniforme, conforme sugerido pela análise de XPS, pode também favorecer a adsorção dos complexos pela formação da ligação Fe–O (COO⁻).

Os átomos de nitrogênio e enxofre do anel heterocíclico dos corantes AB e TBO estão deficientes em elétrons devido à deslocalização eletrônica com o anel fenílico. A deficiência eletrônica torna improvável a coordenação direta desses átomos na superfície das nanopartículas FeCo@Au¹⁶². Essa observação também se torna válida para a ligação através dos grupamentos aminos substituídos presentes nesses ligantes. Em adição, o impedimento estérico causado pelos ligantes bipyridínicos e os grupos metilas dos corantes dificulta a coordenação dos complexos através do átomo de enxofre. De fato, Priya e colaboradores¹⁶³ não observaram mudanças com relação à vibração de $\nu(\text{C-S})$, na ligação C–S–C do anel heterocíclico, nas análises por espectroscopia Raman realizadas para NP de Au modificadas com moléculas do corante azure A, o qual possui estrutura química semelhante aos ligantes AB e TBO. Os espectros obtidos para ambos, o composto e o corante livre, apresentam perfis semelhantes com pequenas distorções de algumas bandas, contudo as intensidades foram drasticamente modificadas devido à presença do Au. Os autores atribuem as mudanças à interação eletrostática entre as moléculas do corante catiônico e a superfície das partículas de Au (carregadas negativamente devido à presença de ligantes citratos).

Nos espectros IV dos compostos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO não há indicações da adsorção através dos átomos de enxofre. As bandas atribuídas as vibrações de $\nu_{\text{as}}(\text{C-S-C})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-S-C})$ das ligações C–S no anel heterocíclico tem pouco valor na determinação das estruturas e por isso não podem ser utilizadas como referência para indicação do modo de ligação. Desta forma, não se pode descartar a incorporação dos complexos também através da formação das ligações Au-S, somente com base nos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

Mudanças significativas com respeito às vibrações de estiramento das ligações C=C e C=N dos anéis aromáticos não são observadas no espectro infravermelho do nanocomposto.

Contudo, na região espectral de 1250-1000 cm^{-1} , as bandas associadas às vibrações de deformações em fase no plano dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos, $\delta(\text{C-H})_{\text{Aromático}}$, se tornam mais intensas após a adsorção do complexo na superfície da partícula FeCo@Au. Como essas transições dipolares ocorrem no plano da molécula, este resultado sugere que as moléculas dos complexos estão orientadas em um plano perpendicular ou inclinado em relação à superfície do Au¹⁵⁸.

Com relação ao compósito FeCo@Au@Ru-AB, outras relevantes mudanças no espectro causadas pela imobilização do complexo ocorrem nas vibrações envolvendo os grupos metilaminas. As bandas de absorção em 1465 e 1420 cm^{-1} atribuídas a vibrações de $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ apresentam-se deslocadas, respectivamente, de 6 e 10 cm^{-1} para região de menor energia com relação ao espectro do complexo Ru-AB livre. Além disso, a banda em 1420 cm^{-1} tem sua intensidade relativa significativamente reduzida após a adsorção do complexo Ru-AB. Estes resultados sugerem a interação dos grupos metilaminas com a superfície do Au. Adicionalmente, o deslocamento da banda referente à absorção dos modos de $\nu(\text{C-N})_{\text{arila}}$ de 1377 cm^{-1} para 1365 cm^{-1} após a adsorção do complexo, corrobora a interação do grupos metilaminas com os átomos de Au da partícula. Neste caso, o espectro no infravermelho sugere que além dos grupos carboxilatos, algumas moléculas do adsorbato interage com a superfície do Au através dos grupos metilaminas, possivelmente por interações físicas.

5.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos para os corantes catiônicos AB e TBO e para os complexos Ru-AB e Ru-TBO em solução de metanol e dimetilformamida (DMF), a uma concentração de 1×10^{-5} mol L^{-1} , à temperatura ambiente. Os espectros eletrônicos obtidos para os corantes e os complexos em metanol são apresentados nas Figuras 84 e 85. Na Tabela 31 estão listadas as atribuições das bandas de absorção observadas nos espectros dos corantes e dos complexos juntamente com os valores de absorvidade molar (ϵ) obtidos em ambos os solventes.

Os espectros eletrônicos dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO foram primeiramente obtidos através de uma suspensão desses materiais nos solventes metanol e DMF, à temperatura ambiente. A amostra FeCo@Au@Ru-AB apresentou boa dispersibilidade em metanol e DMF, sendo coerente com a alta solubilidade do complexo Ru-AB nesses solventes. No caso da amostra FeCo@Au@Ru-TBO, as partículas foram melhores dispersas em DMF, na suspensão em metanol as partículas não se mantiveram estáveis e logo precipitaram. Desta forma, para a amostra FeCo@Au@Ru-AB os espectros eletrônicos foram obtidos em

metanol e DMF, enquanto que para a amostra FeCo@Au@Ru-TBO foram realizadas medidas somente em DMF. Na Figura 86 são apresentados todos os espectros obtidos para essas amostras. É importante ressaltar, que mesmo após a adsorção dos complexos Ru-AB e Ru-TBO, as partículas formadas continuam a ser separadas da suspensão pela aproximação de um ímã de neodímio. Para efeitos de comparação, foram preparadas suspensões das partículas FeCo@Au (amostra Fe₅₀Co₅₀@Au-1:1) em metanol e DMF para posteriores leituras do espectro eletrônico, contudo, devido a baixa dispersibilidade nesses solventes, as partículas rapidamente precipitaram, não sendo possível a realização dessas medidas. Estes resultados reforçam a troca efetiva dos ligantes ácido oleico e oleilamina adsorvidos na superfície das partículas FeCo@Au pelas moléculas dos complexos Ru-AB e Ru-TBO, tendo em vista a boa dispersibilidade das amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO nesses solventes, fato que se deve a modificação da superfície das partículas FeCo@Au que passam a adquirir as propriedades físicas e químicas dos complexos ancorados. Adicionalmente, os espectros eletrônicos das amostras sólidas FeCo@Au, FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO foram também obtidos utilizando a espectroscopia de UV-VIS no modo de reflectância difusa e os resultados são apresentados na Figura 87. A tentativa de atribuição das bandas de absorção observadas nos espectros dos nanocompósitos obtidos da suspensão ou dos sólidos está descrita na Tabela 31.

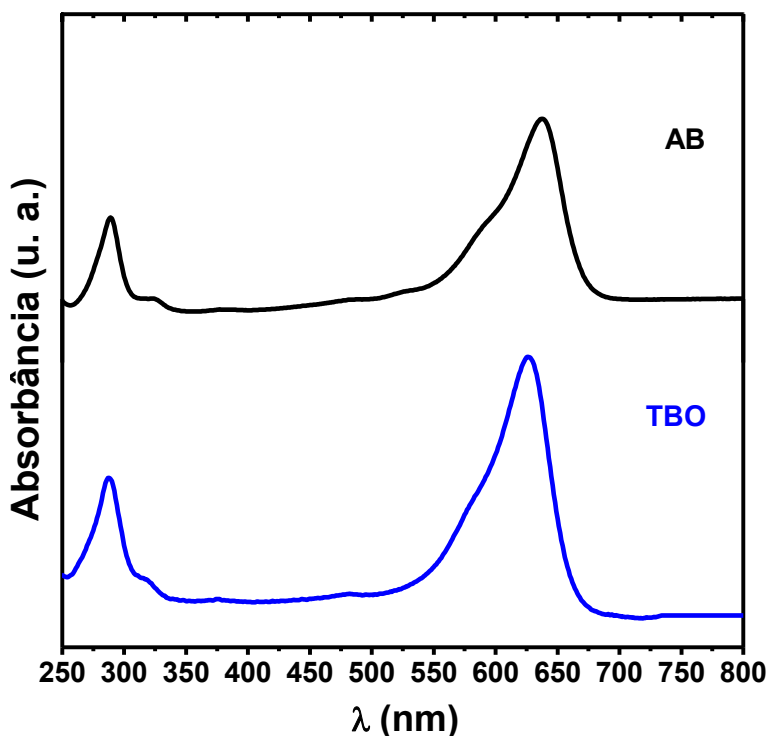


Figura 84 – Espectros de absorção eletrônica dos corantes AB e TBO em solução de metanol, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

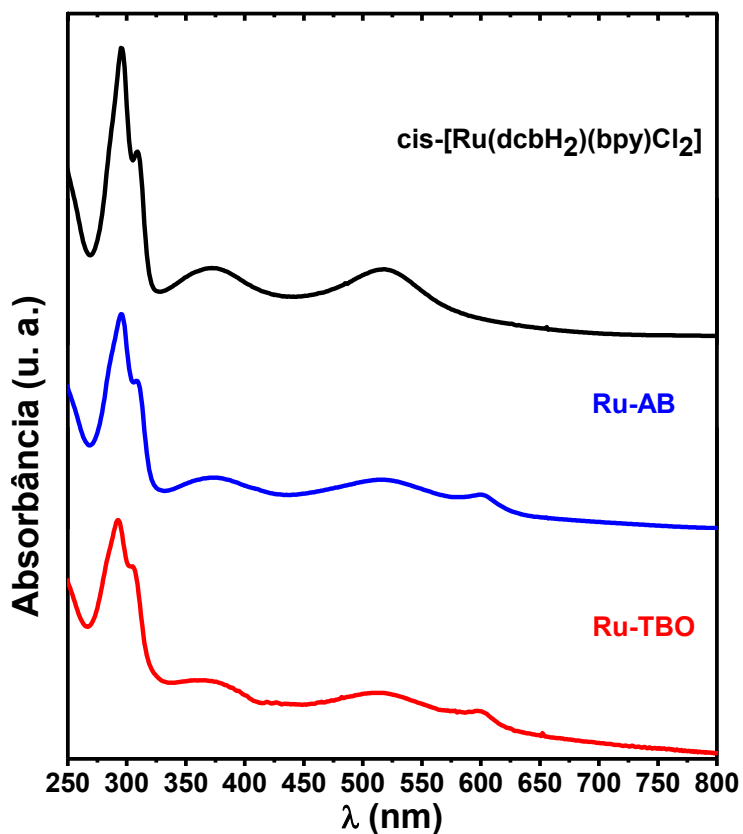


Figura 85 – Espectros de absorção eletrônica dos complexos Ru-AB e Ru-TBO em solução de metanol, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

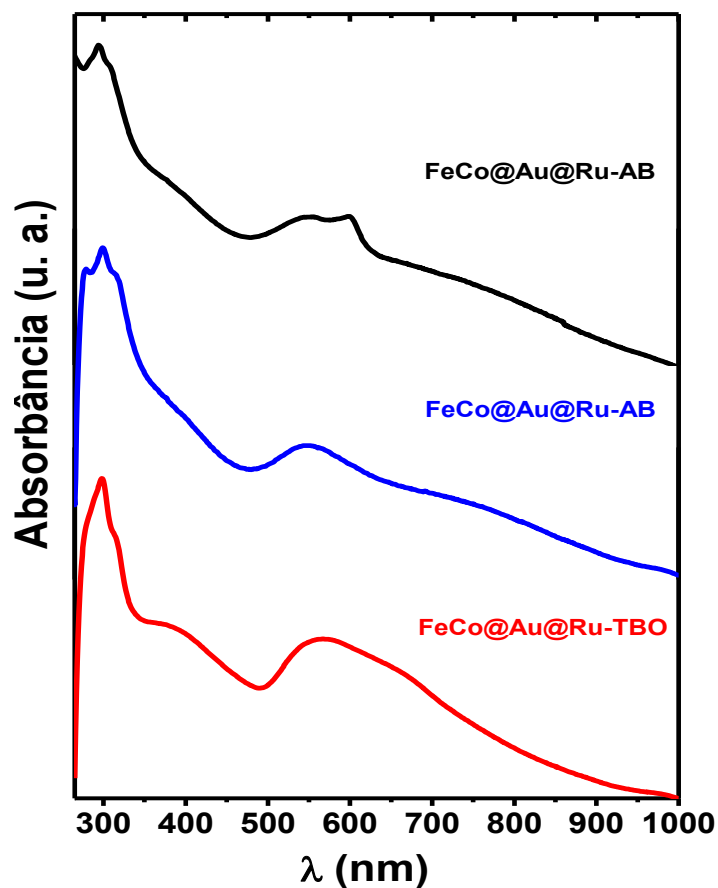


Figura 86 – Espectros de absorção eletrônica dos nanocompósitos: FeCo@Au@Ru-AB em dispersão de metanol (—) e dimetilformamida (—); FeCo@Au@Ru-TBO em dispersão de dimetilformamida (—), $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

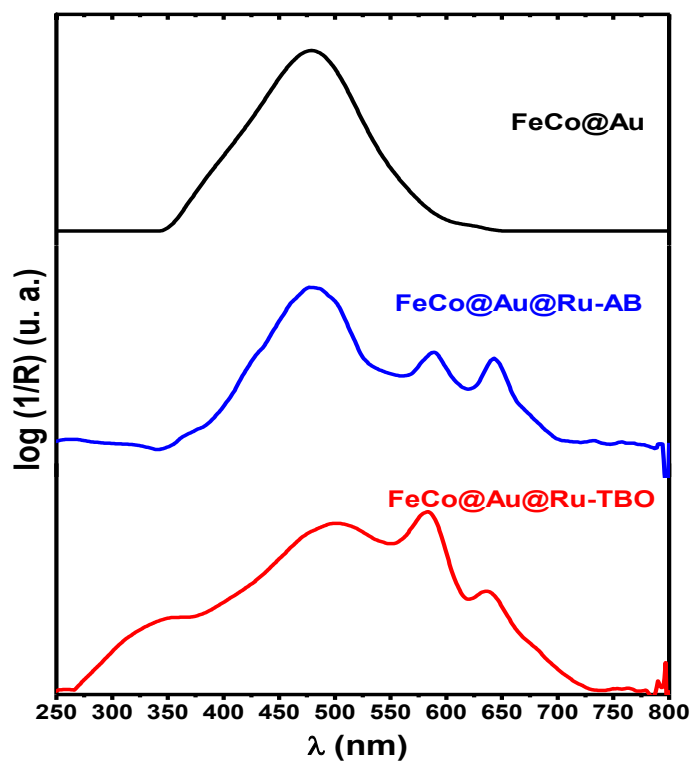


Figura 87 – Espectros de absorção eletrônica das nanopartículas de FeCo@Au e dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO obtidos no modo de refletância difusa.

Tabela 31 – Tentativa de atribuição dos máximos de absorção observados nos espectros dos corantes AB e TBO, dos complexos Ru-AB e Ru-TBO e das nanopartículas FeCo@Au, FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.

Amostras	λ , nm; (ϵ , mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)			Atribuição
	MeOH	DMF	Sólido	
AB*	289 (3,8 x 10 ⁴) 323 (7,2 x 10 ³) 600 (4,3 x 10 ⁴) 646 (6,8 x 10 ⁴)	290 (3,7 x 10 ³) 325 (1,3 x 10 ³) 519 (1,4 x 10 ³) 643 (5,8 x 10 ³)	–	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (sistema aromático)
TBO*	288 (5,3 x 10 ⁴) n.o. n.o. 624 (9,8 x 10 ⁴)	287 (7,0 x 10 ³) 319 (2,0 x 10 ³) 516 (3,1 x 10 ³) 635 (9,3 x 10 ³)	–	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (sistema aromático)
cis-[Ru(bpy)(dcbH₂)Cl₂]*	295 (3,8 x 10 ⁴) 308 (2,4 x 10 ⁴) 377 (7,5 x 10 ³) 528 (7,8 x 10 ³)	298 (3,3 x 10 ⁴) 316 (1,4 x 10 ⁴) 394 (7,9 x 10 ³) 567 (8,4 x 10 ³)	–	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy) $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbH ₂) $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$
Ru-AB*	298 (2,6 x 10 ⁴) 307 (7,9 x 10 ³) 370 (3,2 x 10 ³) 516 (2,9 x 10 ³) 598 (8,7 x 10 ²)	291 (2,9 x 10 ⁴) n.o. 398 (3,1 x 10 ³) 532 (3,0 x 10 ³) 673 (9,8 x 10 ²)	–	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy) $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbH ₂) $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (AB)
Ru-TBO*	296 (2,5 x 10 ⁴) 308 (8,8 x 10 ³) 366 (3,1 x 10 ³) 512 (2,9 x 10 ³) 605 (8,8 x 10 ²)	294 (2,3 x 10 ⁴) n.o. 378 (2,8 x 10 ³) 530 (2,3 x 10 ³) 627 (8,7 x 10 ²)	–	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy) $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbH ₂) $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TBO)
FeCo@Au	–	–	478	<i>plasmons</i> (Au)
FeCo@Au@Ru-AB	293 307 380 555 598 660	298 309 382 548 n.o. 691	n.o. n.o. 370 588 643 488	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy) $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbH ₂) $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TBO) <i>plasmons</i> (Au)
FeCo@Au@Ru-TBO	–	297 310 389 565 n.o. 665	n.o. n.o. 365 586 640 501	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy) $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbH ₂) $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TBO) <i>plasmons</i> (Au)

*Valores de ϵ retirados da referência 92; n.o.: não observado.

Os espectros eletrônicos obtidos dos corantes AB e TBO, na Figura 84, apresentam bandas de absorção na região de alta energia que vão de 267 a 323 nm com altos valores de absortividade molar (ϵ) que de acordo com a literatura¹⁶⁴, podem ser atribuídas à transição do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ do sistema aromático destes corantes. Além disso, observam-se também bandas de absorção intensas na região do visível com comprimentos de onda máximos situados entre 300 e 634 nm que estão relacionadas ao sistema π -conjugado da molécula de um modo geral, sendo

atribuídas às transições intraligantes do tipo $p\pi^* \leftarrow p\pi$, correspondendo ao estado singlete $S_1 \leftarrow S_0$ das moléculas¹⁶⁵.

Os complexos de bipyridinas de rutênio, de um modo geral, possuem espectros de absorção eletrônica com características peculiares como, por exemplo, a presença de bandas de transferência de carga intraligante dos ligantes bipyridinas e transições de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, *Metal Ligand Charge Transfer*) ao longo de todo o espectro eletrônico. Os complexos contendo os corantes catiônicos AB e TBO foram sintetizados utilizando-se o composto *cis*-[Ru(dcbH₂)(bpy)Cl₂] como precursor, substituindo-se um dos átomos de cloro pelo corante, resultando nos complexos Ru-AB e Ru-TBO. Para todos os complexos observa-se no espectro eletrônico, Figura 85, duas bandas na região entre 295 e 310 nm, com altos valores de ϵ , que foram atribuídas às transições intraligante $p\pi^* \leftarrow p\pi$ dos ligantes bipyridínicos, sendo a transição de menor energia atribuída ao ligante dcbH₂ devido ao caráter retirador de elétrons dos grupos carboxílicos diminuir a energia dos orbitais π^* do ligante bipyridina¹⁶⁶. A presença de duas bandas bem estruturadas de altos valores de ϵ na região compreendida entre 360 e 520 nm foi atribuída às transições do tipo MLCT $p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ ^{166; 167}. Através da análise comparativa dos espectros eletrônicos do complexo precursor *cis*-[Ru(bpy)(dcbH₂)Cl₂] e dos complexos contendo os corantes catiônicos, pode se observar um discreto deslocamento das bandas MLCT para uma região de maior energia, Tabela 31. Esse comportamento é esperado neste tipo de composto uma vez que a substituição do ligante cloreto pelos corantes catiônicos em estudo altera a densidade eletrônica em torno do centro metálico. Analisando-se a região de baixa energia do espectro eletrônico dos complexos, entre 595 e 635 nm, pode-se observar que as bandas referentes às transições de transferência de carga intraligante dos corantes AB e TBO estão presentes. Entretanto, estas bandas apresentam-se deslocadas em relação aos ligantes livres de coordenação, Tabela 31. Os espectros eletrônicos dos complexos em solução de DMF, Tabela 31, apresentaram todas as bandas de absorção do tipo MLCT, bem como as bandas referentes às transições intraligante dos corantes catiônicos deslocadas para uma região de menor energia. Pode-se dizer que o efeito da estabilização do solvente nos complexos aqui descritos foi significativo, sendo evidenciado pela diminuição de energia do estado fundamental em todas as moléculas.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos para as suspensões dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO, Figura 86, apresentam características semelhantes aos correspondentes espectros dos complexos livres em solução. Para a suspensão das partículas FeCo@Au@Ru-AB em metanol, pode se observar duas

bandas de absorção em 293 e 307 nm atribuídas as transições intraligantes $p\pi^* \leftarrow p\pi$ dos ligantes biperidínicos, as quais não sofrem desvios significativos nos comprimentos de onda do máximo de absorção, após adsorção do complexo na partícula. As bandas em 380 e 556 nm se referem às transições eletrônicas do tipo MLCT $p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. Comparativamente ao espectro do complexo Ru-AB livre, observam-se para essas bandas deslocamentos batocrômicos de 10 e 40 nm, respectivamente, que sugerem a incorporação do complexo Ru-AB na superfície das partículas FeCo@Au. Em adição, a banda referente à transição de transferência de carga intraligante do corante AB aparece em torno de 600 nm. A presença das bandas de absorção do complexo Ru-AB no espectro do composto confirma a imobilização do complexo na partícula e indica que sua estrutura se mantém íntegra mesmo após a adsorção.

As propriedades óticas do Au permite a detecção da modificação da superfície através das mudanças da banda de absorção característica da ressonância dos plasmons de superfície (banda SPR) na região do visível. Desse modo, a adsorção dos complexos na superfície das partículas afeta as características da banda SPR observada no espectro de absorção das partículas FeCo@Au. No espectro da suspensão das partículas FeCo@Au@Ru-AB em metanol, uma banda de absorção larga com comprimento de onda máximo em 660 nm foi atribuída às excitações dos plasmons de superfície, banda SPR, do ouro que recobre o caroço de FeCo. Para a suspensão das partículas FeCo@Au em hexano, a banda SPR aparece com uma largura mais estreita e uma absorção mais intensa centrada em 535 nm, Figura 85. A posição da banda SPR é sensível a mudanças no ambiente circundante da partícula, tais como: a troca dos ligantes incorporados na superfície da partícula e alteração das propriedades dielétricas do meio dispersante. Em solução, a troca dos ligantes na superfície das partículas metálicas ocorre de forma semelhante à coordenação dos ligantes a um centro metálico. A elevada afinidade das NP de Au por ligantes tiolados sugere uma grande similaridade com a química de coordenação desses ligantes aos complexos de Au⁸⁰. Contudo, a cinética do processo de troca dos ligantes considera além da afinidade metal-ligante, aspectos relevantes da química coloidal que controlam a estabilização e a ocorrência de floculação e aglomeração das partículas em solução⁸⁰. Um comportamento geral observado na cinética de interação das NP de Au estabilizadas com ligantes citratos (Au-cit) envolve um rápido processo de troca dos ligantes na superfície da partícula, seguida por uma etapa mais lenta de floculação e aglomeração, que originam um aumento no comprimento de onda do máximo de absorção dos plasmons de superfície para acima de 600 nm. Toma e colaboradores¹⁶⁸, observaram uma variação do espectro das NP de Au-cit na presença de moléculas neutras como a pirazina-2-etanotiol (pzt). O espectro mostra que após a adição do pzt ao sistema contendo as NP de Au-cit, a intensidade

da banda SPR em torno de 520 nm diminui, paralelamente com um aumento de uma nova banda acima de 600 nm. Essa banda se torna mais intensa e um deslocamento batocrômico para 660 nm é observado no espectro. Tais mudanças podem ser atribuídas aos processos de floculação e aglomeração das partículas, os quais possibilitam a interação interpartícula e, portanto, o acoplamento dos plasmons de superfície de partículas vizinhas que geram o aparecimento de novas bandas SPR localizadas em regiões de menores energias nos espectros¹⁶⁸. Assim, o deslocamento batocrômico de 125 nm observado para a banda SPR no espectro do compósito FeCo@Au@Ru-AB, comparativamente ao espectro das partículas FeCo@Au, está associado a adsorção do complexo Ru-AB, que acarreta mudanças na constante dielétrica da superfície das partículas FeCo@Au e favorece a ocorrência da aglomeração. A mudança na constante dielétrica do meio dispersante, causada pela substituição do solvente hexano para metanol nas suspensões das partículas também gera contribuição para o deslocamento da banda SPR. Comparativamente aos espectros eletrônicos das partículas FeCo@Au e do complexo Ru-AB, as absorções das bandas observadas no espectro do compósito FeCo@Au@Ru-AB se tornam mais fracas devido ao forte espalhamento causado pela presença de partículas com tamanhos maiores ou aglomerados de partículas, formados após a imobilização do complexo, que faz com que as bandas de absorção sejam sobrepostas pelo aumento progressivo da linha base.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos para a suspensão dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO em dimetilformamida, Figura 86, apresentam perfis semelhantes ao espectro da suspensão do FeCo@Au@Ru-AB em metanol. Na região do espectro entre 290 – 310 nm, são observadas duas bandas atribuídas às absorções intraligantes $\pi\pi^* \leftarrow \rho\pi$ dos ligantes bipyridínicos. As bandas associadas às transições do tipo MLCT $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ são observadas em 382 e 548 nm para o compósito FeCo@Au@Ru-AB e em 389 e 565 nm para o compósito FeCo@Au@Ru-TBO. As bandas MLCT apresentam deslocamentos batocrômicos significativos em comparação aos espectros dos complexos livres os quais são indicativos da interação dos complexos com a superfície do Au, Tabela 31. A adsorção dos complexos nas NPs FeCo@Au causa uma diminuição nos níveis de energia do orbital LUMO do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipirina (dcbH₂) ancorado sobre a superfície. Deste modo, ocorre então a estabilização do estado excitado do complexo, sendo evidenciada pelo deslocamento das bandas MLCT para regiões de menor energia do espectro. As bandas SPR aparecem nos espectros dos compósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO com absorções largas centradas em 691 e 665 nm, respectivamente. Devido aos efeitos de espalhamento, a absorção referente à transição de transferência de carga intraligante dos corantes não foi observada nos espectros dos compósitos obtidos em dimetilformamida.

O espectro de absorção eletrônica obtido, na região de 250 a 800 nm, no modo por reflectância difusa para as NP de FeCo@Au, em forma de pó, Figura 87, mostra a presença de uma única banda larga e intensa centrada em 478 nm que foi atribuída a absorção da banda SPR do ouro. Nos espectros dos compósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO, a banda SPR aparece em 488 e 501 nm, respectivamente. Os deslocamentos observados para região de menores energias do espectro se devem a troca dos ligantes ácido oleico e oleilamina pelas moléculas dos complexos Ru-AB e Ru-TBO na superfície das partículas FeCo@Au. Neste caso, os deslocamentos são atribuídos exclusivamente à interação dos complexos com as partículas. Na região do visível, as bandas de absorção atribuídas às transições de transferência de carga MLCT $\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ e intraligantes dos corantes AB e TBO se apresentam mais definidas e intensas em comparação aos espectros da suspensão dos compósitos. Neste caso, não ocorre desvios da linha base devido aos fenômenos de espalhamento de luz.

5.3.3 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A composição química das amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO no que diz respeito às porcentagens relativas do elementos Fe, Co, Au e Ru foi determinada através da técnica de ICP-AES, após a digestão desses materiais em solução de água régia, conforme descrito no procedimento experimental. Os valores experimentais obtidos assim como as quantidades iniciais dos metais, expressos em porcentagens atômicas relativas, estão listados na Tabela 32.

Tabela 32 – Resultados de ICP-AES das amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.

Amostra	% at Fe		% at Co		% at Au		% at Ru	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
FeCo@Au@Ru-AB	23,72	9,99	23,72	5,14	47,47	74,17	5,09	10,70
FeCo@Au@Ru-TBO	24,16	9,28	24,16	4,50	48,33	84,26	3,36	1,96

Os resultados de ICP-AES obtidos das análises das amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO confirmam a presença dos elementos Fe, Co, Au e Ru na composição química dessas estruturas. Através de uma análise detalhada dos valores apresentados na Tabela 32, observa-se que as porcentagens atômicas obtidas para os elementos Fe, Co e Au na composição final de ambas as amostras foram distintas das quantidades iniciais propostas. Para todas as amostras, os resultados obtidos por ICP-AES mostram uma redução significativa no conteúdo dos elementos Fe e Co e por consequência um aumento na quantidade de Au. Comportamento semelhante foi apresentado pela amostra FeCo@Au, sendo as diferenças

observadas atribuídas à perda de material resultante da manipulação da suspensão das partículas FeCo durante a etapa do recobrimento com Au e no processo de preparação das amostras para análise de ICP-AES. De fato, a proporção relativa entre os elementos Fe:Co:Au nas amostras FeCo@Au@Ru-AB (11,19:5,76:83,05) e FeCo@Au@Ru-TBO (9,47:4,59:85,94) funcionalizadas com os complexos foi aproximadamente a mesma obtida para a amostra precursora, FeCo@Au (10,36:7,16:82,49), o que reforça a perda dos elementos Fe e Co na etapa de formação da casca de Au, Tabela 32.

A análise de ICP-AES pode ser utilizada para estimar a quantidade de moléculas dos complexos adsorvidos na superfície das partículas FeCo@Au¹⁶⁹. Considerando o modelo de uma partícula esférica com estrutura caroço@casca, o número de átomos de Au constituintes da casca em uma partícula, N_{Au} , pode ser estimado através da equação 9:

$$N_{Au} = \frac{\pi/6 [(D + 2d)^3 - D^3] \times \rho(Au)}{MM(Au)} \quad (9)$$

Onde D representa o diâmetro médio do caroço e d a espessura da casca, ambos determinados a partir das imagens de MET, $\rho(Au)$ e $MM(Au)$ representam a densidade e a massa molar do ouro, respectivamente. A partir da razão atômica Au:Ru, determinada experimentalmente por meio da análise de ICP-AES, e do valor obtido para N_{Au} é possível estimar o número de moléculas dos complexos adsorvidos em uma partícula⁹⁷. De acordo com os resultados de MET, os diâmetros médios obtidos para as partículas caroço@casca, sintetizadas nesse trabalho, antes (D) e após ($D+2d$) o revestimento com Au foram $6,5 \pm 1,6$ nm e $8,4 \pm 1,7$ nm, respectivamente. Com base nestes valores e utilizando $\rho(Au) = 19,3$ g/cm³ e $MM(Au) = 196,97$ g/mol, o número de átomos de Au calculado através da equação 9 foi $N_{Au} = 9.824$ átomos/partícula. Os valores determinados para a razão Au:Ru, a partir dos resultados de ICP-AES para as amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO foram 6,94:1 e 42,98:1, respectivamente. Considerando a relação $N_{Au} = RA \times N_{Ru}$, onde RA é a razão atômica, os valores de N_{Ru} obtidos para as amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO foram, respectivamente, 1.416 e 229 átomos de Ru ou moléculas de complexo por partícula. Os resultados obtidos mostram-se coerentes com os dados publicados por Rogers e colaboradores⁹⁷ para adsorção do complexo Ru-SH (composto derivado da tris-bipiridina de Ru(II) com um dos ligantes bipiridínicos modificados por dois grupos $-O(CH_2)_6SH$) sobre partículas de ouro com diâmetro médio de 13 nm, onde o valor obtido para N_{Au} foi da ordem de 10^3 . O número de átomos de Au na superfície por partícula foi também estimado pelos autores, a partir da razão entre as áreas correspondentes da superfície da partícula e de um átomo de Au, o valor encontrado foi da ordem de 9004 átomos/partícula, sendo, portanto condizente com o

resultado obtido para a camada de Au que reveste as partículas de FeCo nos compósitos sintetizados neste trabalho. Este resultado somado à semelhança das estruturas químicas dos complexos justifica a coerência entre os trabalhos. Adicionalmente, a diferença observada nos valores de N_{Ru} nos compósitos sintetizados neste trabalho pode ser explicada pela diferença nas quantidades molares iniciais dos complexos Ru-AB e Ru-TBO utilizadas na etapa de modificação das partículas, tendo em vista a similaridade das estruturas químicas desses complexos. Para cada $4,2 \times 10^{-4}$ mols de partículas FeCo@Au foram adicionados aos sistemas $2,3 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-5}$ mols, respectivamente, para os compósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO.

5.3.4 Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Os espectros de emissão eletrônica do corante AB, do complexo Ru-AB e do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB, apresentados nas Figuras 88 e 89, foram obtidos em solução desaeurada de metanol na concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à temperatura ambiente com excitação em 500 nm (próximo da transição MLCT de mais baixa energia).

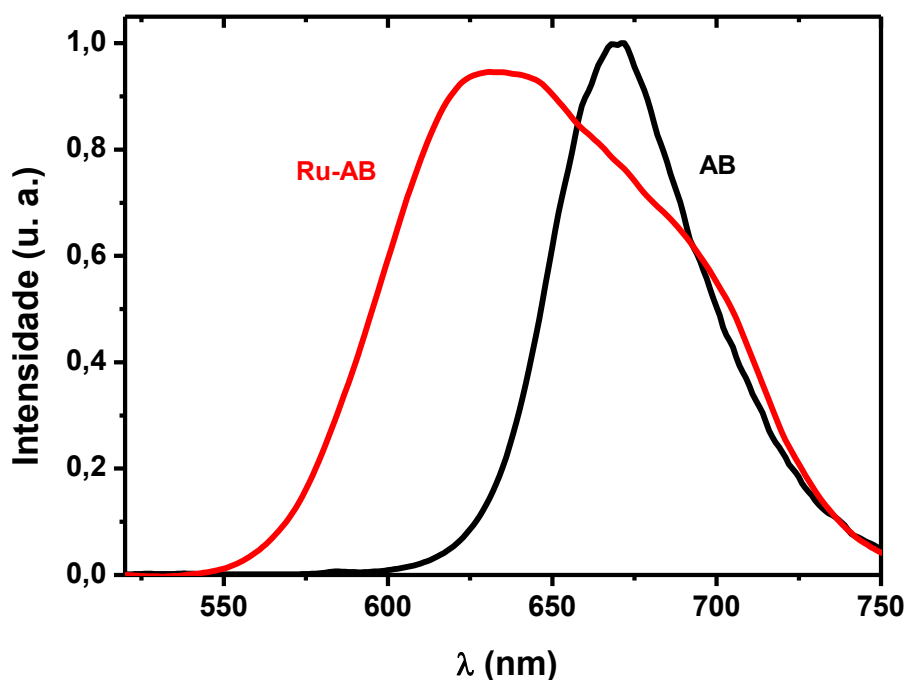


Figura 88 – Espectros de emissão eletrônica normalizados do corante AB e do complexo Ru-AB, em solução de metanol, $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{exc} = 500$ nm.

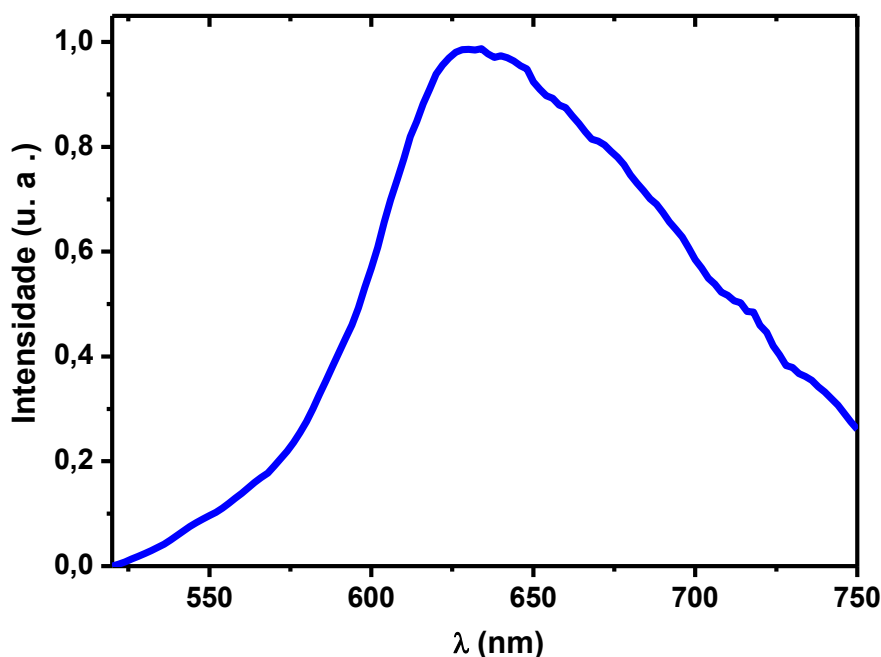


Figura 89 – Espectro de emissão eletrônica normalizado do nanocompósito FeCo@Au@-Ru-AB, em solução de metanol, $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $\lambda_{exc} = 500$ nm.

Para o espectro de emissão do corante AB observa-se uma banda de emissão, de largura estreita, com máximo de intensidade em 670 nm, referente à transição do estado singlete ($S_0 \leftarrow S_1$) com contribuições do estado triplete¹⁷⁰, Figura 88. O espectro de emissão do complexo Ru-AB, por sua vez, mostra a presença de uma banda larga e intensa com máximo de emissão centrado em 635 nm e um ombro em 691 nm, Figura 88. O perfil mais alargado da banda de emissão é uma característica dos compostos de bipyridinas de rutênio, e sugere que a emissão tem origem nas transições envolvendo estados do complexo de Ru (transferências de carga do estado triplete - ³MLCT) e do corante AB¹⁷¹. O novo perfil espectral apresentado pelo complexo Ru-AB, o deslocamento de 35 nm do máximo de emissão para região de maior energia no espectro do complexo com relação ao ligante AB livre, somado ao fato do complexo precursor, [Ru(bpy)(dcbH₂)Cl₂], não exibir propriedades luminescentes, reforçam a presença do corante AB na esfera de coordenação do átomo de rutênio⁹².

No espectro de emissão das NP FeCo@Au funcionalizadas com o complexo Ru-AB, Figura 89, observa-se no espectro uma banda com forte emissão em 625 nm e com perfil alargado semelhante ao apresentado pelo complexo Ru-AB, no entanto, para essa banda se observa um deslocamento de cerca de 10 nm no comprimento de onda máximo de emissão para região de maior energia, em comparação ao complexo livre em solução. Este resultado sugere que a adsorção do complexo na superfície do Au acarreta em um discreto aumento da energia dos estados excitados do complexo Ru-AB, resultando em um espectro de emissão eletrônica

com a banda deslocada para região de maior energia. Em adição, as NP de FeCo@Au não apresentam emissão após a excitação da luz em 500 nm, indicando que a emissão no espectro do compósito FeCo@Au@Ru-AB tem origem na transição MLCT $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ bem como na transição intraligante $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ do corante AB, localizadas no espectro de absorção do compósito em 556 e 600 nm, respectivamente. Resultados similares foram observados por Li e colaboradores¹⁹ nos estudos de emissão eletrônica de partículas com estruturas caroço@casca, constituídas por um núcleo magnético de óxido de ferro recoberto por uma casca de sílica funcionalizada por um complexo polipiridínico de Ru(II) ($[Ru(bpy)_2(phen-Si)]Cl_2$) com propriedades luminescentes. O deslocamento hipsocrômico, ou seja para região de maior energia, da banda de emissão foi atribuído a imobilização do complexo $[Ru(bpy)_2(phen-Si)]Cl_2$ na superfície da sílica.

5.3.5 Caracterização Magnética

Nos materiais com estruturas caroço@casca, a incorporação de um material (magnético ou não magnético) sobre a superfície das partículas exerce influência nas propriedades magnéticas advindas do caroço, pois levam a mudanças drásticas na anisotropia e nos momentos magnéticos dos átomos localizados na superfície das partículas. As características da casca tais como a composição, a espessura e a cristalinidade podem causar mudanças drásticas nos valores de magnetização de saturação, coercividade, susceptibilidade magnética e temperatura de bloqueio do material magnético que constitui o caroço. O controle das propriedades magnéticas dos materiais caroço@casca torna-se importante para adequação nas possíveis aplicações tecnológicas, como exemplo, no desenvolvimento de dispositivos para armazenamento de dados, onde é desejável minimizar as interações dipolares entre as partículas que pode ser alcançado através do ajuste da espessura da casca¹. A adsorção de ligantes orgânicos ou complexos na superfície das partículas podem também gerar mudanças na anisotropia magnética. Desta forma, curvas de magnetização em função do campo das amostras FeCo@Au ($Fe_{50}Co_{50}@Au-1:1$) e FeCo@Au@Ru-AB foram realizadas no intuito de se avaliar o efeito do revestimento do Au e da adsorção do complexo Ru-AB sobre a propriedades magnéticas das partículas FeCo. As curvas foram realizadas em um magnetômetro VSM, a temperatura ambiente (300 K) com um campo máximo de +/- 17 KOe. Os resultados obtidos foram examinados e comparados com a curva obtida para o caroço FeCo, e são apresentados nas Figuras 90 e 91. Em adição, os parâmetros retirados das curvas estão listados na Tabela 33. Os valores da magnetização de saturação obtidos diretamente das curvas foram corrigidos a partir dos dados de ICP-AES.

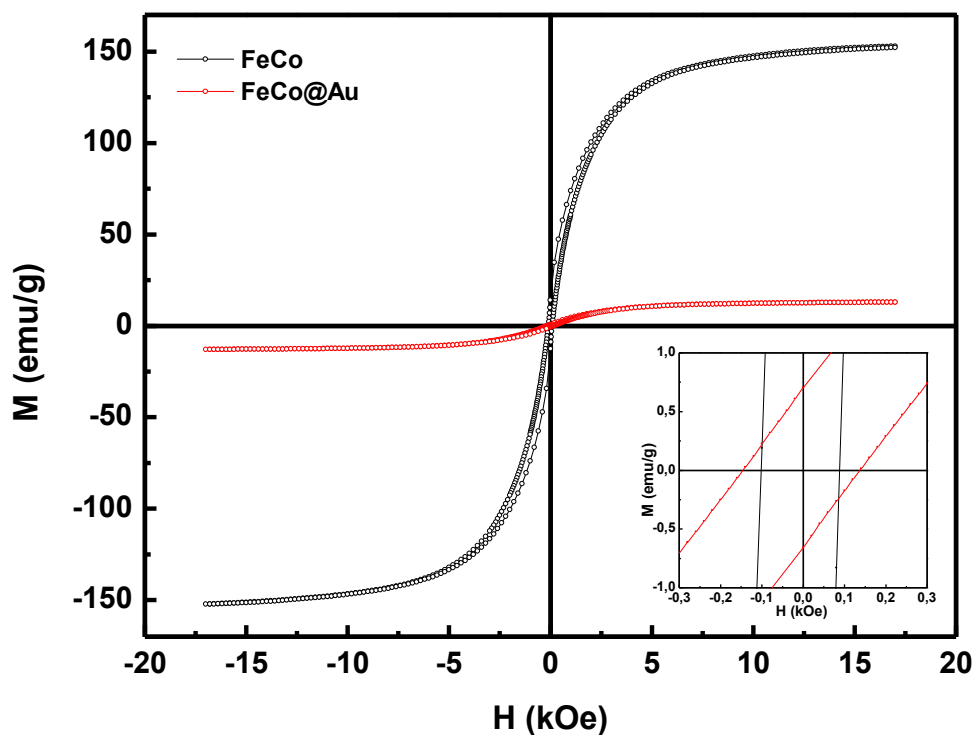


Figura 90 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra FeCo@Au em temperatura ambiente. A curva de magnetização da amostra Fe₅₀Co₅₀-AO:OL obtida nas mesmas condições foi inserida para comparação. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade das amostras.

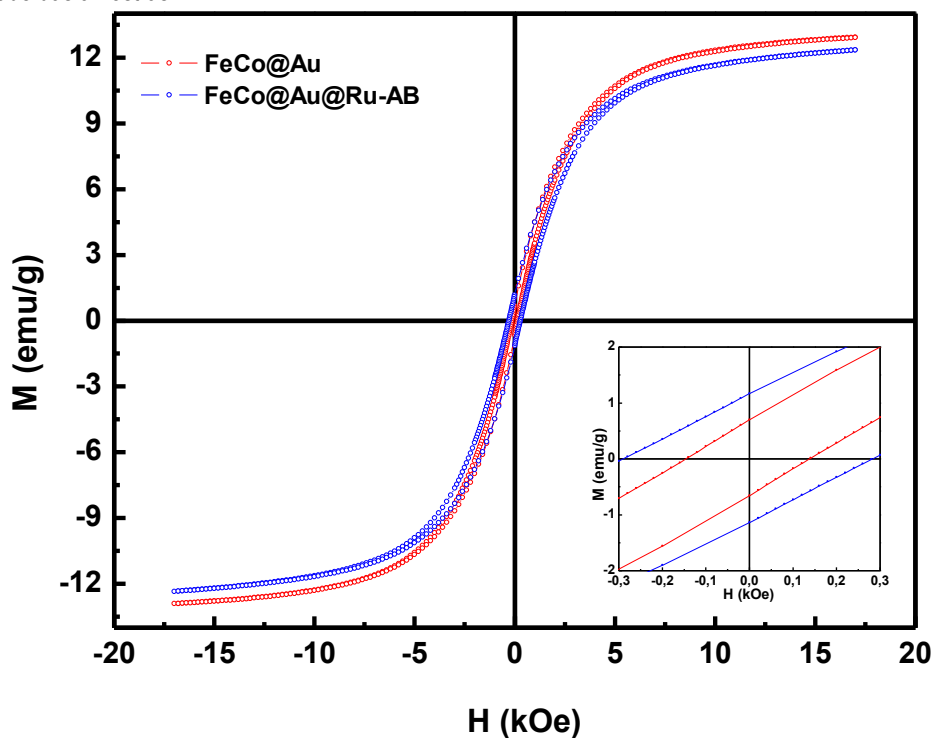


Figura 91 – Curva de magnetização em função do campo magnético obtida para a amostra FeCo@Au@Ru-AB à temperatura ambiente. A curva de magnetização da amostra FeCo@Au obtida nas mesmas condições foi inserida para comparação. Em destaque a ampliação no intervalo de campo de -0,3 a 0,3 kOe indicando a coercividade das amostras.

Tabela 33 - Principais parâmetros obtidos dos ciclos de histerese das amostras Fe₅₀Co₅₀-AO:OL, FeCo@Au e FeCo@Au@Ru-AB

Amostra	H _C (Oe)	H _{EB} (Oe)	M _r (emu/g)	M _s (emu/g)	M _r /M _s
Fe ₅₀ Co ₅₀ -AO:OL	95	-8	12,1 (13,2)	144,2 (157,8)	0,08415
FeCo@Au	141,5	-4,5	0,583 (0,676)	11,9 (13,8)	0,04899
FeCo@Au@Ru-AB	286	-5	1,15	13,3	0,08647

O ciclo de histerese obtido a temperatura ambiente para as nanopartículas FeCo@Au, Figura 90, apresenta coercividade ($H_C = 141,5$ Oe) e remanência ($M_r = 0,676$ emu/g) diferentes de zero, o que sugere um comportamento ferromagnético, assim como verificado para as partículas de FeCo sem o recobrimento com Au. O valor observado para a coercividade H_C das nanopartículas FeCo@Au é maior que o valor de H_C encontrado no ciclo de histerese obtido para as partículas de FeCo ($H_C = 95$ Oe), conforme indica a Tabela 33. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento do tamanho das partículas devido o crescimento da casca de Au sobre o FeCo. A formação da casca de Au promove um maior distanciamento das partículas, o que leva a um acoplamento menos efetivo dos momentos dos dipolos magnéticos dos núcleos de FeCo, enfraquecendo as interações interpartículas, que resulta no aumento da coercividade do material. Comportamento semelhante foi identificado por Wang e colaboradores⁷³ nas medidas de histerese obtidas para as partículas Fe₃O₄ e Fe₃O₄@Au, sintetizadas pelo método do poliol modificado, onde foi verificado para a coercividade da estrutura caroço@casca Fe₃O₄@Au um aumento de quatro vezes do valor registrado para o caroço de Fe₃O₄ ($H_C=40$ Oe).

O valor da magnetização de saturação relativo ao núcleo de FeCo ($M_s = 157,8$ emu/g) é drasticamente reduzido após o recobrimento com Au ($M_s = 13,8$ emu/g), devido a contribuição da massa não magnética da casca de Au que dilui a magnetização do FeCo. Esse resultado é consistente com a composição relativa da amostra (Fe: 10,36%, Co: 7,16%, Au: 82,49%), obtida através da análise de ICP-AES, onde se observa uma grande contribuição da massa do Au no peso total da amostra. Considerando que a contribuição magnética advém somente da liga FeCo, o valor da magnetização de saturação pode ser corrigido para a fração de Fe/Co presente na amostra FeCo@Au, obtida através da análise de ICP-AES. O valor calculado para a M_s da amostra FeCo@Au por grama de FeCo puro foi 205,26 emu/g, que se apresenta próximo do valor publicado para ligas massivas de FeCo com composição análoga ($M_s = 225$ emu/g), além disso, o valor corrigido de M_s é maior que o valor obtido para as partículas de FeCo sintetizadas sem o revestimento com Au. Este resultado evidencia, portanto, a função protetora da casca de

Au, a qual aumenta a resistência da liga FeCo contra oxidação, contudo a formação de óxidos na superfície das partículas não pode ser completamente descartada. De fato, a curva de histerese apresentou um pequeno deslocamento negativo para o campo de polarização de troca ao longo do eixo do campo externo ($H_{EB} = -4,5$ Oe) devido às interações de troca FM/FiM, que indicam a presença de uma camada fina de óxido na superfície do caroço FeCo. Este resultado confirma a discussão do espectro XPS onde foi sugerido que o recobrimento do Au sobre as partículas de FeCo não é completamente homogêneo, havendo regiões expostas do caroço metálico, que ao longo do tempo sofrem oxidações devido a exposição ao ar. Os resultados apresentados estão em concordância com as observações feitas por Cho e colaboradores¹⁷² nos estudos de Mössbauer realizados com as partículas de Fe@Au, onde após 30 dias de síntese foram identificadas fases de óxidos resultantes da oxidação do caroço de Fe (0).

O ciclo de histerese da amostra Fe₅₀Co₅₀@Au@Ru-AB, Figura 91, obtido a temperatura ambiente, apresenta um aumento na coercividade ($H_c = 286$ Oe) em relação a amostra FeCo@Au. Esse resultado pode ser atribuído a adsorção do complexo Ru-AB na superfície das partículas FeCo@Au que causa mudança na anisotropia magnética pelo aumento da desordem dos spins na superfície e aumenta a distância entre as partículas. Em contrapartida, os demais parâmetros extraídos da curva não apresentam mudanças significativas nos valores após a adsorção do complexo Ru-AB. O valor da magnetização de saturação é levemente reduzido para $M_s = 13,3$ emu/g, sendo consistente com a pequena contribuição em massa do complexo Ru-AB no peso final da amostra, de acordo com a composição relativa obtida por ICP-AES (Fe: 9,99, Co: 5,14, Au: 74,17, Ru: 10,70).

Em adição, o valor para o campo de polarização de troca ($H_{EB} = -5$ Oe) não sofreu mudança significativa, após a adsorção do complexo, de acordo com a Tabela 33. O óxido na superfície do caroço FeCo possibilita a adsorção do complexo através dos grupos carboxilatos, como indicado pelos resultados obtidos na espectroscopia por infravermelho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos propostos no que diz respeito à obtenção das nanopartículas da liga FeCo, o revestimento com ouro e em sequência a modificação da superfície pelos complexos Ru-AB e Ru-TBO foram alcançados com êxito.

As nanopartículas da liga FeCo com composição nominal Fe₆₀Co₄₀, Fe₅₀Co₅₀ e Fe₄₀Co₆₀ foram obtidas através do processo do poliol modificado, somente quando gás H₂ foi injetado no sistema, sob temperatura elevada. Para amostra Fe₆₀Co₄₀, a síntese realizada com o solvente dioctil éter resultou na formação de partículas aproximadamente esféricas com diâmetro médio de $18,2 \pm 2,4$ nm (grau de polidispersividade de 13,1%). A substituição do dioctil éter por dibenzil éter levou a formação de nanocubos irregulares com comprimento médio da borda de $18,2 \pm 1,6$ nm e monodispersos (grau de polidispersividade de 8,8%). Este resultado evidencia a participação do solvente no processo de crescimento dos cristais. O estudo da influência do tempo no processo de formação da liga, em dibenzil éter, mostrou que somente em tempo igual ou superior a 120 minutos pode-se observar a fase da liga FeCo como produto exclusivo da reação, abaixo deste tempo tem-se a predominância de óxidos de ferro no produto final. Através da modificação do método poliol realizada neste trabalho, foi possível obter partículas de FeCo com composições e formas diferentes. Os resultados de MET obtidos para as partículas com composição Fe₅₀Co₅₀ e Fe₄₀Co₆₀ mostram a presença de partículas esféricas auto-organizados na forma de cubos os quais possuem tamanhos médios de $44,5 \pm 3,0$ e $28,7 \pm 3,7$ nm respectivamente. Os arranjos obtidos possuem estruturas similares à morfologia nanoflowers. A espectroscopia Mössbauer corrobora a formação dos nanocristais da liga FeCo, assim como verificado nos resultados de DRX e ICP-AES. Para partículas com composição nominal Fe₆₀Co₄₀, o espectro Mössbauer indicou a formação de uma camada de óxido de ferro (CoFe₂O₄) sobre a superfície das partículas, resultante da oxidação da superfície após exposição ao ar. Contrariamente, para partículas de Fe₅₀Co₅₀, com baixo teor de Fe na composição, nenhuma fase de óxido foi verificada na análise, indicando uma maior resistência à oxidação da superfície pelo ar. Esses resultados são coerentes com os resultados de DRX, no qual foi evidenciada uma leve oxidação das partículas Fe₆₀Co₄₀.

Focando a obtenção de partículas de FeCo, em menores tamanhos, no regime superparamagnético, os agentes de superfície AO/OL foram substituídos pelo polímero PVP e o ligante TOP. Com relação ao PVP, os resultados de DRX mostraram que não houve variação significativa no tamanho do cristalito das partículas, contudo o diâmetro médio obtido através das imagens de MET foi estimado para $4,1 \pm 0,6$ nm, sendo a diferença dos resultados observados

atribuída à presença de agregados na amostra. Com o uso do TOP, o tamanho do cristalito foi reduzido em torno de 8 nm, no entanto, fase de óxidos foram formadas como sub-produtos.

As curvas de histerese obtidas através das medidas magnéticas de amostra vibrante (VSM) sugerem o comportamento ferromagnético para todas as amostras. O maior valor de M_s (203 emu/g) foi obtido para partículas $Fe_{40}Co_{60}$ e está próximo do valor relatado para ligas massivas com mesma composição. Concomitantemente, um leve deslocamento do ciclo de histerese, ao longo do eixo do campo aplicado, é observado, em todas as amostras, como uma consequência do fenômeno de polarização de troca ou *exchange-bias*, o que indica a formação de uma camada de óxido sobre a superfície das partículas da liga FeCo e corrobora os dados observados obtidos por DRX e Mössbauer.

Com relação ao crescimento do Au sobre a superfície das partículas $Fe_{50}Co_{50}$, os resultados de DRX, MEVT, EDX indicaram a presença de partículas magnéticas de FeCo sem recobrimento, quando na síntese utilizou-se baixa concentração molar do precursor de Au (III) (razão FeCo: Au 5:1 e 3:1). Contrariamente, esse resultado não foi observado para as partículas preparadas com maior teor de Au (razão FeCo: Au 2:1 e 1:1). Para este caso, a análise de EDX de uma única partícula confirma a co-existência dos três elementos Fe, Co e Au. Em adição, a comparação do diâmetro médio das partículas antes e após o recobrimento mostra a formação da camada de Au com uma espessura estimada em torno de 2 nm. A composição da superfície obtida para as partículas $FeCo@Au$ (preparadas com razão FeCo: Au 1:1) através da análise de XPS indica uma maior concentração para o Au com relação aos metais Fe e Co. Além disso, a concentração de Au é mais alta na superfície em comparação a quantidade detectada na composição média obtida sobre todo o volume da amostra, através da análise de ICP-AES. O espectro UV-Vis da dispersão das partículas $FeCo@Au$ apresenta um deslocamento batocrômico para o máximo da banda plasmônica de 10 nm com relação às nanopartículas de Au puro, sugerindo, portanto, a formação das estruturas caroço@casca. O valor de M_s relativo ao núcleo de FeCo, na amostra $FeCo@Au$, é drasticamente reduzido após o recobrimento com Au devido à contribuição da massa não magnética da casca que dilui a magnetização do FeCo.

A funcionalização das partículas $FeCo@Au$ com os complexos luminescentes Ru-AB e Ru-TBO foi confirmada através dos resultados dos espectros infravermelho, nos quais foram possíveis identificar bandas de absorção associadas aos modos vibracionais dos anéis aromáticos presentes somente na estrutura química dos complexos. Além disso, a incorporação dos complexos é fortemente indicada pelo desaparecimento da banda atribuída ao modo de $\nu(C=O)$ dos grupos carboxilas presentes no ligante bipyridínico, paralelamente ao surgimento de uma nova banda em torno de 1383 cm^{-1} característica da vibração de $\nu_s(COO^-)$ dos grupos

carboxilatos. Este resultado sugere que a adsorção dos complexos sobre as partículas FeCo@Au ocorre principalmente através dos grupos –COOH dos ligantes bipyridínicos. O espectro UV-Vis dos nanocompósitos FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO, na dispersão ou no sólido, apresentam bandas que se referem às transições eletrônicas do tipo MLCT $\pi\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$, caracterizando a adsorção dos complexos nas partículas. A composição química das amostras FeCo@Au@Ru-AB e FeCo@Au@Ru-TBO, determinada através da análise de ICP-AES, confirma a presença dos elementos Fe, Co, Au e Ru. Através dessa análise, foi possível estimar, respectivamente, uma quantidade adsorvida de 1.416 e 229 átomos de Ru ou moléculas de complexo por partícula. O espectro de emissão do nanocompósito FeCo@Au@Ru-AB mostrou forte luminescência em 625 nm com perfil semelhante ao observado para o complexo livre em solução, porém deslocada cerca de 10 nm para região de maior energia. Em adição, a adsorção do complexo sobre as nanopartículas não causa mudanças significativas no valor de M_s . Assim, os nanocompósitos retêm as propriedades magnéticas do caroço, e as propriedades luminescentes do complexo na casca.

Os nanomateriais sintetizados neste trabalho, devido à bifuncionalidade advinda da conjugação das propriedades luminescentes e magnéticas em uma única partícula, mostram-se promissores para aplicações em bioimagem, como agentes de contraste bimodais, em fototerapia e sensores biológicos.

REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927-934, 2003.
- 3 HYEON, T. et al. 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.
- 4 PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.
- 5 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, 1996.
- 6 GUBIN, S. P. **Magnetic nanoparticles**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- 7 GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489-520, 2005.
- 8 KLABUNDE, K. J. **Nanoscale materials in chemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- 9 SCHMID, G. **Nanoparticles: from theory to application**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- 10 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.
- 11 GUPTA, A. K.; CURTIS, A. S. G. Lactoferrin and ceruloplasmin derivatized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for targeting cell surface receptors. **Biomaterials**, v. 25, n. 15, p. 3029-3040, 2004.
- 12 WADA, S. et al. Antitumor effect of new local hyperthermia using dextran magnetite complex in hamster tongue carcinoma. **Oral Diseases**, v. 9, n. 4, p. 218-223, 2003.
- 13 WEISSLEDER, R. et al. *In vivo* MR imaging of transgene expression. **Nature Medicine**, v. 6, n. 3, p. 351-355, 2000.
- 14 CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.
- 15 WEI, S. et al. Multifunctional composite core-shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4474-4502, 2011.

- 16 WANG, L. et al. Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 23, p. 2629-2635, 2008.
- 17 SUN, C. et al. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1252-1265, 2008.
- 18 ZHANG, Y.; KOHLER, N.; ZHANG, M. Q. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. **Biomaterials**, v. 23, n. 7, p. 1553-1561, 2002.
- 19 LI, M. J. et al. Multifunctional ruthenium(II) polypyridine complex-based core-shell magnetic silica nanocomposites: magnetism, luminescence, and electrochemiluminescence. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 905-912, 2008.
- 20 LU, Y. et al. Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach. **Nano Letters**, v. 2, n. 3, p.183-186, 2002.
- 21 UYEDA, H. T. et al. Synthesis of compact multidentate ligands to prepare stable hydrophilic quantum dot fluorophores. **Journal American Chemistry Society**, v. 127, n. 11, p. 3870-3878, 2005.
- 22 FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.
- 23 ENACHE, D. I. et al. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. **Science**, v. 311, n. 5759, p. 362-365, 2006.
- 24 ANDREWS, M. P.; O'BRIEN, S. C. Gas-phase "molecular alloys" of bulk immiscible elements: Fe_xAg_y. **Journal Physical Chemical**, v. 96, n. 21, p. 8233-8241, 1992.
- 25 SUNDAR, R. S.; DEEVI, S. C. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 3, p. 157-192, 2005.
- 26 GITTINS, D. I.; CARUSO, F. Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 16, p. 3001-3004, 2001.
- 27 SEO, W. S. et al. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents. **Natural Materials**, v. 5, n. 12, p. 971-976, 2006.
- 28 ZHANG, J. et al. Individual Fe-Co alloy nanoparticles on carbon nanotubes: structural and catalytic properties. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2738-2743, 2008.
- 29 FENINECHE, N. E.; HAMZAoui, R.; KEDIM, O. E. Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co-Ni and Co-Fe mechanically alloyed. **Materials Letters**, v. 57, n. 26/27, p. 4165-4169, 2003.
- 30 BAI, A.; HU, C. C. Iron-cobalt and iron-cobalt-nickel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse-reverse electroplating. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 1, p. 78-82, 2003.

- 31 HOLODELISHIKOV, E.; PERELSHEIN, I.; GEDANKEN, A. Synthesis of air stable FeCo/C alloy nanoparticles by decomposing a mixture of the corresponding metal-acetyl acetonates under their autogenic pressure. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 1288-1294, 2011.
- 32 ZIN, V.; DABALÀ, M. Temperature dependent properties and aggregation behaviour of FeCo nanoparticles produced sonoelectrochemically. **Journal Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 7253-7262, 2011.
- 33 CART, D. et al. Structural characterization study of FeCo alloy nanoparticles in a highly porous aerogel silica matrix. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 20, p. 204705/1-204705/9, 2007.
- 34 TZITZIOS, V. Synthesis of air stable FeCo nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, p. 07A313/1-07A313/3, 2011.
- 35 SHIN, S. J. et al. Preparation of magnetic FeCo nanoparticles by coprecipitation route. **Current Applied Physics**, v. 7, n. 4, p. 404-408, 2007.
- 36 WEI, X. W. et al. Large-scale controlled synthesis of feco nanocubes and microcages by wet chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 19, p. 6248-6253, 2008.
- 37 HESANI, M. et al. The effect of particle size on the characteristics of FeCo nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 150, n. 13/14, p. 594-597, 2010.
- 38 DESVAUX, C. et al. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles. **Nature Materials**, v. 4, n. 10, p. 750-753, 2005.
- 39 ABBAS, M. et al. One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method. **Materials Letters**, v. 91, p. 326-329, 2013.
- 40 FIÉVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Bulletin**, v. 33, p. 29-34, 1989.
- 41 JOSEYPHUS, R. J. et al. Role of polyol in the synthesis of Fe particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, p. 2393-2395, 2007.
- 42 JEYADEVAN, B. et al. Polyol process for Fe-based hard (fct-FePt) and soft (FeCo) magnetic nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 42, n. 10, p. 3030-3035, 2006.
- 43 LARCHER, D.; PATRICE, R. Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: a thermodynamic approach. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 154, n. 2, p. 405-411, 2000.
- 44 VIAU, G.; FIEVE-VINCENT, F.; FIÉVET, F. Monodisperse iron-based particles: precipitation in liquid polyols. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 1047-1053, 1996.
- 45 KODAMA, D. et al. Chemical synthesis of sub-micrometer- to nanometer-sized magnetic FeCo dice. **Advanced Materials**, v. 18, n. 23, p. 3154-3159, 2006.

- 46 SUN, S. H. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 47 SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, 2006.
- 48 SHUKLA, N. et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, n. 1/2, p. 178-184, 2003.
- 49 XIE, J.; SUN, S. Chemical synthesis and surface modification of monodisperse magnetic nanoparticles. In: LUKEHART, C. M.; SCOTT, R. A. (Ed.). **Nanomaterials: inorganic and bioinorganic perspective**. New York: John Wiley & Sons, 2008. p. 475-488.
- 50 CHAO LIU, C. et al. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. **The Journal Physical Chemistry B**, v. 108, n. 20, p. 6121-6123, 2004.
- 51 CHAUBEY, G. S. et al. Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7214-7215, 2007.
- 52 ZAMANPOUR, M. et al. Large-scale synthesis of high moment FeCo nanoparticles using modified polyol synthesis. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 07B528/1-07B528/3, 2012.
- 53 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- 54 YANG, Y. et al. Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities. **Surface Science**, v. 579, n. 2/3, p. 215-224, 2005.
- 55 HIRAKAWA, T.; KAMAT, P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 11, p. 3928-3934, 2005.
- 56 BALA, T. et al. Phase transfer of oleic acid capped Ni@Ag shell nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 422-431, 2005.
- 57 PORTALES, H. et al. Resonant raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles. **Physical Review B**, v. 65, n. 16, p. 165422/1-165422/5, 2002.
- 58 LEE, W. R. et al. Redox-transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 46, p. 16090-16097, 2005.
- 59 EULISS, L. E. et al. Cooperative assembly of magnetic nanoparticles and block copolypeptides in aqueous media. **Nano Letters**, v. 3, n. 11, p. 1489-1493, 2003.
- 60 SCHARTL, W. Current directions in core-shell nanoparticle design. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, p. 829-843, 2010.

- 61 ZHU, Y. C. et al. Oriented assemblies of ZnS one-dimensional nanostructures. **Advanced Materials**, v. 16, n. 9/10, p. 831-834, 2004.
- 62 BAO, F.; YAO, J. L.; GU, R. A. Synthesis of magnetic Fe₂O₃/Au core/shell nanoparticles for bioseparation and immunoassay based on surface-enhanced raman spectroscopy. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10782-10787, 2009.
- 63 TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182, 2003.
- 64 ALEXIOU, C. et al. Delivery of superparamagnetic nanoparticles for local chemotherapy after intraarterial infusion and magnetic drug targeting. **Anticancer Research**, v. 27, n. 4A, p. 2019-2022, 2007.
- 65 LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
- 66 LU, A. H. et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. **Chemical Communications**, n. 1, p. 98-100, 2005.
- 67 BOYEN, H. G. et al. Micellar route to ordered arrays of magnetic nanoparticles: from size-selected pure cobalt dots to cobalt-cobalt oxide core-shell systems. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 5, p. 359-364, 2003.
- 68 BONNEMANN, H. et al. A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles. **Inorganica Chimica Acta**, v. 350, p. 617-624, 2003.
- 69 VESTAL C. R.; ZHANG, Z. J. Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of MnFe₂O₄/polystyrene core/shell nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 48, p. 14312-14313, 2002.
- 70 XU, Y. H.; BAI, J.; WANG, J. P. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 131-134, 2007.
- 71 KLINE, T. L. et al. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 10, p. 1525-1528, 2009.
- 72 XU, Y. H.; WANG, J. P. FeCo-Au core-shell nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 23, p. 233107/1-233107/3, 2007.
- 73 WANG, L. et al. Monodispersed core-shell Fe₃O₄@Au nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21593-21601, 2005.
- 74 CHIANG, C.; CHEN, D. H. Structural characterization and self-assembly into superlattices of iron oxide-gold core-shell nanoparticles synthesized via a high-temperature organometallic route. **Nanotechnology**, v. 20, n. 1, p. 015602/1-015602/7, 2009.

- 75 SHE, H. et al. Structure, optical and magnetic properties of Ni@Au and Au@Ni nanoparticles synthesized *via* non-aqueous approaches. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2757-2765, 2012.
- 76 SONG, Y. et al. Shell-driven fine structure transition of core materials in Co@Au core-shell nanoparticles. **Nano- Micro Letters**, v. 4, n. 4, p. 235-242, 2012.
- 77 JAFARI, T.; SIMCHI, A.; KHAKPASH, N. Synthesis and cytotoxicity assessment of superparamagnetic iron-gold core-shell nanoparticles coated with polyglycerol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, n. 1, p. 64-71, 2010.
- 78 YANO, K. et al. Synthesis and characterization of magnetic FePt/Au core/shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 30, p. 13088-13091, 2009.
- 79 KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.
- 80 TOMA, H. E. et al. The coordination chemistry at gold nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1158-1176, 2010.
- 81 KALELE, S. et al. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. **Current Science**, v. 91, n. 8, p. 1038-1052, 2006.
- 82 LOO, C. et al. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer. **Technology in Cancer Research & Treatment**, v. 3, n. 1, p. 33-40, 2004.
- 83 LU, L. et al. Fe@Ag core-shell nanoparticles with both sensitive plasmonic properties and tunable magnetism. **Materials Letters**, v. 64, n. 15, p. 1732-1734, 2010.
- 84 LU, L. Y. et al. Low temperature magnetic hardening in self-assembled FePt/Ag core-shell nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 995-999, 2011.
- 85 ZHENG, Q. et al. Water-dispersible polymeric structure co-encapsulating a novel hexa-peri-hexabenzocoronene core containing chromophore with enhanced two-photon absorption and magnetic nanoparticles for magnetically guided two-photon cellular imaging. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 45, p. 16846-16851, 2007.
- 86 BALZANI, V. et al. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 11/12, p. 1254-1266, 2006.
- 87 SHAW, G. B.; BROWN, C. L.; PAPANIKOLAS, J. M. investigation of interligand electron transfer in polypyridyl complexes of os(II) using femtosecond polarization anisotropy methods: examination of Os(bpy)₃²⁺ and Os(bpy)₂(mab)²⁺. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 8, p. 1483-1495, 2002.
- 88 ITO, M.; TSUKATANI, T.; FUJIHARA, H. Preparation and characterization of gold nanoparticles with a ruthenium terpyridyl complex, and electropolymerization of their pyrrole-modified metal nanocomposites. **Journal Materials of Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 960-964, 2005.

- 89 CAO, Y. et al. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6290-6297, 2009.
- 90 McCLENAGHAN, N. D. et al. Ruthenium(II) dendrimers containing carbazole-based chromophores as branches. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 18, p. 5356-5365, 2003.
- 91 HAVELCOVÁ, M.; KUBÁT, P.; NEMCOVÁ, I. Photophysical properties of thiazine dyes in aqueous solution and in micelles. **Dyes and Pigments**, v. 44, n. 1, p. 49-54, 2000.
- 92 SILVA, M. S. P. **Supressão de luminescência de corantes catiônicos por complexo de rutênio e sua potencial aplicação em células solares fotosensibilizadas**. 2013.120 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- 93 WEI, H. et al. E. Electrochemical and electrochemiluminescence study of Ru(bpy)²⁺₃-doped silica nanoparticles with covalently grafted biomacromolecules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, n. 2, p. 310-314, 2008.
- 94 WANG, X. H. et al. Fluorescent magnetic nanoparticles based on a ruthenium complex and Fe₃O₄. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 31, p. 11464-11467, 2011.
- 95 MA, D. et al. Multifunctional nano-architecture for biomedical applications. **Chemistry of Materials**, v.18, n. 7, p. 1920-1927, 2006.
- 96 JEBB, M. et al. Ruthenium(II) trisbipyridine functionalized gold nanorods. morphological changes and excited-state interactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 24, p. 6839-6844, 2007.
- 97 ROGERS, N. J. et al. High coating of Ru(II) complexes on gold nanoparticles for single particle luminescence imaging in cells. **Chemical Communications**, v. 50, n. 5, p. 617-619, 2014.
- 98 PRAMOD, P. et al. Photochemistry of ruthenium trisbipyridine functionalized on gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 42, p. 20737-20741, 2006.
- 99 YU, S. Y. Bifunctional magnetic-optical nanocomposites: grafting lanthanide complex onto core-shell magnetic silica nanoarchitecture. **Langmuir**, v. 23, n. 14, p. 7836-7840, 2007.
- 100 UDAYABHASKAR, R. et al. Room temperature synthesis and optical studies on Ag and Au mixed nanocomposite polyvinylpyrrolidone polymer films. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 69-73, 2012.
- 101 HU, M. et al. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 11, p. 1084-1094, 2006.
- 102 AVERITT, R. D.; SARKAR D.; HALAS, N. J. Plasmon resonance shifts of Au -coated Au₂S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 22, p. 4217, 1997.

- 103 POPOVTZER, R. et al. Targeted gold nanoparticles enable molecular CT imaging of cancer. **Nano Letters**, v.8, n. 12, p. 4593-4596, 2008.
- 104 LEE, J. et al. Multifunctional magnetic gold nanocomposites: human epithelial cancer detection via magnetic resonance imaging and localized synchronous therapy. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 2, p. 258-264, 2008
- 105 HAO, B. R. et al. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 22, n. 25, p. 2729-2742, 2010.
- 106 JUN, Y. W.; CHOI, J. S.; CHEON, J. Heterostructured magnetic nanoparticles: their versatility and high performance capabilities. **Chemical Communications**, n. 12, p.1203-1214, 2007.
- 107 JUN, C. H. et al. Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual function nanoplatform. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1619-1621, 2006.
- 108 BAGARIA, H. G. et al. Understanding mercapto ligand exchange on the surface of FePt nanoparticles **Langmuir**, v. 22, n. 18, p. 7732-7737, 2006.
- 109 CABRERA, L. et al. Synthesis and surface modification of uniform MFe_2O_4 (M = Fe, Mn, and Co) nanoparticles with tunable sizes and functionalities. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 6, p. 873, 2012.
- 110 HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- 111 SHIRLEY, D. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. **Physical Review B**, v. 5, n. 12, p. 4709-4714, 1972.
- 112 MELO, W. W. M. **Estudos do magnetismo de nanoparticulas de NiAu e CoAu**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- 113 JEONG, U. et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33-60, 2007.
- 114 LEE, S. W. et al. Mössbauer studies of nano-size controlled iron oxide for biomedical applications. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41, n. 10, p. 4114-4116, 2005.
- 115 SUH, Y. J. et al. Size-controlled synthesis of Fe–Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides. **Powder Technology**, v. 161, n. 3, p. 196-201, 2006.
- 116 SUN, S. et al. Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 273-279, 2004.
- 117 YAMAMURO, S. et al. Monodisperse metallic iron nanoparticles synthesized from noncarbonyl complex. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 6 A, p. 4458-4459, 2004.

- 118 VARANDA, L. et al. Formation mechanism via a heterocoagulation approach of FePt nanoparticles using the modified polyol process. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 10475-10482, 2011.
- 119 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.
- 120 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. London: Addison-Wesley, 1978.
- 121 KODAMA, D. et al. Morphology control of FeCo alloy particles synthesized by polyol process. **Water Dynamics: 4th International Workshop on Water Dynamics**, v. 898, n. 1, p. 126-129, 2007.
- 122 SILVA, R. M. et al. A new role for surfactants in the formation of cobalt nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 738-747, 2008.
- 123 LEE, G. H. et al. Structural and magnetic properties of bimetallic FeCo nanoclusters. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 42, n. 3, p. 367-370, 2003.
- 124 VALERIE, M. et al. Morphologic, magnetic, and Mössbauer spectral properties of Fe₇₅Co₂₅ nanoparticles prepared by ultrasound-assisted electrochemistry. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 281, n. 1, p. 27-35, 2004.
- 125 ARTUS, M. et al. Size-dependent magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared in polyol. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 50, p. 506001- 506009, 2011.
- 126 MANOVA, E. et al. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1/2, p. 356-361, 2009.
- 127 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. Piscataway: Wiley, 2009.
- 128 KITA, E. et al. Ferromagnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia and thermoablation therapy. **Journal of Physics. D: Applied Physics**, v. 43, n. 47, p. 474011-474020, 2010.
- 129 LONG, G. J. Mössbauer-effect and x-ray-absorption spectral study of sonochemically prepared amorphous iron. **Physical Review B**, v. 57, n. 17, p. 10716-10722, 1998.
- 130 PETROV, Y. I.; SHAFRANOVSKII, E. A. Specific features of the hyperfine field at iron nuclei in aerosol nanoparticles of FeCo alloy, **Physical Chemistry**, v. 440, n. 3, p. 178-182, 2011.
- 131 MAYO, B.; FORESTER, D. W.; SPOONER, S. Effects of atomic configurational changes on hyperfine interactions in concentrated iron-cobalt alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 3, p. 1319-1320, 1970.
- 132 GAJBHIYE, N. S. et al. Mössbauer and magnetic studies of MFe₂O₄ (M = Co, Ni) nanoparticles. **Hyperfine Interact**, v. 165, n. 1/4, p.153-159, 2005.
- 133 CONCAS, G. Investigation of cobalt–iron alloy nanoparticles in silica matrix by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, n. 1/3, p. 234-241, 2003.

- 134 ZÁBRANSKÝ, K.; SCHNEEWEISS, O. Properties of FeCo nanopowder prepared by chemical synthesis. **Journal of Electrical Engineering**, v. 61, n. 5, p. 299-301, 2010.
- 135 GANGOPADHYAY, S. et al. Magnetic and structural properties of vapor deposited FeCo alloy particles. **Journal Applied Physics**, v. 76, n. 10, p. 6319-6321, 1994.
- 136 MANCIER, V. et al. Morphologic, magnetic, and Mössbauer spectral properties of Fe₇₅Co₂₅ nanoparticles prepared by ultrasound-assisted electrochemistry. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 281, n. 1, p. 27-35, 2004.
- 137 KALSKA-SZOSTKO, B. et al. Mössbauer studies of core-shell nanoparticles. **Acta Physica Polonica A**, v. 119, n. 1, p. 15-17, 2011.
- 138 TURGUT, Z. et al. Magnetic properties and microstructural observations of oxide coated FeCo nanocrystals before and after compaction. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4406-4408, 1999.
- 139 RAFIQUE, M. Y. et al. Controlled synthesis, phase formation, growth mechanism, and magnetic properties of 3-D CoNi alloy microstructures composed of nanorods. **CrystEngComm**, v. 15, n. 26, p. 5314-5325, 2013.
- 140 KLOKKENBURG, M. et al. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 243-248, 2007.
- 141 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- 142 JACINTHO, G. V. M. et al. Structural investigation of MFe₂O₄ (M = Fe, Co) magnetic fluids. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 18, p. 7684-7691, 2009.
- 143 ZHU, M.; DIAO, G. Synthesis of porous Fe₃O₄ nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylenol orange. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 39, p. 18923-18934, 2011.
- 144 SURESH, G.; SARAVANAN, P.; BABU, D. R. One-pot synthesis of Fe-Co nanospheres by modified polyol process and their structural, magnetic studies. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 292, n. 1, p. 012015-012020, 2011.
- 145 SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies-tables and charts**. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2001.
- 146 GUIMARÃES, A. P. **Introdução ao nanomagnetismo**. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.
- 147 SANTOSH, K. P.; BAHADUR, D. Shape controlled synthesis of iron-cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method. **Materials Letters**, v. 64, n. 10, p. 1127-1129, 2010.
- 148 MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical Review**, v. 102, n. 5, p. 1413-1414. 1956.

- 149 IGLESIAS, O.; LABARTA, A.; BATLLE, X. Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2761-2780, 2008.
- 150 KOLHATKAR, A. G. et al. Cubic silica-coated and amine-functionalized FeCo nanoparticles with high saturation magnetization. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 7, p. 1092-1097, 2013.
- 151 SORESCU, M. From magnetite to cobalt ferrite. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 3, 119-123, 2001.
- 152 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. R15-R42, 2002.
- 153 NGUYEN, H. L. et al. Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 26, p. 6414-6424, 2006.
- 154 MANDAL, M. et al. Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 187-194, 2005.
- 155 BAN, Z. H. et al. The synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 43, p. 4660-4662, 2005.
- 156 GARCIA-TORRES, J. et al. Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 6, p. 2189-2199, 2010.
- 157 REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission electron microscopy: physics of image formation**. 5th ed. New York: Springer, 2008.
- 158 HAN, S. W. Adsorption characteristics of anthraquinone-2-carboxylic acid on gold. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 50, p. 11987-11995, 2000.
- 159 WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- 160 WILSON, D.; LANGELL, M. A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles as a function of temperature. **Applied Surface Science**, 2014. In press.
- 161 SNEHALATHA, M. Azure A chloride: computational and spectroscopic study. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 2, p. 176-182, 2009.
- 162 DING, Y. et al. Adsorption characteristics of thionine on gold nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2292-2298, 2006.
- 163 PRIYA, C.; SIVASANKARI, G.; NARAYANAN S. S. Electrochemical behavior of azure a/gold nanoclusters modified and its application as non-enzymatic hydrogen peroxide sensor. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 97, p. 90-96, 2012.
- 164 TAJALLI, H. et al. The photophysical properties of nile red and nile blue in ordered anisotropic media. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 1, p. 15-24, 2008.

- 165 SMITH, C. A. et al. Excited-state proton transfers in 9-aminoacridine carboxamide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 21, p. 8927-8935, 1995.
- 166 NAZEERUDDIN, M. K. et al. Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 13/14, p. 1460-1467, 2005.
- 167 SUN, O. Y. et al. Viable alternative to N719 for dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 7, p. 2039-2045, 2010.
- 168 TOMA, S. H. et al. Controlled stabilization and flocculation of gold nanoparticles by means of 2-pyrazin-2-ylethanethiol and pentacyanidoferrate(II) complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 21, p. 3356-3364, 2007.
- 169 WANG, L. et al. Iron oxide-gold core-shell nanoparticles and thin film assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 18, p. 1821-1832, 2005.
- 170 OLIVEIRA, H. P. M.; GEHLEN, M. H. Time resolved fluorescence anisotropy of basic dyes bound to poly(methacrylic acid) in solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 5, p. 738-743, 2003.
- 171 BERTOLOTTI, S. G.; PREVITALI, C. M. The excited states quenching of phenothiazine dyes by p-benzoquinones in polar solvents. **Dyes and Pigments**, v. 41, n. 1/2, p. 55-61, 1999.
- 172 CHO, S. J. et al. Characterization and magnetic properties of core/shell structured FeO/Au nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 6804-6806.