

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 07/11/2018.

JULIANE RESGES ORIVES

**Síntese e caracterização de vidros fosfatos  
contendo nanopartículas magnéticas de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoPt}$  e  
 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  protegidas por uma camada de  $\text{SiO}_2$ .**

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

Orientador: Marcelo Nalin

Araraquara  
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

O69s Orives, Juliane Resges  
Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoPt}$  e  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  protegidas por uma camada de  $\text{SiO}_2$  / Juliane Resges Orives.  
– Araraquara : [s.n.], 2018  
179 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Marcelo Nalin

1. Vidro. 2. Magnetismo. 3. Nanopartículas. 4. Fosfatos. 5. Materiais - Propriedades magnéticas. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoPt e Fe<sub>3</sub>-xO<sub>4</sub> protegidas por uma camada de SiO<sub>2</sub>"

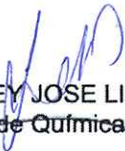
**AUTORA: JULIANE RESGES ORIVES**

**ORIENTADOR: MARCELO NALIN**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO NALIN  
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO  
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO  
Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru



Prof. Dr. HELLMUT ECKERT  
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - USP - São Carlos



Prof. Dr. CLEBER RENATO MENDONÇA  
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos

Araraquara, 07 de junho de 2018

## DADOS CURRICULARES

### 1. Dados pessoais

**Nome:** Juliane Resges Orives

**Data de Nascimento:** 23/03/1990

**Filiação:** Marcos A. M.Orives e Evelise Resges Orives

**Nome em citações bibliográficas:** Orives, J. R.

**e-mail:** juliane\_resges@hotmail.com

### 2. Formação acadêmica.

**2008 - 2011:** Licenciatura em Química. Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina.

**2009 - 2013:** Bacharelado em Química. Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina.

**2011 - 2013:** Mestrado em Química. Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina.

**2014 - 2018:** Doutorando em Química. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP, Araraquara.

**2017 (01-04-17 até 30-09-17):** Doutorado Sanduíche. Université de Strasbourg, Strasbourg, França.

### 3. Formação complementar

**2016:** Escrita Científica: Produção de Artigos de Alto Impacto. (Carga horária: 4h) Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

**2016:** Introdução dos métodos de análise térmica - Netzch. (Carga horária:17h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

**2015:** Bolsista Didática junto ao Departamento de Química Inorgânica, atuando nas disciplinas de Química Geral experimental e Química Inorgânica experimental. Carga horária: 8 h semanais, durante 1 ano.

**2015:** Introdução a Modelagem 3D. (Carga horária: 15h). Universidade de Araraquara, UNIARA, Brasil.

**2015:** Advanced School on Glasses and Glass-Ceramics. (Carga horária: 60h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

**2014:** Escola de Inverno "Óptica Moderna e Fotônica". (Carga horária: 60h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

**2012:** Treinamento de Configurações, instalações e validação do Titulador Potenciométrico. (Carga horária: 12h). Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil.

**2012:** Treinamento de Configurações, instalações e validação do Rancimat 873. (Carga horária: 12h). Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil

#### 4. Artigos publicados em periódicos

9 - **ORIVES, J. R.**; VIALI, W. R.; SANTAGNELI, S. H.; AFONSO, C. R. M.; CARVALHO, M. H.; OLIVEIRA, A. J. A.; NALIN, M., Phosphate glasses via coacervation route containing CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: structural, optical and magnetic characterization. *Dalton transactions*. 47, p. 5771-5779, **2018**.

8 - FARES, H.; CASTRO, T.; **ORIVES, J. R.**; FRANCO, D. F.; NALIN, M. White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses. *RSC Advances*, v. 7, p. 44356-44365, **2017**.

7 - ANGILELLI, K. G.; **ORIVES, J. R.**; SILVA, H. C.; COPPO, R. L.; MOREIRA, I.; BORSATO, D., Multicomponent diffusion during the osmotic dehydration process in melon pieces: influence of the film coefficient. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 38, p. 329-337, **2015**.

6 - **ORIVES, J. R.**; GALVAN, D.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; ANGILELLI, K., BORSATO, D., Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 398-404, **2014**.

5 - **ORIVES, J. R.**; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; COPPO, R. L.; BORSATO, D., Experimental Design Applied for Cost and Efficiency of Antioxidants in Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 91, p. 1805-1811, **2014**.

4 - BORSATO, D.; GALVAN, D.; PEREIRA, J. L.; **ORIVES, J. R.**; ANGILELLI, K.; COPPO, R. L., Kinetic and Thermodynamic Parameters of Biodiesel Oxidation with Synthetic Antioxidants: Simplex Centroid Mixture Design. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, p. 1984-1992, **2014**.

3 - GALVAN, D.; **ORIVES, J. R.**; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D., Study of oxidation kinetics of B100 biodiesel from soybean and pig fat: activation energy determination. *Química Nova*, v. 37, p. 244-248, 2014.

2 - GALVAN, D.; **ORIVES, J. R.**; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D., Determination of the Kinetics and Thermodynamics Parameters of Biodiesel Oxidation Reaction Obtained From an Optimized Mixture of Vegetable Oil and Animal Fat. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 6866-6871, **2013**.

1 - BORSATO, D.; PACCOLA, P. P.; PINA, M. V. R.; **ORIVES, J. R.**; SPACINO, K. R.; ANDRADE, C. Modelagem e simulação da difusão multicomponente durante a desidratação osmótica em pedaços de melão. *Alimentos e Nutrição (UNESP. Marília)*, v. 22, p. 379-389, **2011**.

#### 05- Apresentações de Trabalho oral

**2017: ORIVES, J. R.**; VIALI, W. R.; NALIN, M., Synthesis of CoPt nanoparticles and incorporation in Phosphates Glasses via coacervation route. (Apresentação de Trabalho- Simpósio EMRS Strasbourg).

**2017: ORIVES, J. R.** Antimony and Phosphate based Glasses containing magnetic nanoparticles. (Seminário – ICPMS Université de Strasbourg).

**2011: ORIVES, J. R.** Profissões: A Presença da Química nas Diversas Áreas. (Palestra).

## **6. Participação em eventos**

**1.** European Materials Research Society. Synthesis of CoPt nanoparticles and incorporation in Phosphates Glasses via coacervation route. (Simpósio).

**2.** 39º Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química. Phosphates Glasses via coacervation route containing cadmium ferrite magnetic nanoparticles. 2016. (Congresso).

**3.** Writing effective abstracts. 2016. (Mini Curso).

**4.** XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7º Brazilian Meeting on Rare Earths. NaPO<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub> glasses containing Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. 2016. (Congresso).

**5.** XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7º Brazilian Meeting on Rare Earths. Characterization of SbPO<sub>4</sub> -ZnO-PbO glass system containing CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles. 2016. (Congresso).

**6.** 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SbPO<sub>4</sub> glass containing Cobalt-Platinum magnetic nanoparticles. 2015. (Congresso).

**7.** Workshop: Ano Internacional da Luz 2015. (Outra).

**8.** 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação. Estudo da difusão multicomponente em pedaços de melão: obtenção de alimento funcional pela inserção de frutooligossacarídeos (FOS). 2013. (Encontro).

**9.** 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Determinação do coeficiente de película na modelagem da desidratação osmótica em pedaços de melão. 2013. (Congresso).

**10.** 35º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Obtenção de alimento funcional pela inserção de frutooligossacarídeos (FOS) em melão por desidratação osmótica. 2012. (Congresso).

**11.** Curso 5 - Microscopia (TEM, SEM e AFM). Jornada: Contribuições Históricas da Química À Caracterização e Uso De Nanopartículas na Sociedade Moderna. 2011. (Outra).

**12.** III Jornada de Humanidades do Colégio de Aplicação. Exclusão e Juventude (Profissões: A Presença da Química nas Diversas Áreas. 2011. (Oficina).

**13.** Mini Curso: Atividades Experimentais para o Ensino Médio. (XXVII Semana da Química IV Jornada de Pós - Graduação e Química). 2011. (Encontro).

**14.** IV Encontro de bolsistas do programa de apoio a ações afirmativas para inclusão social. Recuperação de Resíduos Orgânicos. 2010. (Encontro).

**15.** V Encontro de bolsistas do programa de apoio a ações afirmativas para inclusão social. 2010. (Encontro).

**16.** XXVI Semana da Química e III Jornada de Pós-Graduação da Uel. 2010. (Encontro).

**17.** 1º Congresso paranaense de educação em química (CPEQUI). 2009. (Congresso).

**18.** CURSO DE EXTENSÃO-Materiais Híbridos à base de sílica e o método sol gel se síntese. 2009. (Outra).

**19.** XXV Semana da Química e II Jornada de Pós-Graduação da Uel. 2009. (Encontro).

## **7- Organização evento**

- XVIII ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - VXIII EAIC. **2009.**

## **8- Avaliação de trabalhos**

- 1º Fase do XXVII Congresso de Iniciação Científica Da Unesp - Avaliadora dos trabalhos na área de exatas. **2015.**

## **9- Supervisão e co-orientação concluída**

**2016-2017** - Ricardo Santos Baltieri. Nova metodologia de síntese de vidros e vitrocerâmicas com propriedades luminescentes. (Supervisão Científica). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.



*Dedico este trabalho aos meus pais, Marcos e Evelise, a minha irmã Karina e aos meus avós Jair e Cacilda, como agradecimento por toda paciência, amor e confiança.*

## **Agradecimentos**

Ao meu querido orientador Prof. Marcelo Nalin, pela sua dedicação quanto a minha formação, por sempre estar disponível para discutir o trabalho, por sempre estar me incentivando e acreditar no meu trabalho. Pelo excelente exemplo de pessoa, orientador e líder. E pela sua valiosa amizade.

Ao Wesley R. Viali, pela amizade. Obrigada pela supervisão do trabalho, por estar disponível e participar de todo o processo de desenvolvimento e discussão desse trabalho. Sua colaboração foi essencial, muito obrigada.

Ao Douglas Faza Franco, meu amigo e professor para todas as horas, obrigada por compartilhar seu conhecimento, por todas as conversas e apoio.

A Silvia H. Santagnelli, pela amizade e pelas inúmeras conversas sobre o trabalho e sobre a vida. E obrigada pelas medidas de RMN.

Aos professores Conrado Afonso, Adilson Oliveira, Yara Gobato e Cleber Mendonça, e a Pós Doc Vanessa Gordo por estarem sempre disponíveis para realizar medidas necessárias ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Benoit Pichon, por ter me recebido tão bem na Universidade de Estrasburgo, por ter dedicado seu tempo ao meu trabalho e por tornar minha estadia tão fácil.

Ao professor Jean Yves Bigot (in memoriam), que dedicou seu tempo para me ensinar sobre seus estudos. Fico muito feliz em poder ter passado um tempo aprendendo com alguém tão importante e gentil que acreditou no meu trabalho.

Aos professores Damien Mertz e Sylvie Begin, e a todos os técnicos que tive contato no ICPMS, principalmente Celine e Didier, por todo o aprendizado que tive com vocês durante o tempo que passei em Estrasburgo.

Aos amigos Mathias Dolci, Kevin Sartori, Francys Pertou e Paula Duenas, primeiramente pela amizade, segundo por terem compartilhado seu conhecimento e me ajudado durante o trabalho, mas principalmente por terem tornado meus dias em Estrasburgo tão inesquecíveis.

Aos amigos Connor, Quentin, Maria e Andra pela amizade e por todos os momentos de café e cerveja em Estrasburgo.

Ao grupo LAVIE e a todos que passaram por ele e que de alguma forma compartilharam algum momento de trabalho ou descontração comigo.

Ao Prof. Sidney J. L. Riberio, pelas discussões e parcerias nos trabalhos desenvolvidos e por me receber tão bem no LAMF.

Aos professores Amadeu Bego, Cleyston Pereira e Vania Nogueira pela oportunidade de atuar como bolsista didática durante o doutorado, foi uma experiência muito proveitosa e agradável.

Aos Professores Marco Cebin, Marian Davolos e Younes Messaddeq pelas aulas incríveis de inorgânica.

Aos amigos, Laís Galvão, Laís Roncalho, Camila Pereira, Samira Stain, Maíra Rezende, Daniela Morgado, Eduardo Souza, Danilo Manzani, Mariana Castro, Hssen Fares e Andréia Monteiro pelos momentos juntos, dentro e fora do laboratório, pela amizade e confiança depositada e por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos Gustavo Monteiro e Roberta Rocha pela verdadeira amizade construída, e por terem tornado Araraquara um lugar mais fácil de viver.

As minhas queridas amigas, Tâmara, Valéria e Molíria, pela grande amizade, cumplicidade, confiança e aprendizado. Nunca vou me esquecer que estiveram do meu lado em um dos momentos mais difíceis que passei longe de casa. Obrigada de coração por tudo.

Ao pessoal do grupo de Materiais Fotônicos, que de forma direta ou indireta, também fizeram parte da conclusão deste trabalho, pelos momentos de descontração nos laboratórios e churrascos, e pela convivência.

Ao meu noivo Fabrício, pelo amor verdadeiro, companheirismo e compreensão. Por reflexo da convivência, me ajudando a me tornar uma pessoa melhor a cada dia. Obrigada também pelas medidas de raio X.

Aos meus pais, por toda paciência e amor dedicados a mim e a minha irmã. Muito obrigado por estarem nos apoiando a cada passo. Aos meus avós, que sempre estão presentes nas minhas conquistas e na minha vida.

A toda a minha família, principalmente minha irmã Karina, minha Tia Denise e meus primos Isadora, Marjorie e Desireé, Ulisses, Rafael, Igor (in memorian), que partiu tão cedo deixando uma saudade enorme e um vazio na nossa família, por estarem do meu lado vibrando a cada conquista, amo vocês. Obrigada por estarem sempre comigo.

Aos amigos da UEI que continuam muito presentes, principalmente a Hágata, Jaqueline e Karime vocês são aquelas que sei que estarão sempre ao meu lado, obrigada minhas amigas.

Aos técnicos do Instituto de Química, que de forma direta ou indiretamente foram de fundamental importância para a conclusão desta tese, principalmente ao César, Rafael Romano, Serginho e Marina Magnani.

Aos funcionários da biblioteca, da secretária de pós-graduação, ao pessoal da portaria e ao pessoal da limpeza, pelo ótimo e correto serviço prestado.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida, a CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche (PDSE) e ao CERTEV FAPESP pelo apoio financeiro.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

GEORGE BERNARD SHAW

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

ISAAC NEWTON

## RESUMO

O trabalho apresenta a obtenção de vidros fosfatos contendo nanopartículas de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoPt}$  e  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , com diâmetros médios de 3,9, 16,1 e 20 nm, respectivamente, as quais foram recobertas por uma camada de sílica com a finalidade de protegê-las durante a fusão dos precursores vítreos. As nanopartículas de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  foram sintetizadas pelo método de coprecipitação enquanto as nanopartículas de  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  foram obtidas por decomposição térmica, ambas apresentaram comportamento superparamagnético à 300 K. As nanopartículas de  $\text{CoPt}$  foram sintetizadas por redução dos precursores metálicos em solvente orgânico em alta temperatura, e após tratamento térmico a 900 °C apresentaram comportamento ferromagnético à 300 K. As nanopartículas foram primeiramente incorporadas no coacervato de polifosfato de cálcio, o qual foi o precursor dos vidros fosfatos, e em seguida o material foi transformado em vidro pelo método de fusão seguido de choque térmico. Foram preparadas amostras de vidro fosfato com 1, 4 e 8 % em massa de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  e vidros com 0,5, 1 e 2 % de  $\text{CoPt-SiO}_2$ , fundidos por 15 min a 1000 °C. Também foram preparadas três amostras contendo 8% em massa de nanopartículas monodispersas de  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ , as quais foram fundidas por 15, 45 e 75 min a 1050 °C. Em todos os casos a incorporação das nanopartículas se mostrou viável, e foram observadas nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão que as nanopartículas foram incorporadas satisfatoriamente. A amostra contendo  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  fundida por 15 min manteve o tamanho e forma das nanopartículas com formato estrelado incorporadas. Foram realizados estudos das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e magnéticas destes novos materiais utilizando as técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear, Microscopia Eletrônica de Varredura, Calorimetria Diferencial Exploratória, Espectroscopia na região UV-Vis-Infravermelho e magnetometria usando SQUID. Foram obtidos vidros transparentes, não higroscópicos e com boa qualidade óptica. Os sistemas contendo  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  e  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  apresentaram um grande aumento da estabilidade térmica, sendo o parâmetro  $T_x\text{-}T_g$  superior a 200 °C, o que é importante para produção de fibras e dispositivos ópticos. Os vidros fosfatos contendo  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CoPt-SiO}_2$  e  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  apresentaram comportamentos paramagnéticos, próximo ao ferromagnético e próximo ao

superparamagnético, respectivamente, mostrando que é possível incorporar propriedades magnéticas ao vidro diamagnético. Os vidros obtidos são potenciais materiais para aplicações em magneto-óptica. O método de incorporação de nanopartículas utilizado é inédito e abre caminho para incorporação de novos nanomateriais magnéticos aos vidros e também para materiais com outras propriedades além das magnéticas.

**Palavras-chaves:** Vidros magnéticos, coacervato, caroço@casca.

## ABSTRACT

The work presents the obtaining of phosphate glasses containing nanoparticles of  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoPt}$  and  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , with average diameters of 3.9, 16.1 and 20 nm, respectively, which were covered by a layer of silica in order to protect them during the melting of vitreous precursors. The nanoparticles of  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  were synthesized by the coprecipitation method, while the nanoparticles of  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  were obtained by thermal decomposition, both presented superparamagnetic behavior at 300 K.  $\text{CoPt}$  nanoparticles were synthesized by reduction of the metal precursors in organic solvent at high temperature, and after heat treatment at 900 °C the particles presented a ferromagnetic behavior at 300 K. The nanoparticles were first incorporated into the calcium polyphosphate coacervate, which was the precursor of the phosphate glasses, and then the material was transformed into glass by melt-quenching method. Samples of phosphate glass with 1, 4 and 8 % in mass of  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  and glasses with 0.5, 1 and 2 % of  $\text{CoPt-SiO}_2$ , melted for 15 min at 1000 °C, were prepared. Also, three samples containing 8 % in mass of monodisperse nanoparticles of  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  were prepared, and were melted by 15, 45 and 75 min at 1050 °C. In all cases the incorporation of the nanoparticles was shown to be feasible, and it was observed in the transmission electron microscopy images that the nanoparticles were satisfactorily incorporated. The sample containing  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  melted by 15 min kept the size and stellate shape of the nanoparticles incorporated. The structural, thermal, optical and magnetic properties of these new materials were studied using X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy, Exploratory Differential Calorimetry, UV-Vis-Infrared Spectroscopy and magnetometry using SQUID. Transparent, non-hygroscopic glasses with good optical quality were obtained. Systems containing  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  and  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  showed a large increase in thermal stability, the  $T_x\text{-}T_g$  parameter was greater than 200 °C, which is important for the production of fibers and optical devices. The phosphate glasses containing  $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CoPt-SiO}_2$  and  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$  presented paramagnetic behavior, close to the ferromagnetic and close to the superparamagnetic behavior, respectively, showing that it is possible to incorporate magnetic properties to the diamagnetic glass. Glasses obtained are potential materials for magneto-optical applications. The nanoparticle incorporation method



used is unprecedented and opens the way for the incorporation of new magnetic nanomaterials in glasses and also materials with properties other than magnetic properties.

**Key-words:** Magnetic glasses, coacervate, core@shell.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação estrutural da sílica a) estrutura cristalina; b) estrutura não-cristalina de um vidro. ....	27
<b>Figura 2.</b> Imagens de escaneamento anular de campo escuro com resolução atômica (ADF-STEM): a) de um cristal de sílica 2D; b) de um vidro de sílica 2D. Transformada de Fourier das imagens de STEM para: c) cristal de sílica e d) vidro de sílica. (Os pontos dentro da região dourada são da sílica e os pontos imediatamente fora desta região são do grafeno. ....	28
<b>Figura 3.</b> Gráfico de Volume versus temperatura para formação de um vidro ou um cristal. ....	29
<b>Figura 4.</b> Representação dos sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato: a) $Q^0$ , b) $Q^1$ , c) $Q^2$ e d) $Q^3$ . ....	31
<b>Figura 5.</b> Representação da cadeia polimérica do polifosfato de sódio $(NaPO_3)_n$ . ....	32
<b>Figura 6.</b> Imagem da obtenção do coacervato. ....	33
<b>Figura 7.</b> Imagens de: a) MEV de um vidro de composição $25SiO_2-50CaO-15P_2O_5-10Fe_2O_3-xZnO$ tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h e b) MET de um vidro de composição $44.7B_2O_3-33.3CaO-17.1Fe_2O_3-4.9Na_2O$ tratado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. ....	36
<b>Figura 8.</b> Imagens de MET para a) $67,5P_2O_5-30ZnO-1Er_2O_3-1,5Fe_3O_4$ e b) $67P_2O_5-30ZnO-1Er_2O_3-2Fe_3O_4$ . ....	37
<b>Figura 9.</b> a) Exemplos de estruturas com dimensões de nanômetros a milímetros b) representação do modelo atômico para uma nanopartícula de ouro com 2,2 nm. ....	38
<b>Figura 10.</b> Porcentagem (%) de átomos na superfície com o aumento do número de camadas na nanopartícula. ....	39
<b>Figura 11.</b> a) evolução das estruturas da molécula de lítio até a formação de bandas de energia b) representação das estruturas eletrônicas de um bulk, uma nanopartícula e uma molécula arbitrária. ....	40
<b>Figura 12.</b> Comportamento dos momentos magnéticos para a) materiais diamagnéticos, b) materiais paramagnéticos. ....	42
<b>Figura 13.</b> Regiões de domínios magnéticos a) separados por paredes de domínios e b) mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos. ....	43

<b>Figura 14.</b> a) Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético b) Representação dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.....	44
<b>Figura 15.</b> Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro.....	46
<b>Figura 16.</b> a) Representação esquemática variação da energia da barreira e uma nanopartícula em função da direção de magnetização, b) Curva MxH de um material superparamagnético.....	47
<b>Figura 17.</b> Representação esquemática a) de uma estrutura do tipo espinel b) da diferença entre uma estrutura espinel normal e inversa. ....	49
<b>Figura 18.</b> Representação da estrutura da magnetita e hematita (bolinhas pretas $Fe^{2+}$ , bolinhas verdes $Fe^{3+}$ e bolinhas vermelhas $O^{2-}$ ). ....	50
<b>Figura 19.</b> Representação esquemática das estruturas cristalinas das ligas a) $Co_3Pt$ e $CoPt_3$ com estrutura $L1_2$ (cfc) e b) $CoPt$ com estrutura $L1_0$ (tfc). ....	51
<b>Figura 20.</b> Concentração do precursor em função do tempo de reação ( $C_s$ é a solubilidade do sólido).....	52
<b>Figura 21.</b> Mecanismos das reações de hidrólise e condensação a) catálise ácida, b) catálise básica e c) Reação de obtenção de sílica utilizando TEOS como precursor.....	58
<b>Figura 22.</b> Esquema de obtenção de nanopartículas de $Fe_3O_4$ recobertas com sílica mesoporosa utilizando CTAB.....	59
<b>Figura 23.</b> Esquema de obtenção de nanopartículas de $Fe_3O_4$ recobertas com sílica estrelada utilizando CTATOS.....	59
<b>Figura 24.</b> Mecanismo da síntese utilizando CTATOS e CTAB. ....	60
<b>Figura 25.</b> Aparato experimental utilizado na obtenção de nanopartículas de $CdFe_2O_4$ .....	63
<b>Figura 26.</b> Representação das nanopartículas de $CdFe_2O_4$ durante a etapa de adição da camada de sílica.....	64
<b>Figura 27.</b> Esquema da obtenção de nanopartículas de $CoPt$ .....	65
<b>Figura 28.</b> Representação das nanopartículas de $CoPt$ durante a etapa de adição da camada de sílica. ....	66
<b>Figura 29.</b> Esquema de obtenção das nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ . ....	68
<b>Figura 30.</b> Etapas do recobrimento das nanopartículas de $Fe_3O_4$ com casca de sílica e estruturas químicas dos reagentes utilizados.....	69

<b>Figura 31.</b> Representação da obtenção das FeO@SiNPs (O círculo azul em volta das nanopartículas representa a oxidação da superfície ( $Fe_{3-x}O_4$ )).....	70
<b>Figura 32.</b> Esquema de preparação do gel coacervato de cálcio.....	71
<b>Figura 33.</b> Esquema da preparação dos VFs contendo nanopartículas recobertas com sílica.....	73
<b>Figura 34.</b> Representação a) do movimento de precessão dos spins na presença de um campo magnético externo b) da polarização da magnetização após a aplicação de um pulso. ....	78
<b>Figura 35.</b> Representação dos diâmetros medidos por DLS e MET. ....	81
<b>Figura 36.</b> Representação estrutural e os respectivos padrões de difração para a) material amorfo b) material cristalino. ....	85
<b>Figura 37.</b> Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman. ....	88
<b>Figura 38.</b> Curva de DSC para um vidro fosfato. ....	89
<b>Figura 39.</b> Princípio da medida de M-lines para um material vítreo. ....	90
<b>Figura 40.</b> DRX das nanopartículas de $CdFe_2O_4$ e CdFSiNPs. ....	93
<b>Figura 41.</b> Microscopia eletrônica de transmissão: a) das nanopartículas de $CdFe_2O_4$ b) das CdFSiNPs após tratamento térmico de 600 °C. ....	94
<b>Figura 42.</b> Espectros de Infravermelho das CdFSiNPs e das nanopartículas de $SiO_2$ . ....	95
<b>Figura 43.</b> Curva de M x H para as CdFSiNPs em 300 K. ....	96
<b>Figura 44.</b> Foto dos VFs contendo 0, 1, 4 e 8 % de CdFSiNPs. ....	97
<b>Figura 45.</b> Imagem de TEM para amostra PG-4%CdFNPs. ....	98
<b>Figura 46.</b> Imagens de MET para amostra PG-8%CdFNPs em duas regiões diferentes a) e b). ....	99
<b>Figura 47.</b> Difratogramas de Raios X dos VFs contendo CdFSiNPs.....	99
<b>Figura 48.</b> Espectros de $^{31}P$ RMN obtidos para VF e amostras contendo 1 e 4 % de CdSiNPs. (Curvas experimentais e curvas ajustadas). ....	100
<b>Figura 49.</b> a) Espectros Raman obtidos para os VFs contendo CdFSiNPs e b) Deconvolução das bandas na região entre 1200 e 850 $cm^{-1}$ . ....	102
<b>Figura 50.</b> Curvas de DSC dos vidros VFs contendo CdFSiNPs. ....	103
<b>Figura 51.</b> Valores de estabilidade térmica ( $T_x$ - $T_g$ ) para as amostras vítreas. ..	104
<b>Figura 52.</b> a) Espectros de absorvância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para as amostras vítreas contendo CdFSiNPs (Os espectros foram deslocados	

verticalmente) e b) Espectros de transmitância obtidos para as amostras vítreas contendo CdFSiNPs.....	106
<b>Figura 53.</b> Gráfico de $(ah\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton.....	107
<b>Figura 54.</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra VF-8%CdFSiNPs em a) T=300K e b) T=5k.....	108
<b>Figura 55.</b> Curvas de magnetização ZFC-FC medidas em H = 100 Oe para a amostra VF-8%CdFSiNPs.....	109
<b>Figura 56.</b> DRX das nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs tratadas térmicamente em diferentes temperaturas. ....	111
<b>Figura 57.</b> Curvas de M x H (em 300 K) para as nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPS tratadas termicamente em diferentes temperaturas por 2 h. ....	112
<b>Figura 58.</b> Imagens de MET para as amostras a) CoPt-25°C, b) CoPtSiNPs-25°C, c) CoPtSiNPs-500°C, d) CoPtSiNPs-700°C e e) CoPtSiNPs-1100°C. Os insertos mostram a distribuição de tamanhos encontradas para as nanopartículas. ....	114
<b>Figura 59.</b> Imagens de MET e histograma de distribuição de tamanho para a amostra CoPtSiNPs-900°C. ....	115
<b>Figura 60.</b> Foto dos VFs contendo Co <sup>2+</sup> , CoPtSi25 e CoPtSi900.....	116
<b>Figura 61.</b> Imagens de MET e MET-AR para o vidro VF-2%CoPtSi900 em diferentes regiões. ....	117
<b>Figura 62.</b> Difractogramas de Raios X das amostras contendo 0,5, 1 e 2% de CoPtSi900.....	118
<b>Figura 63.</b> Espectros Raman obtidos para os VFs contendo Co <sup>2+</sup> , CoPtSi25 e CoPtSi900.....	118
<b>Figura 64.</b> Curvas de DSC obtidos para os VFs contendo Co <sup>2+</sup> , CoPtSi25 e CoPtSi900.....	119
<b>Figura 65.</b> Espectros de absorbância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para os VFs contendo Co <sup>2+</sup> , CoPtSi25 e CoPtSi900. (Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.) ....	121
<b>Figura 66.</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra VF-2%CoPtSi900 em 300 K.....	122
<b>Figura 67.</b> Caracterização do estearato de ferro III sintetizado a) espectro de infravermelho b) Curva de TGA.....	124
<b>Figura 68.</b> Espectros de infravermelho das nanopartículas sintetizadas após 3, 6, 9 e 12 lavagens.....	126

<b>Figura 69.</b> Espectro de infravermelho das nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ com 20 nm, com zoom entre 800 e 425 $cm^{-1}$ , após 12 lavagens (o inserto mostra os espectros da maghemita e magnetita adaptados de Baaziz et al. [81]).	128
<b>Figura 70.</b> Medida de difração de raios X: a) difratograma obtido para as nanopartículas sintetizadas e b) refinamento de Rietveld (a linha sólida vermelha e os círculos pretos correspondem ao fit obtido e ao dado experimental, respectivamente).	129
<b>Figura 71.</b> a) Imagem de MET, b) e c) imagens de MET-AR e d) padrão de difração eletrônico das nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ .	131
<b>Figura 72.</b> Histograma de distribuição de tamanhos determinado por MET e distribuição do diâmetro hidrodinâmico em volume para as nanopartículas em clorofórmio.	132
<b>Figura 73.</b> Nanopartícula estrelada com núcleo de $Fe_{3-x}O_4$ e casca de $SiO_2$ .	134
<b>Figura 74.</b> Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanho médio total para as sínteses com razão AHMPD/TEOS de a) 0,027 b) 0,054 e c) 0,108.	135
<b>Figura 75.</b> a) Espectro na região do IV após extração do surfactante b) Zoom da região entre 2970 e 2790 $cm^{-1}$ .	137
<b>Figura 76.</b> Imagem de MET após tratamento térmico a 350°C.	138
<b>Figura 77.</b> Medida de difração de raios X das nanopartículas de sílica e $FeO@SiNPs$ , $Fe_{3-x}O_4@SiO_2$ sem tratamento térmico e $Fe_{3-x}O_4$ .	139
<b>Figura 78.</b> Curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras $Fe_{3-x}O_4@SiO_2$ , $FeO@SiNPs$ e $Fe_{3-x}O_4@SiO_2$ -1000 °C em a) 300 k, b) 5 K, c) zoom da região entre -6 e 6 KOe e d) curvas ZFC e FC.	141
<b>Figura 79.</b> Foto dos VFs contendo 8% de $FeO@SiNPs$ fundidos por 15, 45 e 75 min.	142
<b>Figura 80.</b> Imagens de MET para o vidro VF1- $FeO@SiNPs(15)$ para diferentes regiões da amostra a), b) c) e d).	143
<b>Figura 81.</b> Imagens de MET para amostra VF2- $FeO@SiNPs(15)$ para diferentes regiões da amostra a), b) c) e d).	144
<b>Figura 82.</b> Histogramas apresentando a distribuição de tamanho para os vidros a) VF1- $FeO@SiNPs(15)$ e b) VF2- $FeO@SiNPs(15)$ .	145
<b>Figura 83.</b> a) Padrão de difração eletrônico do vidro a)VF1- $FeO@SiNPs(15)$ e b) Imagem de MET-AR de uma $FeO@SiNP$ da Figura 80 a).	145

<b>Figura 84.</b> Imagens de MET e histograma de distribuição de tamanhos para as amostras: a) VF-FeO@SiNPs(45) e b) VF-FeO@SiNPs(75) .....	147
<b>Figura 85.</b> MEV-AR para a amostra VF1-FeO@SiNPs(15) com magnificações de a) 5.000x ; b) Zoom da região em destaque da imagem a) e c) 20.000x.....	148
<b>Figura 86.</b> Difratomogramas de Raios X das amostras VF, VF1- FeO@SiNPs(15), VF2- FeO@SiNPs(15) e das FeO@SiNPs.....	149
<b>Figura 87.</b> a) Espectros Raman obtidos para os VFs contendo 8% de FeO@SiNPs em diferentes tempos de fusão, b) Zoom da região entre 1200 e 950 $\text{cm}^{-1}$ e c) Deconvolução da região entre 1350 e 1050 $\text{cm}^{-1}$ .....	150
<b>Figura 88.</b> Curvas de DSC dos vidros VFs contendo 8% de FeO@SiNPs em diferentes tempos de fusão. ....	151
<b>Figura 89.</b> a) Espectros de absorbância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para as amostras vítreas contendo 8% de FeO@SiNPs. (Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.) .....	153
<b>Figura 90.</b> Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras VF e VF1-FeO@SiNPs(15) em a) T=300K e b) T=5k .....	154

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Condições experimentais utilizadas na síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia <i>raspberry</i> . .....	71
<b>Tabela 2.</b> Legendas e composições das amostras de VFs contendo CdFSiNPs. 72	
<b>Tabela 3.</b> Legendas e composições das amostras de VFs contendo $\text{Co}^{2+}$ , CoPtSi25 e CoPtSi900. ....	73
<b>Tabela 4.</b> Legendas e composições das amostras de VFs contendo $\text{FeO}@\text{SiNPs}$ . .....	74
<b>Tabela 5.</b> Resultados da deconvolução (Deslocamento químico, $\delta_{\text{iso}} \pm 0.5$ ppm, áreas fracionais, $\pm 2\%$ , e largura) dos espectros de RMN obtidos para os vidros fosfato. ....	101
<b>Tabela 6.</b> Temperaturas características de $T_g$ , $T_x$ e $T_p$ obtidas para os VFs contendo CdFSiNPs. ....	104
<b>Tabela 7.</b> Índices de Refração obtidos para as amostras do sistema VF (utilizando o comprimento de onda de 632,8 nm). ....	105
<b>Tabela 8.</b> Valores de band gap óptico para os VFs. ....	107
<b>Tabela 9.</b> Temperaturas características de $T_g$ , $T_x$ e $T_p$ obtidas para os os VFs contendo $\text{Co}^{2+}$ , CoPtSi25 e CoPtSi900. ....	120
<b>Tabela 10.</b> Atribuições das bandas de infravermelho do estearato de ferro III. ...	124
<b>Tabela 11.</b> Planos cristalinos da $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e distâncias interplanares da literatura (JCPDS 19-0629) e experimental. ....	132
<b>Tabela 12.</b> Planos cristalinos de uma $\text{FeO}@\text{SiNP}$ dentro do vidro VF1 (Figura 80 a), e distâncias interplanares da literatura (JCPDS 19-0629 e JCPDS 39-1346) e experimental. ....	146
<b>Tabela 13.</b> Temperaturas características de $T_g$ , $T_x$ e $T_p$ obtidas para os VFs contendo $\text{FeO}@\text{SiNPs}$ . ....	152



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
1.1. VIDROS .....	26
1.2. VIDROS FOSFATO .....	30
1.3. COACERVATOS COMO PRECURSORES DE VIDROS FOSFATOS.....	32
1.4. VIDROS CONTENDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	34
1.5. NANOPARTÍCULAS .....	38
1.6. MAGNETISMO E NANOMAGNETISMO .....	41
1.6.1. <i>Conceitos gerais de magnetismo</i> .....	41
1.6.2. <i>Nanomagnetismo</i> .....	45
1.7. FERRITAS E LIGAS NANOMAGNÉTICAS .....	48
1.7.1. <i>Ferritas do tipo espinel</i> .....	48
1.7.2. <i>Nanopartículas de CoPt</i> .....	50
1.8. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS E TIPOS DE SÍNTESES.....	52
1.9. NANOPARTÍCULAS RECOBERTAS COM SÍLICA .....	56
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>61</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	63
3.1.1. <i>Síntese das nanopartículas de ferrita de cádmio (CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</i> .....	63
3.1.2. <i>Síntese das nanopartículas de CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (CdFSiNPs)</i> .....	64
3.1.3. <i>Nanopartículas Magnéticas de CoPt</i> .....	64
3.1.4. <i>Nanopartículas Magnéticas de CoPt-SiO<sub>2</sub> (CoPtSiNPS)</i> .....	65
3.1.5. <i>Síntese das Nanopartículas Magnéticas de óxido de ferro (Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)</i> ...	66
3.1.5.1. <i>Síntese do estearato de ferro III</i> .....	67
3.1.5.2. <i>Síntese das nanopartículas de oxido de ferro Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub></i> .....	67
3.1.6. <i>Síntese das nanopartículas de Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> formato estrelado (nomeadas de FeO@SiNPs)</i> .....	68
3.1.7. <i>Síntese das nanopartículas de Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> no formato raspberry.</i> ..	70
3.1.8. <i>Síntese dos Coacervatos</i> .....	71
3.1.9. <i>Síntese dos vidros fosfatos a partir dos coacervatos (VFs)</i> .....	72
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS .....	75

3.2.1. <i>Caracterização das nanopartículas</i> .....	75
3.2.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas	75
3.2.1.2. Difração de Raios X (DRX) das nanopartículas .....	75
3.2.1.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV) das nanopartículas.....	76
3.2.1.4. Ressonância Magnética nuclear (RMN): Relaxometria .....	77
3.2.1.5. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) das nanopartículas .....	80
3.2.1.6. Medida do Potencial Zeta (PZ) das nanopartículas .....	81
3.2.1.7. Medidas magnéticas das nanopartículas .....	81
3.2.1.8. Análise termogravimétrica .....	82
3.2.1.9. Fluorescência de Raios X (FRX).....	83
3.2.2. <i>Caracterização dos vidros</i> .....	84
3.2.2.1. MET dos vidros.....	84
3.2.2.2. Difração de raios X (DRX) dos VFs .....	84
3.2.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho dos VFs .....	85
3.2.2.4. MAS RMN (do inglês: Magic Angle Spinning) .....	86
3.2.2.5. Espectroscopia de espalhamento Raman.....	87
3.2.2.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	89
3.2.2.7. Espectroscopia M-Lines.....	90
3.2.2.8. Espectroscopia na região de UV-Visível dos VFs .....	91
3.2.2.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	91
3.2.2.1. Medidas magnéticas dos VFs.....	92
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>93</b>
4.1. VIDROS CONTENDO CdFSiNPs .....	93
4.1.1. <i>Caracterização das nanopartículas de CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CdFSiNPs</i> .....	93
4.1.2. <i>Caracterização dos VFs contendo CdFSiNPs</i> .....	97
4.1.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo CdFSiNPs.....	99
4.1.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo CdFSiNPs .....	103
4.1.2.3. Medidas ópticas dos VFs contendo CdFSiNPs.....	105
4.1.2.4. Medidas magnéticas do VF contendo 8% de CdFSiNPs .....	108
4.2. VIDROS CONTENDO CoPtSiNPs .....	109
4.2.1. <i>Caracterização das nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs</i> .....	109
4.2.2. <i>Caracterização dos vidros contendo CoPtSiNPs</i> .....	115

4.2.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo $\text{Co}^{2+}$ , CoPtSi25 e CoPtSi900. ....	117
4.2.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo $\text{Co}^{2+}$ , CoPtSi25 e CoPtSi900. ....	119
4.2.2.3. UV-Vis dos VFs os VFs contendo $\text{Co}^{2+}$ , CoPtSi25 e CoPtSi900. ....	120
4.2.2.4. Medida magnética do VF-CoPtSi900.....	121
4.3. VIDROS CONTENDO $\text{FeO@SiNPs}$ .....	123
4.3.1. <i>Caracterização precursor e das nanopartículas de <math>\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math> e <math>\text{FeO@SiO}_2</math></i> .....	123
4.3.1.1. Caracterização do estearato de ferro III.....	123
4.3.1.2. Caracterização das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .....	125
4.3.1.3. Caracterização das $\text{FeO@SiNPs}$ .....	133
4.3.2. <i>Caracterização dos vidros contendo <math>\text{FeO@SiNPs}</math></i> .....	141
4.3.2.1 Caracterização estrutural dos VFs contendo $\text{FeO@SiNPs}$ . ....	148
4.3.2.2. Análise térmica dos VFs contendo $\text{FeO@SiNPs}$ .....	151
4.3.2.3. Espectroscopia na região do UV-Vis .....	152
4.3.2.4. Medidas magnéticas do VF1- $\text{FeO@SiNPs}$ .....	153
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>156</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>158</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>176</b>
1. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_4$ COM MORFOLOGIA RASPBERRY.....	176
2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	179

# 1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1. Vidros

Os vidros têm uma história única e um papel importante no desenvolvimento de novos materiais que mudaram e vem mudando a sociedade e atualmente estão amplamente presentes em aplicações de uso doméstico e de alta tecnologia.<sup>[1-3]</sup>

Devido as composições químicas flexíveis os materiais vítreos são muito versáteis, atualmente existem aproximadamente 400.000 composições registradas no banco de dados SciGlass, dentre essas composições encontram-se vidros de óxidos tradicionais, vidros calcogênitos, fluoretos, brometos, oxifluoretos, oxinitretos, metálicos e híbridos entre outros.<sup>[3-5]</sup>

O desenvolvimento de novas composições vítreas com propriedades especiais é fundamental para atender aos principais desafios atuais em aplicações como armazenamento de energia, sistemas avançados de comunicação e dispositivos magneto-ópticos.<sup>[1,6]</sup>

A definição de vidro é um assunto que até os dias atuais gera controvérsias, muitas definições científicas podem ser encontradas na literatura e a maioria delas descrevem os vidros como sendo sólidos.<sup>[3]</sup>

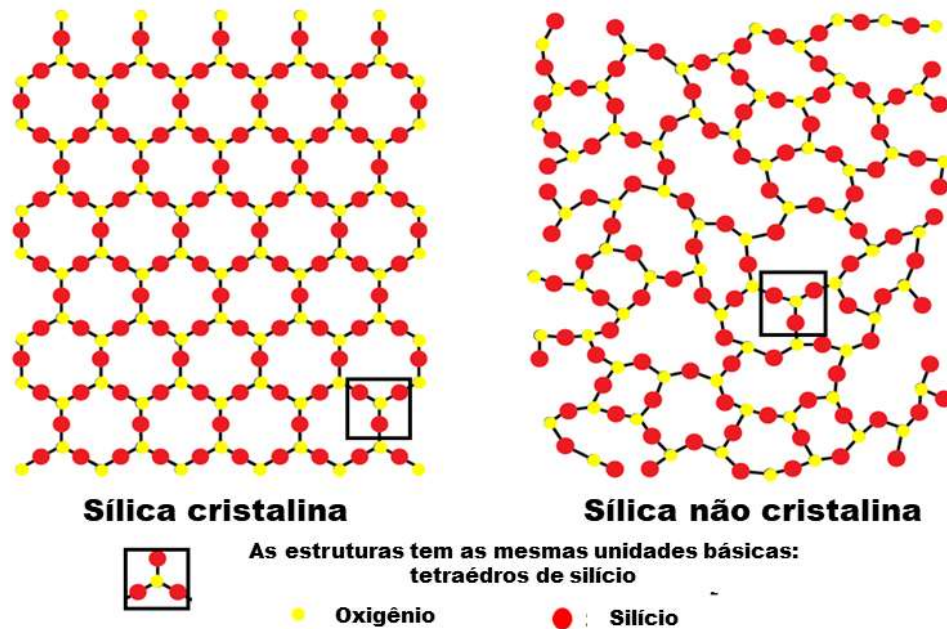
Um sólido é por definição um estado da matéria condensada, onde a estrutura atômica é termodinamicamente estável e as forças químicas são fortes o suficiente para manter essa estrutura coesa, enquanto um cristal é definido como um material sólido com arranjo atômico bem ordenado em uma rede periódica.<sup>[3]</sup>

O trabalho pioneiro de Zachariasen<sup>[7]</sup>, apresentou um estudo sobre vidros óxidos e suas estruturas, ele percebeu que as energias do estado cristalino e não cristalino não deveriam ser muito diferentes o que o levou a supor que ambas as estruturas eram constituídas pelas mesmas unidades básicas, mas com orientações espaciais diferentes (tetraedros de silício, no caso de compostos de sílica).

Segundo Zachariasen<sup>[7]</sup>, as unidades básicas estariam organizadas periodicamente em um cristal, e para um vidro de mesma composição as unidades básicas estariam dispostas de forma não periódica em uma rede tridimensional de longo e médio alcance, mas apresentando ainda alguma ordem local (Figura 1). Desta forma o fator determinante na diferenciação estrutural entre um cristal e um vidro seria

a ausência de periodicidade e simetria a longo alcance de uma rede tridimensional vítrea.<sup>[7]</sup>

**Figura 1.** Representação estrutural da sílica a) estrutura cristalina; b) estrutura não-cristalina de um vidro.

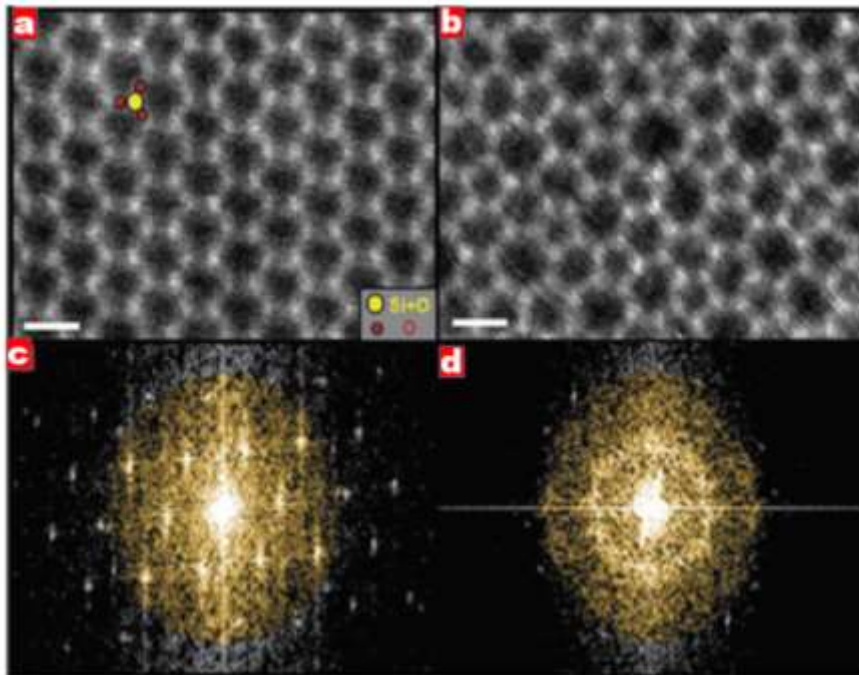


Fonte: Adaptada de Zachariasen.<sup>[7]</sup>

Em 2012 pesquisadores obtiveram imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e no modo STEM (do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy),<sup>[8]</sup> com resolução suficientemente alta para resolver espaçamentos atômicos em sistemas desordenados afim de determinar a estrutura de um material vítreo e comparar com modelos proposto por Zachariasen (Figura 2). Desta maneira utilizaram uma monocamada 2D de sílica vítrea e sílica cristalina, sob um substrato de grafeno, e é impressionante a forte correspondência entre as imagens obtidas por eles e o modelo proposto por Zachariasen em 1932.

Nas Figura 2 a) e b) pode-se observar como os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  se repetem ordenadamente no cristal, e que os mesmos tetraedros estão presentes na estrutura vítrea, mas agora de forma desordenada. A Figura 2 c) mostra os padrões de difração para a sílica cristalina, aqui o feixe incidente difrata mantendo a periodicidade do cristal, enquanto que para o vidro devido a desorganização da estrutura atômica o feixe incidente é difratado aleatoriamente produzindo anéis difusos (Figura 2 d)).

**Figura 2.** Imagens de escaneamento anular de campo escuro com resolução atômica (ADF-STEM): a) de um cristal de sílica 2D; b) de um vidro de sílica 2 D. Transformada de Fourier das imagens de STEM para: c) cristal de sílica e d) vidro de sílica. (Os pontos dentro da região dourada são da sílica e os pontos imediatamente fora desta região são do grafeno).



Fonte: Adaptada de Huang et al.<sup>[8]</sup>

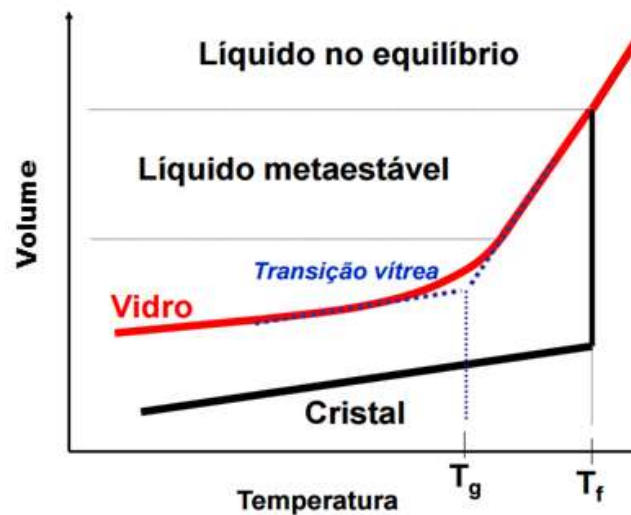
O trabalho de Gupta<sup>[9]</sup> destaca que um sólido não cristalino pode ser um sólido amorfo ou um vidro. Do ponto de vista termodinâmico, um sólido não-cristalino é classificado como amorfo quando possui uma estrutura que difere do seu líquido original e não apresenta transição vítrea ( $T_g$ ). Já os vidros apresentam ordem de curto e longo alcance muito semelhantes aos seus respectivos líquidos metaestáveis ou super-resfriados, além de apresentar  $T_g$ .<sup>[3]</sup>

Para entender o fenômeno de transição vítrea, é interessante observar um dos mais conhecidos diagramas de vidros o gráfico de volume-temperatura (Figura 3). Este gráfico é muito utilizado para explicar a obtenção de vidros produzidos através do método de fusão resfriamento (melt-quenching), consistindo na fusão da mistura dos reagentes de partida, seguida de rápido resfriamento (choque térmico) até a solidificação.<sup>[10–12]</sup>

A partir do gráfico observa-se que existem duas possibilidades para um líquido termodinamicamente estável (acima do ponto de fusão  $T_f$ ). Ao ser resfriado abaixo de  $T_f$  com uma taxa de resfriamento pequena, o fundido atravessa uma região de

equilíbrio metaestável o qual pode ceder frente a pequenas perturbações podendo cristalizar-se imediatamente. Durante o processo de cristalização, faz-se necessário um determinado intervalo de tempo para que ocorra reorganização adequada das moléculas, ocorre uma redução brusca de volume e um sólido cristalino é obtido.<sup>[11-13]</sup>

**Figura 3.** Gráfico de Volume versus temperatura para formação de um vidro ou um cristal.



Fonte: Adaptada de Debenedetti e Stillinger.<sup>[11]</sup>

A região de líquido metaestável existe entre  $T_f$  e  $T_g$ . Se o fundido atravessar a região de equilíbrio metaestável sob resfriamento rápido, não haverá tempo suficiente para que os átomos se reorganizem e as unidades irão perder a mobilidade tornando a estrutura do sólido não cristalino formado semelhante à de um líquido, nessas condições obtém-se um vidro.<sup>[11-13]</sup> Os vidros existem abaixo da  $T_g$ , que é definida pelo ponto de intersecção entre região metaestável e a região de vidro (linha pontilhada em azul na Figura 3).

Tendo em vista que nem todos os vidros são feitos por fusão em altas temperaturas, como por exemplo os vidros produzidos por sol-gel em baixa temperatura, uma definição utilizada é a definição de Varshneya<sup>[14]</sup>:

“Vidro é um sólido não-cristalino que continuamente se converte em um líquido sob aquecimento”.

Segundo Zanoto e Mauro<sup>[3]</sup>, os vidros são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado de líquido metaestável a qualquer temperatura diferente de zero.

Zanoto e Gupta<sup>[15]</sup>, demonstraram em seu trabalho que uma janela de vidro com composição sílica-cal-soda e  $T_g$  de aproximadamente 550 °C relaxa em direção ao líquido metaestável em escalas de tempo geológicas em temperatura ambiente, já alguns vidros orgânicos com  $T_g$  entre 20 e 50 °C relaxam em apenas algumas horas. Além disso o líquido metaestável para tempos infinitamente longos, mesmo em temperaturas baixas, tende a cristalizar via a nucleação e crescimento.

Desta forma os vidros apresentam propriedades mais parecidas com um líquido metaestável do que com um sólido pois fluem e deformam-se sob influência da gravidade, apesar de numa escala de tempo humana apresentarem dureza e fraturarem como sólidos.<sup>[3]</sup>

Sendo assim Zanoto e Mauro, propuseram em 2017 uma definição moderna para vidros:

“Vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino e em desequilíbrio que exibe uma transição vítrea. Sua estrutura é similar ao seu líquido superresfriado equivalente (LSR) e relaxa espontaneamente até o estado de LSR. Seu destino final é a cristalização”.

## 1.2. Vidros fosfato

Os vidros fosfato são de alta importância tecnológica e sua utilização só é superada pelos vidros silicatos e boratos.<sup>[16]</sup> Dependendo da composição química, os vidros fosfatos exibem diferentes aplicações. Por exemplo, eles podem ser aplicados como vidros biocompatíveis, como hospedeiros de resíduos nucleares, em aplicações no campo da fotônica como hospedeiros de íon terras raras para vidros laser, amplificadores ópticos, fibras e lentes ópticas, entre outros.<sup>[17–19]</sup>

Sendo assim, constituem uma classe especial de vidros e possuem propriedades interessantes como alta transparência no UV-Vis, alto coeficiente de expansão térmica, baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e baixo ponto de fusão ( $T_f$ ) quando comparados aos vidros silicatos.<sup>[19,20]</sup>

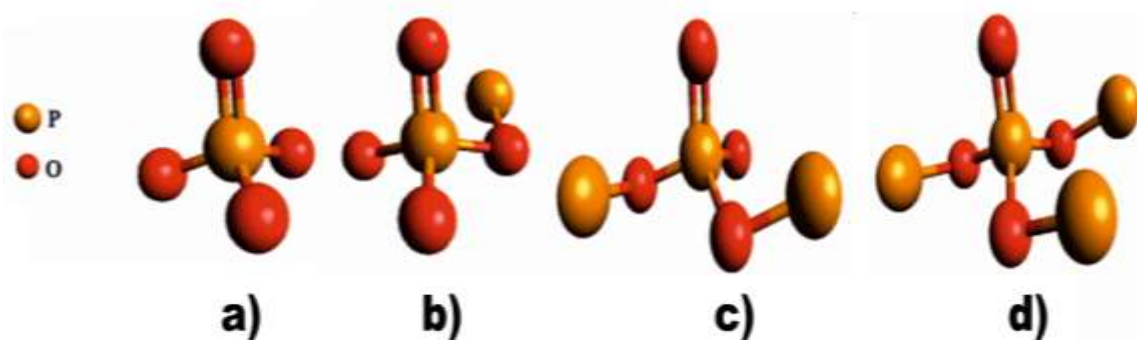
Estes materiais podem ser sintetizados com uma variedade de composições, e de uma forma geral os vidros fosfato apresentam uma baixa durabilidade química, pois são bastante higroscópicos, mas é conhecido que o uso de estruturas completamente polimerizadas permitem a obtenção de vidros mais estáveis ao ataque da água em comparação com estruturas parcialmente polimerizadas.<sup>[21,22]</sup>



As unidades básicas formadoras dos fosfatos são os tetraedros ( $\text{PO}_4$ ). Diferentemente do tetraédro de silício ( $\text{SiO}_4$ ), um tetraedro  $\text{PO}_4$  é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo três vértices através de ligação covalente (ponte de oxigênio), formando uma estrutura tridimensional interconectada, a formação de apenas 3 ligações na rede se deve ao fato de existir uma ligação dupla ( $\text{P}=\text{O}$ ) na estrutura.<sup>[19,23–25]</sup>

Em termos de conectividade os tetraedros são classificados utilizando-se a terminologia  $\text{Q}^n$ .<sup>[25]</sup> Onde o número de oxigênios ligados a átomos de fósforo por tetraedro é representado por n, e pode assumir valores de 0, 1, 2 e 3. Por exemplo, se dois oxigênios estão ligados a átomos de fósforo por meio de ligação simples é denominado  $\text{Q}^2$  (Figura 4). Os oxigênios de um grupo  $\text{PO}_4$  que não estão ligados a outro fósforo são definidos como oxigênios terminais ( $\text{O}_t$ ), já os oxigênios com ligação do tipo P-O-P conectando os tetraedros  $\text{PO}_4$  são chamados de oxigênios em ponte ( $\text{O}_b$ ).

**Figura 4.** Representação dos sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato: a)  $\text{Q}^0$ , b)  $\text{Q}^1$ , c)  $\text{Q}^2$  e d)  $\text{Q}^3$ .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

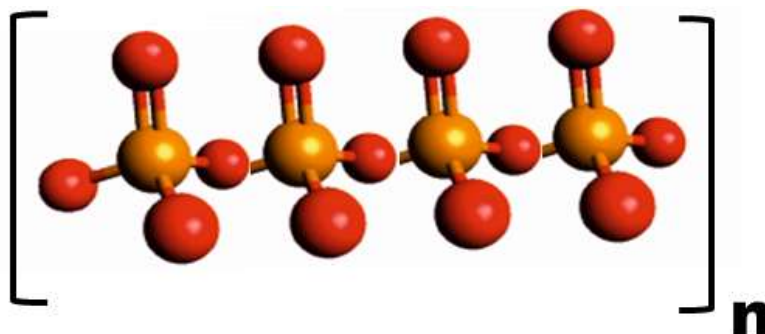
Os fosfatos são classificados em ortofosfatos (apenas íons  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e fosfatos condensados (subdivididos em metafosfatos, ultrafosfatos e polifosfatos lineares, de acordo com o tipo de cadeia).<sup>[22]</sup>

E ainda os polifosfatos lineares são divididos em polifosfatos de cadeia curta ( $n < 10$ ), polifosfatos de cadeia intermediária ( $n =$  entre 10 e 50, chamados de oligofosfatos) e polifosfatos altamente poliméricos ( $n > 50$ ), onde n refere-se ao número

unidades de fósforo que constituem a cadeia. Dentro do grupo dos oligofosfatos destaca-se o polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$  (Figura 5).<sup>[22,26]</sup>

O  $(\text{NaPO}_3)_n$  comercial chamado Sal de Graham é o polifosfato de cadeia longa mais conhecido, e é o único oligofosfato solúvel em água, sendo importante na preparação de vidros via solução.<sup>[27,28]</sup>

**Figura 5.** Representação da cadeia polimérica do polifosfato de sódio  $(\text{NaPO}_3)_n$ .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

### 1.3. Coacervatos como precursores de vidros fosfatos

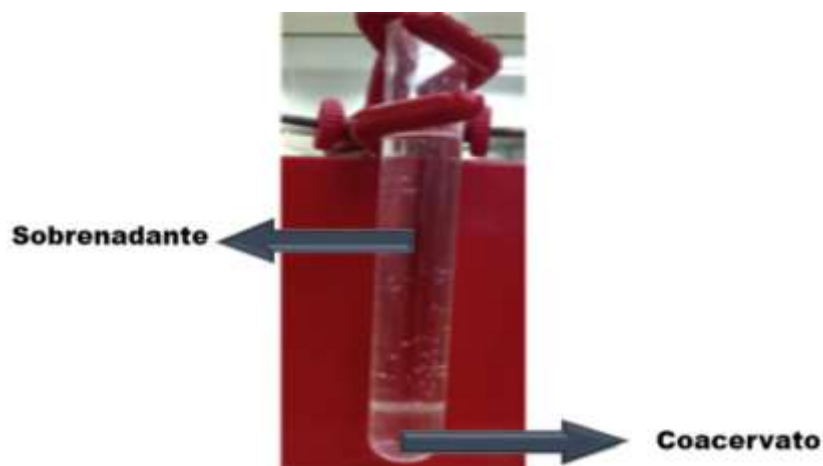
Vidros fosfatos podem ser obtidos utilizando-se como precursores os coacervatos, sendo este método extremamente interessante, pois, o precursor é obtido via rota úmida.<sup>[22,28]</sup>

A palavra *coacervato* é derivada do latim e significa *co* (união) e *acerv* (agregação). Ao fenômeno de formação dos coacervatos dá-se o nome de coacervação, e é um processo bem conhecido que se dá por meio de forças eletrostáticas e de hidratação entre partículas poliméricas.<sup>[22,27]</sup>

Os coacervatos simples são preparados por meio da adição lenta de um eletrólito (como íons divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , por exemplo) e/ou adição de solventes orgânicos, devido à mudança da constante dielétrica e interações de solvatação específicas (como metanol ou etanol), em uma solução concentrada de  $(\text{NaPO}_3)_n$  sob agitação constante.<sup>[28-30]</sup>

Essa interação resulta em um processo de separação de fases, onde a fase mais densa formada por longas cadeias polifosfáticas é chamada de coacervato, enquanto que a fase menos viscosa é a sobrenadante (Figura 6).<sup>[31,32]</sup>

**Figura 6.** Imagem da obtenção do coacervato.



**Fonte:** Adapta de Faza et al.<sup>[33]</sup>

A coacervação é explicada pelas interações eletrostáticas entre os polieletrólitos  $(\text{NaPO}_3)_n$ . Sendo as interações entre os polifosfatos repulsivas, quando adiciona-se cátions a esta solução a intensidade de repulsão diminui induzindo a formação de agregados, ocorrendo portanto a coacervação.<sup>[30]</sup>

Embora sendo possível utilizar diferentes sais como cloretos, iodetos, fluoretos, nitratos e sulfatos,<sup>[29]</sup> Gomez e Vast<sup>[30]</sup> demonstraram que é necessária uma quantidade muito maior de cátions monovalentes, quando comparado aos divalentes, para que ocorra a coacervação. E ainda, entre os cátions divalentes é necessário um menor volume de solução de  $\text{CaCl}_2$ , para induzir a coacervação, desta forma esse sal é geralmente o mais utilizado.

Ainda existe a possibilidade de incorporação de íons terras raras durante o processo de coacervação, como demonstrado por Dias Filho em sua tese onde incorporou íons  $\text{Eu}^{3+}$  aos coacervatos.<sup>[22]</sup>

A partir dos coacervatos é possível obter materiais com característica de vidro em baixa temperatura, mas não é um processo trivial. Dependendo das condições de síntese o coacervato seco sob condições controladas, em dessecador na presença de sílica-gel, pode resultar em um material transparente mas isso não significa que será um vidro, pois segundo as definições de vidro é necessário que o mesmo apresente  $T_g$ .<sup>[33]</sup> Faza et al, por exemplo obtiveram um material transparente a partir de um coacervato obtido pela mistura de polifosfato de sódio e metanol, mas o material não apresentou  $T_g$ .<sup>[33]</sup>

Silva et al., obtiveram materiais contendo  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  transparentes sugerindo sua utilização como filtros de absorção na região do visível com faixa de passagem entre 600 e 500 nm para o coacervato de Ni, e acima de 600 nm para o coacervato de Co.<sup>[34]</sup>

Outra alternativa é liofilizar ou aquecer o coacervato obtido para eliminação de água, e realizar uma posterior fusão seguida de choque térmico para obtenção do vidro.<sup>[30,35,36]</sup> Faza et al, por exemplo, obtiveram em seu trabalho vidros fosfatos por este método, a partir da coacervação de  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$  e íons  $\text{Ni}^{2+}$  em diferentes solventes.<sup>[35]</sup>

Existe também a possibilidade de após o processo de coacervação fazer-se a incorporação de outros tipos de compostos como partículas e nanopartículas, por exemplo, entre as cadeias do polifosfato à temperatura ambiente.

Dias Filho<sup>[22]</sup>, inspirado no interesse de Lipovskii et al.<sup>[37]</sup> em obter vidros à base de fosfato com partículas de CdS com tamanho controlado, propôs uma mudança na metodologia convencional de preparação dos coacervatos de polifosfato de cálcio. Após a preparação dos coacervatos pelo método tradicional ele adicionou CdS em pó e realizou a homogeneização, observando que a incorporação parecia ocorrer por um rearranjo dos coacervatos servindo de matriz hospedeira, mantendo a estrutura base de  $(\text{NaPO}_3)_n$  polimerizada. E a partir dessas observações sugeriu que os coacervatos pudessem ser boas matrizes hospedeiras para outras partículas insolúveis em água.

Desta forma, inspirados pelo trabalho de Dias Filho, o Laboratório de vidros especiais (LAVIE) do qual faço parte, se interessou pela possibilidade de incorporação de nanopartículas aos coacervatos, a fim de obter vidros pelo método de fusão e choque térmico, conferindo a estes materiais as propriedades plasmonicas ou magnéticas dessas nanopartículas, por exemplo.

#### **1.4. Vidros contendo nanopartículas magnéticas**

O estudo de vidros ou vitrocerâmicas contendo nanopartículas magnéticas têm atraído a atenção de vários pesquisadores devido a exigência da tecnologia moderna por novos materiais que sejam bons candidatos para aplicações magneto-ópticas.<sup>38,39</sup>

Devido à alta flexibilidade de composições, os vidros são materiais apropriados para servirem como hospedeiros para nanopartículas com propriedades predeterminadas como, por exemplo, propriedades magnéticas, além disso, são

materiais de fácil obtenção e a partir deles pode-se fabricar guias de onda e fibras com propriedades magnéticas.<sup>[38,39]</sup>

Alguns trabalhos têm demonstrado que além dos vidros reterem a transparência em parte do espectro visível e infravermelho próximo, a presença de nanopartículas tem conferido maiores valores de rotação de Faraday, tornando-os interessantes para aplicações como sensores de fibra óptica, isoladores ópticos, moduladores, entre outros.<sup>[39–43]</sup>

Os principais métodos para obtenção de vidros com nanopartículas são: crescimento da nanopartículas por irradiação laser ou crescimento por tratamento térmico de matrizes, previamente obtidas pelo método de fusão seguida de choque térmico, que contenham os precursores necessários para formação das nanopartículas.<sup>[39,44–48]</sup> Esses tratamentos são geralmente realizados acima da T<sub>g</sub>, pois a mobilidade dos átomos é maior devido à diminuição da viscosidade.<sup>[48]</sup>

Vários trabalhos demonstraram a obtenção de vidros contendo nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por meio de tratamento térmico.<sup>[42–45,49,50]</sup>

Sharma et al.,<sup>[49]</sup> prepararam vidros de composição 25SiO<sub>2</sub>–50CaO–15P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–xZnO e por meio de tratamento térmico a 800 °C por 6 h obtiveram cristalitos nanométricos esféricos de fosfato de cálcio, hematita e magnetita dispersas na matriz vítrea, as partículas tiveram seu tamanho estimado em 50 nm usando imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 7 a)).

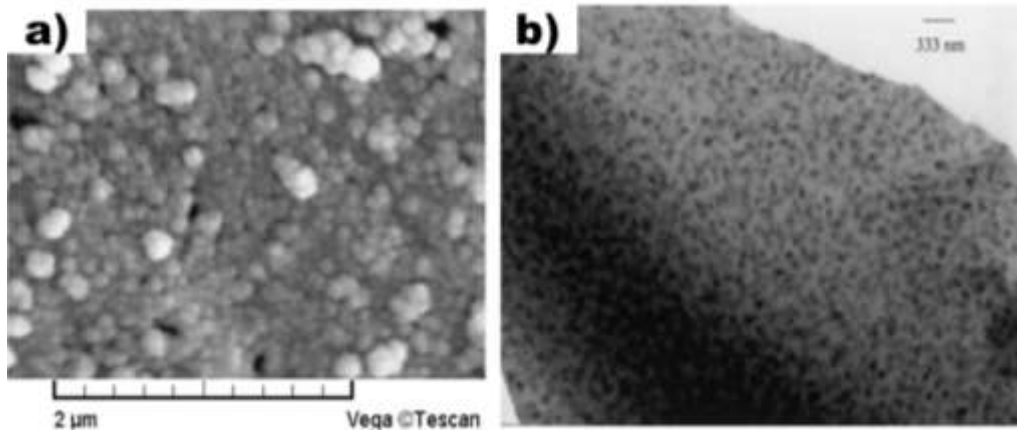
Enquanto Woltz e Russel<sup>[50]</sup>, prepararam vidros com composição 44.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–33.3CaO–17.1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–4.9Na<sub>2</sub>O e trataram térmicamente entre 520 °C e 600 °C para tempos de 5 e 12 h, eles observaram a formação de magnetita com tamanhos médios de cristalito na faixa de 10 a 20 nm, com ampla faixa de distribuição de tamanhos e não observaram crescimento substancial das partículas com aumento de tempo de tratamento (Figura 7 b)), não foram apresentadas medidas magnéticas neste trabalho.

Algumas desvantagens dessas técnicas são obtenção de cristais com fases e composições diferentes das desejadas, falta de controle do tamanho das nanopartículas, pois o tamanho irá depender do tempo e da temperatura de tratamento térmico, e além disso a temperatura que poderá ser utilizada depende da T<sub>g</sub>, que muda a cada composição.<sup>[48–50]</sup>

Outra desvantagem é a falta de homogeneidade ao longo da matriz, desde que o crescimento pode ser favorecido na superfície ou em determinadas regiões da amostra.<sup>[48–50]</sup>

Mas a principal desvantagem vem da limitação das nanopartículas que podem ser obtidas, sendo praticamente resumidas a nanopartículas metálicas como ouro, prata e cobre ou nanopartículas de óxidos metálicos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CoO}$ .<sup>[39,46–50]</sup>

**Figura 7.** Imagens de: a) MEV de um vidro de composição  $25\text{SiO}_2\text{--}50\text{CaO--}15\text{P}_2\text{O}_5\text{--}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}x\text{ZnO}$  tratado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h e b) MET de um vidro de composição  $44.7\text{B}_2\text{O}_3\text{--}33.3\text{CaO--}17.1\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}4.9\text{Na}_2\text{O}$  tratado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h.



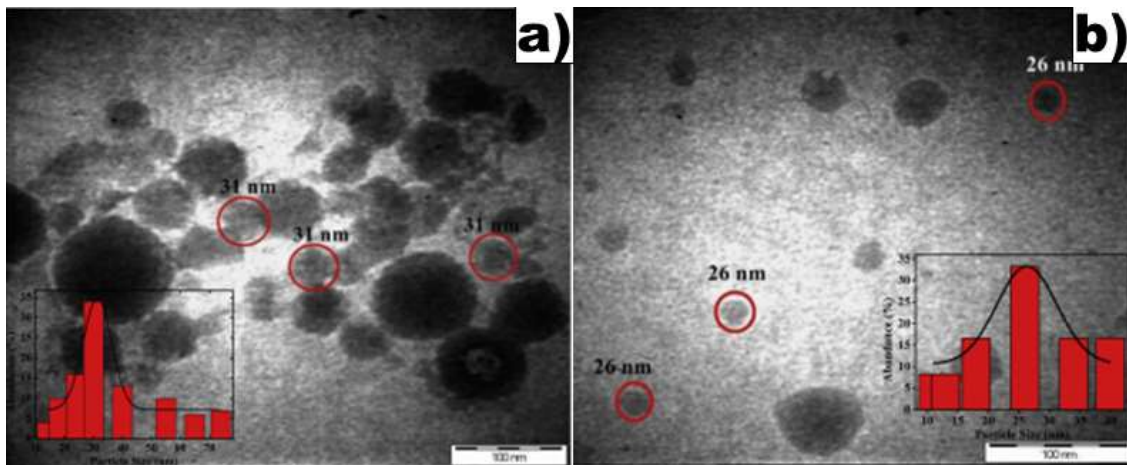
**Fonte:** a) Adapta de Sharma et al e b) Adapta de Woltz e Russel.<sup>[49,50]</sup>

Recentemente, vem sendo reportado na literatura o método de incorporação de nanopartículas via melting-quenching.<sup>[51–55]</sup> Uma das vantagens mais interessantes desse método é a possibilidade de tirar vantagem da ampla gama de métodos de síntese de nanopartículas, que torna possível um alto controle de tamanho e forma e então, incorporar qualquer tipo de nanopartículas, com qualquer tipo de propriedade. Isso abre um grande leque de novas aplicações em materiais ópticos, fotônicos, plasmonicos e magnéticos, que ainda foi pouco explorado.

Alguns trabalhos demonstraram a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro obtidas a partir de areia natural de ferro retirada da região costeira, a areia é então lavada, seca e peneirada e moída para obtenção de partículas com distribuição de tamanhos entre 18 e 70 nm.<sup>[52–55]</sup>

Anigrahawati et al.,<sup>[54]</sup> prepararam vidros de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--ZnO--Er}_2\text{O}_3$  com nanopartículas naturais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fundidos a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h. As imagens de MET mostram que o tamanho médio das nanopartículas para as amostras contendo 1,5 e 2 % em mol de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram 31 e 26 nm (Figura 8 a) e b)).

**Figura 8.** Imagens de MET para a)  $67,5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{ZnO-}1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}1,5\text{Fe}_3\text{O}_4$  e b)  $67\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{ZnO-}1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Fonte:** Adapta de Anigrahawati et al.<sup>[54]</sup>

Farag e Marzouk<sup>[55]</sup>, em seu trabalho publicado em 2017, fizeram a incorporação de nanopartículas de NiO sintetizadas por método sonoquímico, com tamanho médio de 70 nm e incorporaram 0,5% em mol em um vidro de composição  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}27,5\text{ZnO-}12,5\text{Na}_2\text{O}$ , os pós foram fundidos a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 120 min, não foram apresentadas imagens de MEV ou TEM para comprovar a presença das nanopartículas.

Embora alguns estudos tenham demonstrado a possibilidade de obtenção vidros contendo nanopartículas, os resultados ainda estão muito aquém do que pode ser considerado interessante para preparação de dispositivos.

Os materiais magnéticos para produção de dispositivos magneto-ópticos devem idealmente apresentar alta capacidade de resposta magnética, alta estabilidade, estreita distribuição de tamanhos de nanopartículas e ainda estarem distribuídas de maneira homogênea na matriz.<sup>[52–54]</sup> Mas atualmente a dopagem controlada e boa homogeneidade das amostras são ainda grandes desafios. Principalmente, porque o processo de melting-quenching ocorre em altas temperaturas podendo dissolver as nanopartículas durante o processo. Destaca-se assim a relevância de se estudar os aspectos estruturais e ópticos destes materiais.

Por se tratar de um campo muito recente, poucos trabalhos e, conseqüentemente, pouco conhecimento foi gerado com respeito aos vidros contendo nanopartículas magnéticas, bem como o comportamento destas nas matrizes dielétricas.

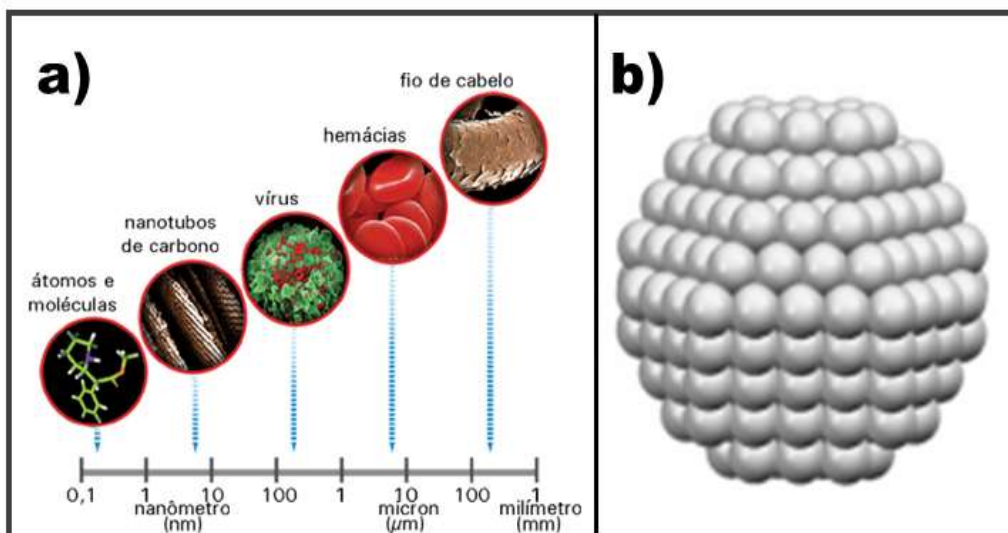
Deve-se ressaltar que vários aspectos fundamentais devem ser considerados e ainda não foram esclarecidos, dentre os quais podemos propor as seguintes questões: Qual tipo de nanopartícula deve ser incorporado aos vidros? Nanopartículas de óxidos, nanopartículas metálicas ou nanopartículas a partir de ligas metálicas? Qual a faixa de tamanho das nanopartículas que pode levar a resultados satisfatórios? Qual a metodologia mais adequada para a incorporação das nanopartículas nos vidros?

Estas são apenas algumas das questões básicas que necessitam ser exploradas para podermos avançar neste campo de pesquisa.

### 1.5. Nanopartículas

Nanomateriais são definidos como materiais que apresentem pelo menos uma de suas dimensões espaciais na escala entre 1 e 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). A Figura 9 a) auxilia a se ter uma idéia da faixa de tamanho nanocristalina, por meio da comparação com outras coisas pequenas, e a Figura 9 b) mostra uma representação de uma nanopartícula de ouro de 2,2 nm.<sup>[56–58]</sup> E nanotecnologia é o termo empregado para descrever a obtenção e utilização de nanomateriais, os quais apresentam sofisticadas aplicações para materiais supostamente já conhecidos conduzindo a novos dispositivos e tecnologias.<sup>[58,59]</sup>

**Figura 9.** a) Exemplos de estruturas com dimensões de nanômetros à milímetros b) representação do modelo atômico para uma nanopartículas de ouro com 2,2 nm.



Fonte: Adapta de Qian et al.<sup>[60]</sup>




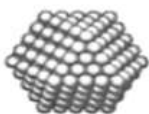
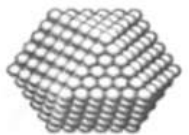
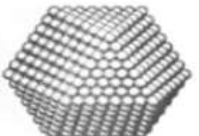


A química e a física de nanomateriais experimentaram um salto de desenvolvimento no século passado, e este avanço foi alcançado principalmente devido ao desenvolvimento de novas estratégias refinadas de métodos de síntese para a fabricação de nanopartículas, e pelo aprimoramento de técnicas de investigação, caracterização e manipulação destes novos materiais.<sup>[56-59]</sup>

O número de átomos na superfície do nanocristal em relação ao número total de átomos comparado a um sólido tridimensional infinito (chamado de sólido estendido ou bulk) é muito alto e, portanto, a contribuição da fração de átomos exposta na superfície das partículas será grande, influenciando as propriedades físico-químicas.<sup>[56-60]</sup>

A Figura 10 ilustra a porcentagem de átomos na superfície com o aumento do número de camadas nas nanopartículas. Por exemplo, um cluster com 13 átomos é formado por 1 átomo no centro e 12 átomos na superfície correspondendo a 92 % do cluster. Os átomos nas camadas ( $At_c$ ) aumentam segundo:  $At_c = 10 \cdot n^2 + 2$ , onde  $n$  é o número da camada.<sup>[57]</sup>

**Figura 10.** Porcentagem (%) de átomos na superfície com o aumento do número de camadas na nanopartícula.

Número de camadas		Número total de átomos	% de átomos na superfície
1 camada		13	92
2 camadas		55	76
3 camadas		147	63
4 camadas		309	52
5 camadas		561	45
7 camadas		1415	35

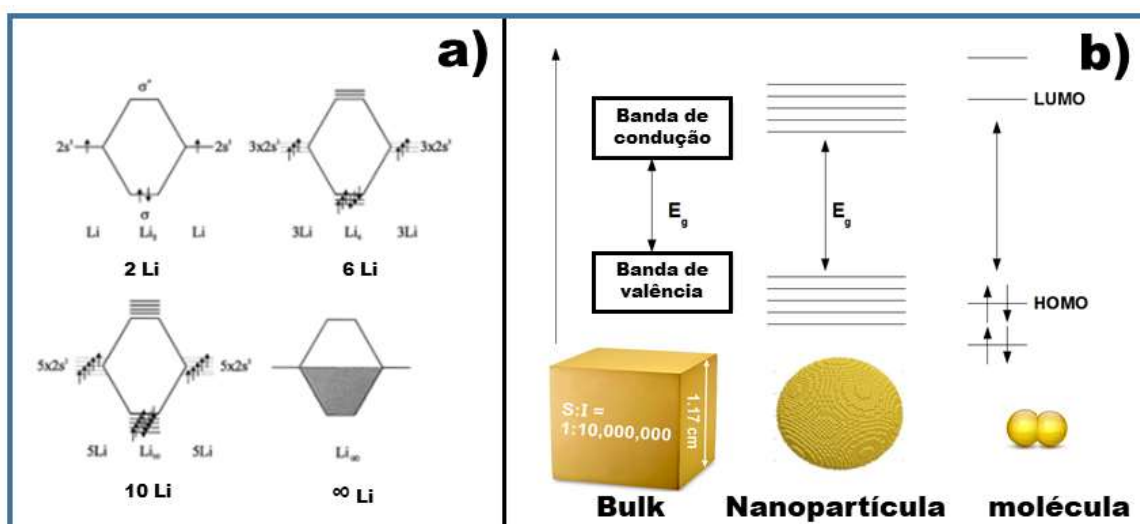
Fonte: Adapta de Klabunde.<sup>[57]</sup>

Assim na camada 7, a partícula consistirá de 923 átomos constituintes da camada 6 somados a 492 átomos da nova camada ( $At_c = 10 \cdot 7^2 + 2 = 492$ ), totalizando 1415 átomos, dos quais 35% se encontram na superfície estabilizando a nanopartícula. Se o sistema continua recebendo energia para que os átomos continuem chegando na superfície, a partícula continua aumentando, até que a % de átomos na superfície seja tão pequena que a energia de superfície se torna desprezível e um bulk é obtido.<sup>[57]</sup>

A estrutura eletrônica das nanopartículas é influenciada diretamente pelo número finito de átomos no material (ou em uma dimensão do material) e os fenômenos observados são chamados de efeitos quânticos dependentes do tamanho.<sup>[57,59]</sup>

Um bulk pode ser entendido simplesmente como a formação de um orbital molecular infinitamente estendido, por exemplo, quando se tem 2 átomos de lítio que combinam-se utilizando seus elétrons  $2s^1$  para formar um orbital molecular (OM) (Figura 11 a)) o orbital ligante (OL) vai ser ocupado por 2 elétrons, se 10 átomos de lítio se combinam os elétrons vão ocupar 5 orbitais moleculares ligantes. Agora se considerarmos 1 mol de átomos Li, eles possuem 1 mol de OM, estes não podem mais ser estritamente separados uns dos outros, em vez disso eles formam uma banda de energia.<sup>[57]</sup>

**Figura 11.** a) evolução das estruturas da molécula de lítio até a formação de bandas de energia b) representação das estruturas eletrônicas de um bulk, uma nanopartícula e uma molécula arbitrária.



Fonte: Adapta de Klabunde.<sup>[57]</sup>

Se o bulk é reduzido para tamanhos nanométricos ele perde a estrutura de bandas e novamente os OM começam a ser separados (Figura 11 b). Para as moléculas os níveis de energia são bem definidos. O espaçamento entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) está, portanto, relacionado com a quantidade de átomos na nanopartícula. Quanto maior a nanopartícula, menor será esse espaçamento.

Desta forma, devido a essas características especiais os nanomateriais apresentam propriedades como: reatividade química mais elevada, menor ponto de fusão devido aos átomos da superfície não estarem tão fortemente ligados, propriedades plasmonicas, diferentes cores dependendo do tamanho da nanopartícula e, além disso, apresentam mudanças significativas nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas.<sup>[56-64]</sup>

## **1.6. Magnetismo e nanomagnetismo**

### **1.6.1. Conceitos gerais de magnetismo**

Antes de compreender as propriedades magnéticas características das nanopartículas é necessário conhecer alguns conceitos e definições de magnetismo, os quais serão apresentados de forma simples e resumida a seguir.

Os momentos magnéticos em sólidos estão associados a elétrons. E a teoria microscópica do magnetismo é baseada na mecânica quântica do momento angular eletrônico, que tem duas fontes distintas: movimento orbital e spin, sendo eles acoplados pela interação spin-órbita.<sup>[65]</sup> O momento magnético mais fundamental é o magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ), para cada elétron em um átomo o momento magnético de spin é de  $\pm \mu_B$ .<sup>[66]</sup>

Os materiais apresentam interações de acoplamento dos momentos magnéticos dos átomos que os constituem, e são dependentes das suas estruturas eletrônicas, produzindo diferentes comportamentos magnéticos.<sup>[66]</sup>

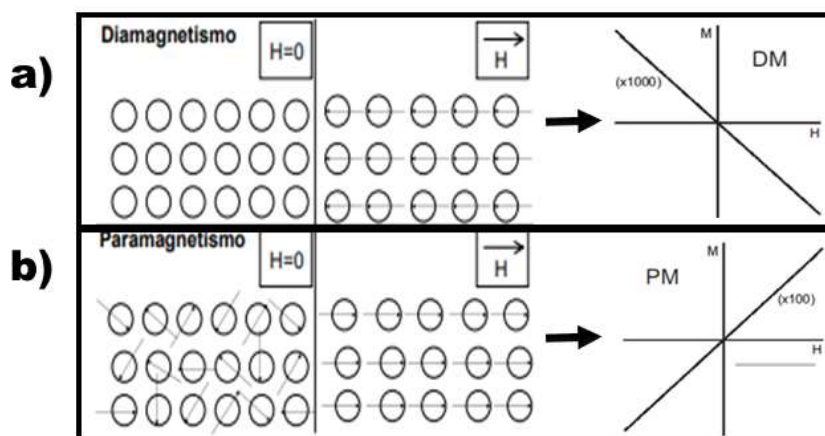
A aplicação de um campo magnético (H) ao material permite alinhar esses momentos magnéticos ao longo do campo e a medida da resposta magnética é dada por sua suscetibilidade magnética. A suscetibilidade magnética por volume ( $\chi$ ) é adimensional e é dada pela Equação 1:

$$\chi = M/H \quad . \text{ (Equação 1)}$$

Duas classes de material podem ser distinguidas em função de seu comportamento na presença de um campo magnético externo. A primeira classe corresponde à estruturas com fracas interações entre os átomos, e é composta de materiais diamagnéticos e paramagnéticos.<sup>[66,67]</sup>

Nos materiais **diamagnéticos** os átomos não apresentam momentos magnéticos se não estiverem na presença de um campo magnético externo. Na presença de um campo positivo, dipolos fracos são induzidos com momentos magnéticos proporcionais e em oposição ao campo (Figura 12 a)). O diamagnetismo é caracterizado por uma pequena suscetibilidade negativa.

**Figura 12.** Comportamento dos momentos magnéticos para a) materiais diamagnéticos, b) materiais paramagnéticos.



**Fonte:** Adapta de Plouffe et al.<sup>[68]</sup>

Já nos materiais **paramagnéticos** os momentos magnéticos são orientados aleatoriamente sem campo magnético externo, e a presença de um campo magnético alinhará os momentos na direção do campo (Figura 12 b)). A suscetibilidade desses materiais é positiva e baixa, com resposta linear e proporcional ao campo aplicado. Dependendo de sua origem tem uma forte dependência com a temperatura. O paramagnetismo se deve a existência de momentos magnéticos que podem ser de origem atômica, molecular ou nuclear.

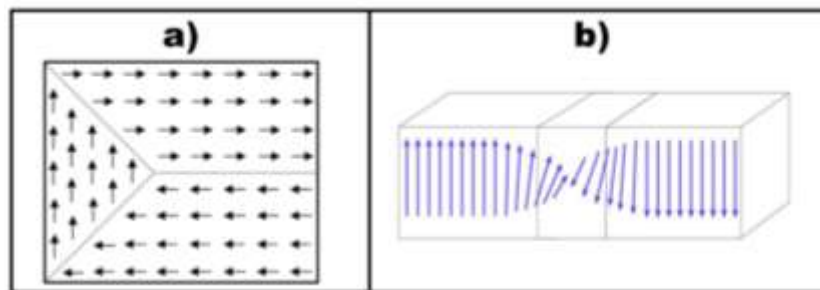
A segunda classe de materiais apresenta interações de troca entre seus momentos magnéticos, surgindo assim uma ordem espontânea sem campo

magnético externo, e podem ser classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos.<sup>[66,67]</sup>

Além da magnetização espontânea outra característica desses materiais é a divisão espontânea em pequenas regiões para minimizar a energia total do sistema, chamada de domínios magnéticos onde os momentos magnéticos são acoplados paralelamente através de uma cooperação mutua (Figura 13 a)).<sup>[66]</sup>

A região de domínio magnético é separada por uma barreira chamada de parede móvel, consistindo em uma região de largura finita (alguns nanômetros), onde a direção dos momentos magnéticos é alinhada gradativamente com o domínio magnético adjacente.<sup>[66]</sup> Na Figura 13 b), é possível observar a representação da mudança gradativa dos momentos magnéticos nas paredes de domínio magnético.

**Figura 13.** Regiões de domínios magnéticos a) separados por paredes de domínios e b) mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos.



**Fonte:** Adapta de Culity.<sup>[66]</sup>

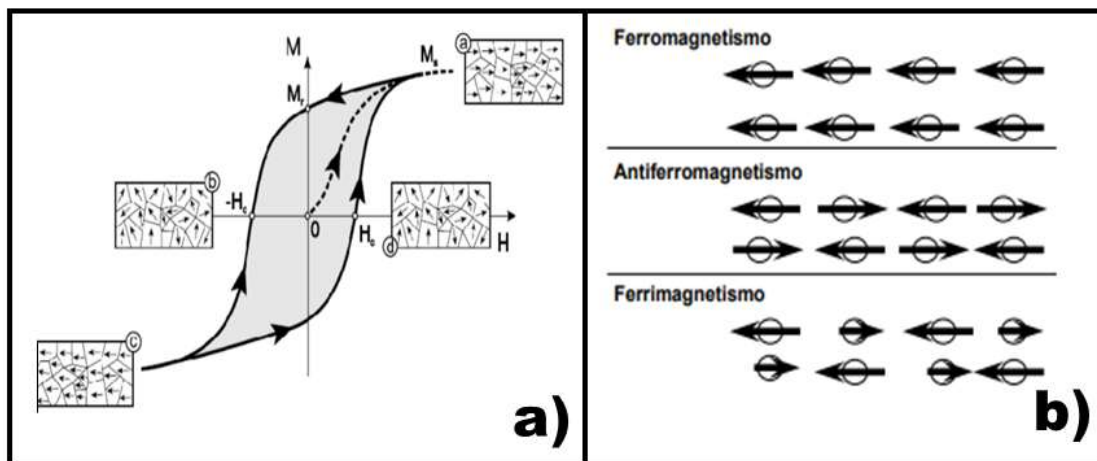
A existência de paredes móveis confere ao sistema uma possibilidade de mudança de tamanho e forma de uma região de domínio magnético em detrimento de outra região, em função do campo magnético aplicado. Os domínios magnéticos com momentos magnéticos alinhados paralelamente ao campo magnético externo aumentam de tamanho enquanto ocorre a diminuição de outros domínios magnéticos que não estão favoravelmente orientados.

Se a intensidade do campo é aumentada, ocorrem alinhamentos gradativos dos domínios até que todos os momentos magnéticos estejam apontando na mesma direção do campo, neste ponto tem-se a magnetização de saturação  $M_s$  (Figura 14 a)). Após atingir saturação, a redução do campo magnético aplicado induzirá o sistema a se comportar diferente do caminho de ida, formando curva uma histerese magnética.

Quando o campo aplicado reduz até zero, as partículas ferromagnéticas podem reter considerável grau de magnetização com momento magnético total mensurável, a qual é chamada de magnetização remanente  $M_R$ , principalmente devido aos acoplamentos magnéticos surgidos durante o processo que levou à saturação do material. O campo necessário para levar a magnetização do sistema a zero (ou seja, desmagnetizar o material em virtude da magnetização remanente) é denominado de campo coercivo  $H_c$ .

O perfil da curva de histerese irá mudar dependendo da composição química, da fase cristalina, e da anisotropia magnética apresentada pelo material. A anisotropia de uma maneira geral está relacionada com a preferência dos dipolos magnéticos se orientarem em uma determinada direção.

**Figura 14.** a) Ciclo de histerese típico de um material ferromagnético b) Representação dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.



Fonte: Adapta de Morjan e Prasalovich.<sup>[69]</sup>

Os materiais **ferromagnéticos** caracterizam-se por apresentarem momentos magnéticos paralelos com uma ordem de longo alcance (Figura 14 b)), na ausência de campo magnético, e possuem seus domínios alinhados de forma aleatória de modo que a magnetização resultante seja a mínima possível. Já na presença de campo os domínios se alinham em uma mesma direção resultando em um grande valor de magnetização. Esses materiais são ferromagnéticos abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), que é a temperatura de transição de fase ferromagnética para paramagnética.

Nos materiais **antiferromagnéticos** o ordenamento dos momentos magnéticos é originado pela interação entre os spins, mas em direções opostas, ou seja, o

alinhamento é antiparalelo e resulta em uma magnetização total igual a zero (Figura 14 b)). A susceptibilidade é aumentada até uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), acima dessa temperatura os ordenamentos dos spins desaparecem completamente e o material é paramagnético. Abaixo de  $T_N$  comportamento da magnetização em função do campo é semelhante à de um material paramagnético, mas as origens deste comportamento são diferentes, pois no caso de materiais antiferromagnéticos o ordenamento magnético é de longo alcance.

Por fim, os materiais **ferrimagnéticos** apresentam uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica,  $T_c$ , mesmo na ausência de um campo magnético, assim como os materiais ferromagnéticos. Nesses materiais os momentos magnéticos apresentam magnetização espontânea em direções opostas como nos materiais antiferromagnéticos, entretanto não são equivalentes, resultando em uma soma não nula das magnetizações

Os materiais ferrimagnéticos, portanto, apresentam, magnetização espontânea permanente menor do que nos ferromagnéticos.

### 1.6.2. Nanomagnetismo

Entre as propriedades diferenciadas mais estudadas apresentadas pelos nanomateriais são o limite crítico de monodomínio e o superparamagnetismo. Essas propriedades são mais relevantes à medida que o tamanho das nanopartículas diminui.<sup>[58,66]</sup>

A formação das paredes de domínio em um bulk é um processo dirigido por um balanço entre a energia magnetoestática (proporcional ao volume dos materiais) e a energia de parede de domínio (proporcional à área de interface entre os domínios), com a redução do tamanho da partícula a formação de paredes de multidomínios magnéticos (MD) se torna energeticamente desfavorável.

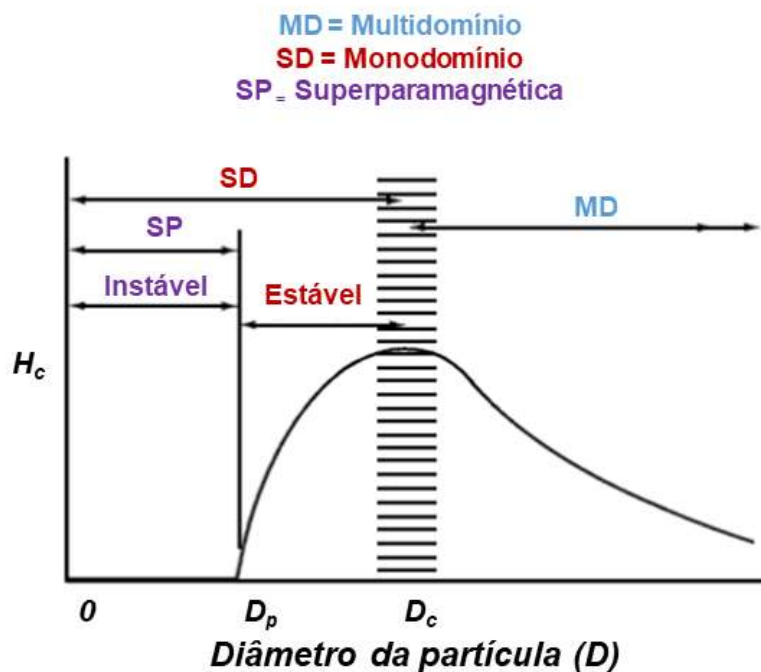
Dessa forma, a melhor configuração torna-se a de um único domínio (single domain- SD) e o limite de monodomínio corresponderá ao valor de diâmetro crítico ( $D_c$ ), tipicamente de dezenas de nanômetros e dependente do tipo de material.

A coercividade do material também é dependente do tamanho, a Figura 15 mostra a curva esquemática da variação da coercividade  $H_c$  em função do diâmetro da partícula ( $D$ ). Para regiões de multidomínios ocorre um aumento da coercividade à medida que  $D$  diminui. O número de domínios magnéticos vai diminuindo com a

diminuição do tamanho da partícula, e os domínios restantes tornam-se fortemente acoplados aumentando a coercividade intrínseca da partícula.

Abaixo do  $D_c$ , a partícula torna-se um monodomínio e a coercividade alcança um máximo. Nessa situação, pode-se utilizar a aproximação macro-spin que assimila cada nanopartícula a um único dipolo. E como os acoplamentos são interpartículas o alinhamento dependerá da rotação da partícula inteira, e não de paredes de domínio que giram gradativamente como nos materiais ferromagnéticos.

**Figura 15.** Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro.



Fonte: Adapta de Cullity.<sup>[66]</sup>

A coercividade da partícula diminui e é nula quando alcança outro diâmetro crítico chamado de diâmetro paramagnético,  $D_p$ .

A energia magnética anisotrópica  $E(\theta)$ , é a energia que tende a manter os momentos magnéticos alinhados em uma determinada direção específica e pode ser expressa de acordo com a Equação 2:

$$E(\theta) = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (\text{Equação 2})$$

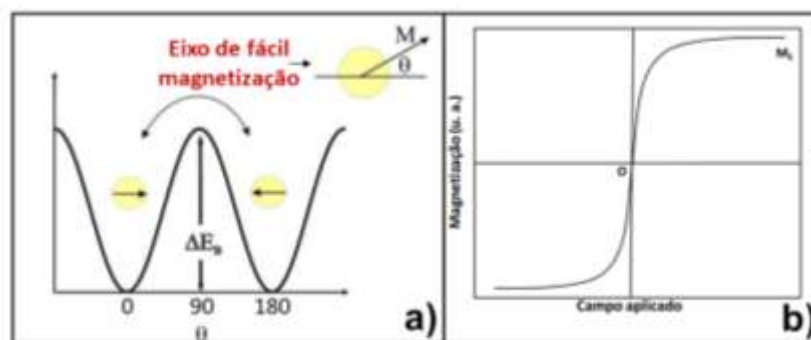
Sendo  $V$  o volume da partícula,  $K_{ef}$  a constante de anisotropia magnética e  $\theta$  o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e a magnetização do material. A barreira de



energia que separa duas direções de fácil magnetização é dada por  $K_{ef}V$ . Abaixo do  $D_p$  as partículas são chamadas de superparamagnéticas e cada vez mais são afetadas pelas flutuações térmicas.

A Figura 16 a) mostra a variação da energia de anisotropia de uma partícula SD com anisotropia uniaxial em função da direção de magnetização, e pode-se observar que existem dois valores de ângulos que minimizam a energia da partícula, sendo eles  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 180^\circ$ . A orientação dos momentos magnéticos pode ser alterada por meio da aplicação de um campo ou da variação de temperatura.

**Figura 16.** a) Representação esquemática variação da energia da barreira e uma nanopartícula em função da direção de magnetização, b) Curva  $M \times H$  de um material superparamagnético.



**Fonte:** Adapta de Bedanta e Kleemann<sup>[70]</sup> e Frey et al.<sup>[71]</sup>

Abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), o sistema passa do regime superparamagnético para um estado bloqueado, nesse estado a energia térmica não é capaz de mudar a orientação do momento magnético. A temperatura de bloqueio depende da constante de anisotropia do material, do tamanho da partícula, do campo magnético aplicado e da janela de tempo da medida experimental.

As partículas apresentam, portanto, dois comportamentos magnéticos distintos. No primeiro as nanopartículas abaixo de  $T_B$ , ( $T < T_B$ ) não possuem energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia  $K_{ef}V$ , e assim a magnetização total da partícula fica retida em duas ou mais orientações metaestáveis e se encontra em um dos dois estados de mínima energia. Ou seja, no estado bloqueado (ou ordenado) o sistema apresenta histerese magnética.

Acima da temperatura de bloqueio ( $T > T_B$ ), a energia térmica  $k_B T$  (onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann) é maior do que a barreira de energia ( $\Delta E_B = K_{eff}V$ ) e o

sistema se comporta como um superparamagneto (estado desbloqueado, ou seja, o momento magnético da partícula não consegue ficar retido em um dos mínimos de energia). No regime superparamagnético existe agora um momento magnético gigante (super) no interior de cada partícula e não um momento magnético atômico, e as curvas de magnetização não exibem coercividade e remanência (Figura 16 b)).

Em linhas gerais, as nanopartículas superparamagnéticas podem ser descritas por apresentarem magnetização apenas na presença de um campo magnético externo. Se o campo for removido as nanopartículas não permanecem magnetizadas, tendo como principal característica o fato de não apresentarem histerese magnética.

As nanopartículas podem apresentar efeitos associados à mudança na ordem da superfície como, por exemplo, surgimento de anisotropia de superfície devido à quebra de simetria das redes na superfície. Outro efeito é a superfície de vidro de spin (spin glass), onde os spins provenientes dos átomos de superfície (conhecido como spins rotados), apresentam desordem semelhante à ordenação posicional de um material vítreo resultando em propriedades magnéticas anômalas.

## 1.7. Ferritas e ligas nanomagnéticas

Dentre as inúmeras possibilidades de composições de nanopartículas magnéticas que vem sendo extensivamente estudadas e reportadas na literatura, destaca-se a seguir duas classes com potenciais para aplicação magneto-óptica que foram escolhidas para serem utilizadas nesse trabalho: **as ferritas** (de cádmio ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ) e de ferro ( $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ )) e as **ligas metálicas** (desta classe foi utilizada a liga de cobalto-platina (CoPt)).

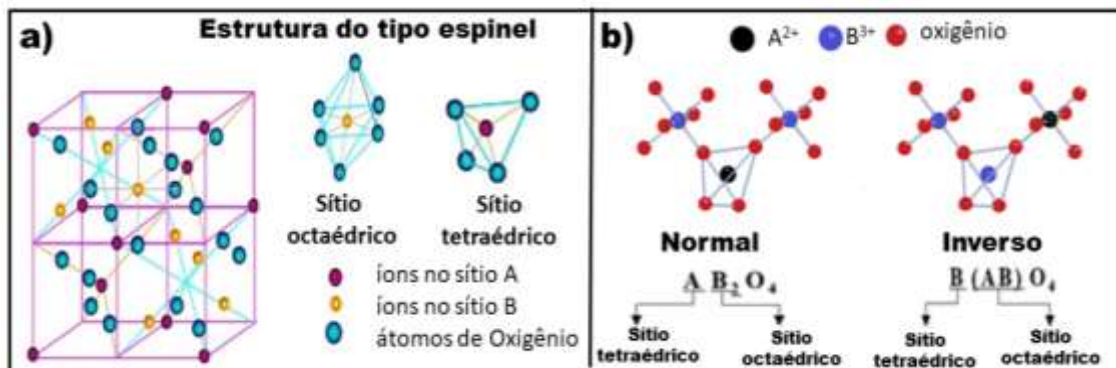
### 1.7.1. Ferritas do tipo espinel

Uma classe de materiais ferrimagnéticos de grande aplicação tecnológica é a das ferritas cúbicas, que são óxidos mistos e apresentam uma estrutura cristalina semelhante ao espinel natural  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .<sup>[72]</sup> A estrutura espinel tem fórmula química genérica  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (onde, A e B representam os cátions metálicos) ou ainda  $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ , onde M é um íon metálico divalente que pode ser  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  entre outros.<sup>[72-74]</sup>

As células unitárias das ferritas são formadas por dois sítios de simetria diferentes resultantes do arranjo cúbico de face centrada (cfc) dos átomos de oxigênio,

sendo um sítio tetraédrico (A) e um sítio octaédrico (B) ocupados pelos íons metálicos (Figura 17 a)). Uma célula unitária é composta por 32 átomos de oxigênio, que geram 64 sítios A e 32 sítios B.

**Figura 17.** Representação esquemática a) de uma estrutura do tipo espinel b) da diferença entre uma estrutura espinel normal e inversa.



Fonte: Adapta de Kumbhar et al e Jeong et al.<sup>[75,76]</sup>

Dependendo de como os íons metálicos estão arranjados na célula unitária as ferritas são classificadas em: estrutura espinel normal, espinel inversa e espinel mista (Figura 17 b)).

Na estrutura espinel normal os íons  $M^{2+}$  ocupam os sítios A e os íons  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios B,  $(M^{2+})_A(Fe^{3+})_B(O^{2-})_4$ . Nessa categoria se encontra a  $CdFe_2O_4$ , que apresenta antiferromagnetismo na forma de bulk e têm sido pesquisada devido à sua excelente estabilidade química e aplicabilidade em catalisadores, dispositivos magneto-ópticos, sensores semicondutores.<sup>[74,77-79]</sup>

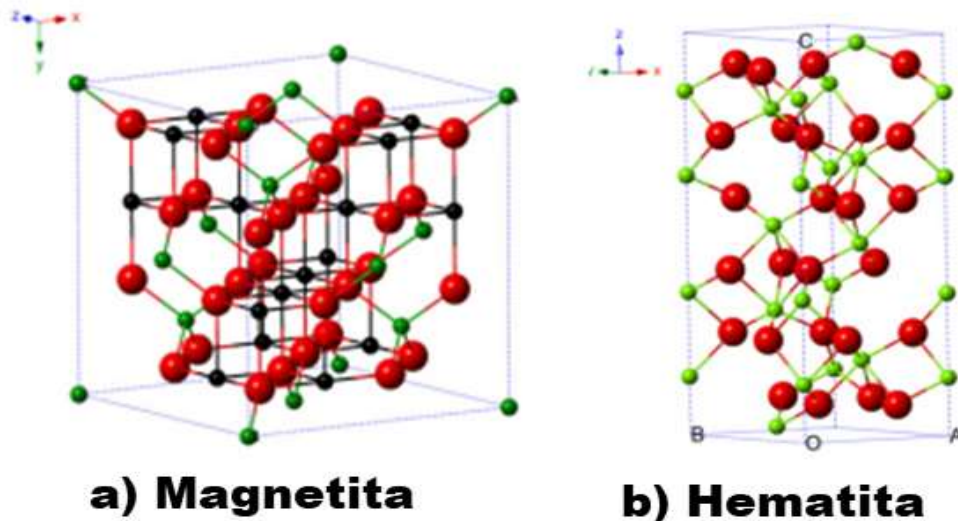
Em tamanho nanométrico a  $CdFe_2O_4$  apresenta uma estrutura espinel mista, que é a forma intermediária entre a normal e a inversa.<sup>[74]</sup>

Na estrutura espinel inversa os íons divalentes ocupam os sítios B e os íons trivalentes são igualmente distribuídos entre os sítios A e B, como exemplo pode-se citar ferritas de ferro (magnetita ( $Fe_3O_4$ ), e maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ )).

Entre os óxidos de ferro destacam-se a  $Fe_3O_4$ , a  $\gamma-Fe_2O_3$  e a hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) sendo esta última antiferromagnética. Cada um desses óxidos apresenta características únicas em tamanhos nanométricos podendo ser utilizados em aplicações biomédica, catalíticas e em dispositivos magneto-eletrônicos e magneto-ópticos, entre outros.<sup>[80-82]</sup>

A  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui estrutura do tipo  $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_B(\text{O}^{2-})$  (Figura 18 a)), enquanto a maghemita é a fase oxidada da magnetita e se diferencia desta por possuir todos ou a maioria dos íons metálicos no estado trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ), induzindo vacâncias na estrutura. Devido grande semelhança na estrutura desses dois óxidos de ferro, é difícil distinguir entre uma fase e outra. Ambos os materiais apresentam acoplamento ferrimagnético e magnetizações de saturação entre 92–100 emu/g para a magnetita e entre 60–80 emu/g para a maghemita.<sup>[80]</sup>

**Figura 18.** Representação da estrutura da magnetita e hematita (bolinhas pretas  $\text{Fe}^{2+}$ , bolinhas verdes  $\text{Fe}^{3+}$  e bolinhas vermelhas  $\text{O}^{2-}$ ).



Fonte: Adapta de Wu.<sup>[80]</sup>

A hematita corresponde à fase do óxido de ferro mais estável, e é mais fácil de diferenciar das estruturas citadas anteriormente devido a sua estrutura hexagonal (Figura 18 b)).

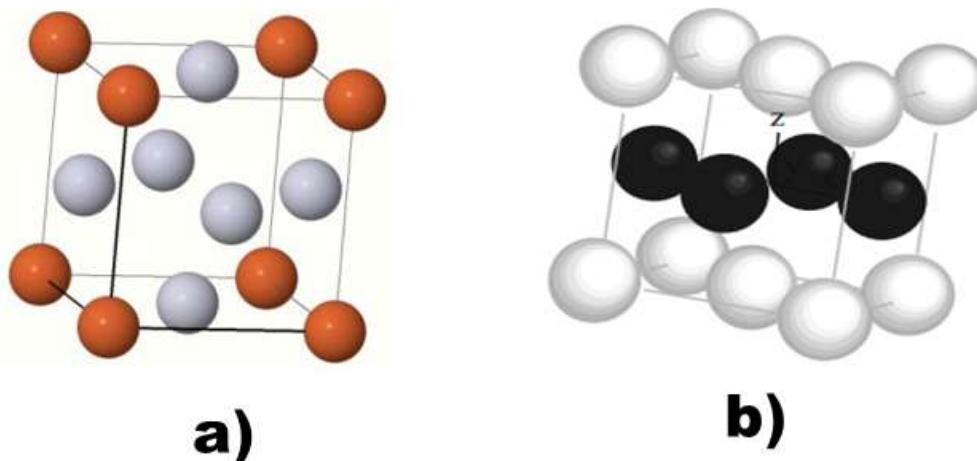
### 1.7.2. Nanopartículas de CoPt

Nanopartículas de CoPt com diferentes formas e tamanho sido sintetizadas devido suas potenciais aplicações como candidatos para armazenamento magnético de dados de alta densidade, aplicações em catálise, e excelentes propriedades magneto-ópticas.<sup>[83–86]</sup>

Essas nanopartículas tem boa estabilidade química devido às interações entre os átomos de ferro e platina, as quais se originam do acoplamento spin órbita e da hibridização entre os estados 3d do ferro e 5d da platina. E suas propriedades magnéticas são fortemente correlacionadas com as propriedades estruturais do material, podendo ser ajustadas pelo controle da razão atômica entre Co e Pt na estrutura da liga, pelo tamanho das nanopartículas sintetizadas e por meio de tratamento térmico.<sup>[83–86]</sup>

As ligas de CoPt podem ser obtidas com composições  $\text{Co}_3\text{Pt}$ ,  $\text{CoPt}_3$  e  $\text{CoPt}$ . Sendo que as ligas  $\text{Co}_3\text{Pt}$  e  $\text{CoPt}_3$  apresentam estrutura cúbica de face centrada (cfc), chamadas de  $L1_2$  (Figura 19 a)), e a liga  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$  possuem estrutura tetragonal de face centrada (tfc), chamada de  $L1_0$  (Figura 19 b)).<sup>[87]</sup>

**Figura 19.** Representação esquemática das estruturas cristalinas das ligas a)  $\text{Co}_3\text{Pt}$  e  $\text{CoPt}_3$  com estrutura  $L1_2$  (cfc) e b)  $\text{CoPt}$  com estrutura  $L1_0$  (tfc).



Fonte: Adapta de Lima.<sup>[88]</sup>

As ligas bimetálicas de  $\text{CoPt}$   $L1_0$  possuem maior coercividade e anisotropia, além de apresentarem ordenamento químico e estabilidade termodinâmica superiores aos da estrutura  $L1_2$ , esta estrutura pode ser descrita como uma sequência de planos alternados formados por um elemento químico (Co ou Pt) da liga.

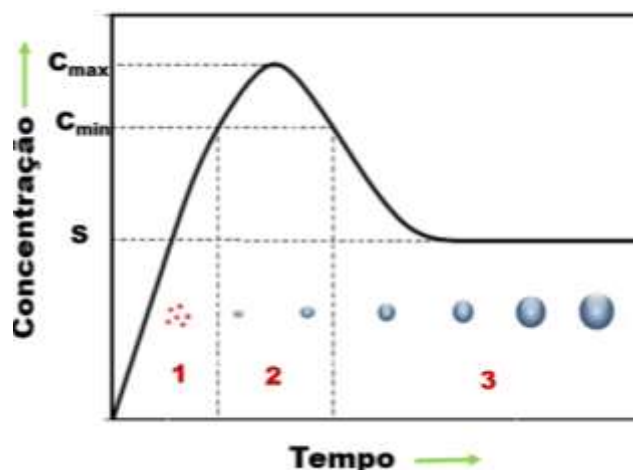
Métodos gerais de preparação de nanopartículas de  $\text{CoPt}$   $L1_0$ , envolvem a formação inicial de nanopartículas de  $\text{CoPt}$  de estrutura cfc, e posterior tratamento térmico, geralmente acima de  $580\text{ }^\circ\text{C}$ , para ordenamento dos átomos e formação da estrutura tfc.<sup>[83,84,89]</sup>

## 1.8. Mecanismos de formação de nanocristais e tipos de sínteses.

A teoria de LaMer foi a primeira a considerar os mecanismos de nucleação e crescimento na obtenção de suspensões coloidais de enxofre.<sup>[90]</sup> Apesar deste modelo não se aplicar diretamente a todos os sistemas coloidais ele é adequado para explicar a formação de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas por decomposição térmica,<sup>[81]</sup> e, a idéia central de separação entre nucleação e crescimento proposta pelo modelo, serve de base para a elaboração de metodologias para obtenção de nanopartículas em diferentes tipos de sínteses.

A Figura 20 ilustra o processo de formação de nanopartículas segundo o modelo de LaMer consistindo em três etapas. A etapa 1 corresponde a uma pré-nucleação, na qual o precursor metálico se decompõe alcançando valores acima da solubilidade de equilíbrio do sólido (S) gerando monômeros.

**Figura 20.** Concentração do precursor em função do tempo de reação ( $C_s$  é a solubilidade do sólido).



**Fonte:** Adaptada de LaMer e Dinegar.<sup>[90]</sup>

Na etapa 2, após a concentração de monômeros atingir uma concentração de supersaturação mínima ( $C_{min}$ ) uma fase de nucleação rápida se inicia de maneira espontânea com a formação de núcleos iniciais estáveis, este fenômeno é conhecido como explosão de nucleação. Os núcleos com um tamanho abaixo de um raio crítico de equilíbrio ( $R_c$ ) tendem a ser altamente instáveis e a se redissolverem na solução e os núcleos com  $R > R_c$  são estáveis e irão participar da etapa de crescimento. O raio mínimo de um núcleo estável que pode crescer espontaneamente em solução

supersaturada é inversamente proporcional a supersaturação, ou seja, em alta supersaturação a quantidade de núcleos formados é grande, mas com um raio pequeno, enquanto que para uma baixa supersaturação a quantidade de núcleos gerados é menor, mas com um raio maior.<sup>[91,92]</sup>

Se a velocidade de nucleação for maior que a velocidade de geração das espécies precursoras a etapa 3 tem início. Nesta etapa a nucleação espontânea é cessada devido à queda rápida na concentração de supersaturação máxima ( $C_{max}$ ) de monômeros para valores abaixo de  $C_{min}$ , nestas condições os monômeros contribuem agora para o crescimento uniforme das nanopartículas. A etapa de crescimento prossegue até que a concentração do precursor atinja novamente o valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico.

É importante que as etapas 2 e 3 ocorram em momentos diferentes com uma nucleação rápida e um crescimento lento, pois isto possibilita a obtenção de nanopartículas com tamanho controlado. Para isto é necessário que a nucleação ocorra de uma vez de forma homogênea desta forma os núcleos irão crescer sob as mesmas condições compartilhando o mesmo histórico de cristalização, obtendo-se desta forma uma faixa estreita de distribuição de tamanhos. Por outro lado, quando a nucleação ocorre em diferentes tempos durante o processo de cristalização ocorrerá um crescimento não controlado gerando uma faixa larga de distribuição de tamanhos.<sup>[92]</sup>

O modelo de LaMer é baseado em uma nucleação rápida, portanto não abrange casos como os que apresentam outros tipos de equilíbrio em solução como complexação, por exemplo. Nestes casos pode ocorrer uma nucleação heterogênea induzindo a um aumento da polidispersão com relação ao tamanho das nanopartículas obtidas.

Isto levou ao desenvolvimento de outros modelos como o de Ocaña,<sup>[93]</sup> por exemplo, no qual a nucleação ocorre de maneira rápida, mas o crescimento das nanopartículas se dá através da agregação dos núcleos iniciais e partículas menores.

Um outro modelo utilizado é o de Sugimoto,<sup>[94]</sup> o qual sugere uma etapa muito lenta de nucleação induzindo a formação de núcleos polidispersos e, neste modelo o crescimento é explicado pela dissolução das partículas instáveis e posterior depósito de sua massa sobre as partículas maiores, por meio de um processo conhecido como Ostwald Ripening, isto minimiza a área interfacial proporcionando uma maior estabilidade termodinâmica ao sistema.<sup>[92]</sup>

Várias técnicas com diferentes vantagens e desvantagens tem sido utilizadas para sintetizar nanopartículas magnéticas por via química.<sup>[95–100]</sup> Como, por exemplo, a síntese por microemulsão que apresenta uma distribuição de tamanho relativamente estreita e um baixo controle da forma das nanopartículas,<sup>[98]</sup> ou a síntese hidrotermal que utiliza como solvente a água e se processa em um vaso selado sob alta pressão produzindo nanopartículas com uma faixa estreita de distribuição de tamanhos,<sup>[99]</sup> entre outras.

Dentre os diversos tipos de síntese possíveis destacam-se os métodos de co-precipitação e decomposição térmica que vem sendo amplamente utilizados e modificados.

A coprecipitação é um método muito utilizado para a síntese de óxidos de ferro, como por exemplo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , a partir da solução aquosa dos respectivos sais precursores e da adição de uma base (geralmente NaOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sob uma atmosfera inerte a temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas.<sup>[100–102]</sup>

A formação das nanopartículas se dá por meio do processo de nucleação no qual ocorre a formação de centros de cristalização e pelo processo subsequente de crescimento das partículas. As taxas relativas de nucleação e crescimento controlam o tamanho e a polidispersão das nanopartículas. Quando a nucleação predomina são obtidas nanopartículas pequenas em grande quantidade e quando o crescimento predomina são obtidas nanopartículas com tamanho maior.<sup>[103]</sup>

A homogeneidade, morfologia, tamanho, composição e comportamento magnético das nanopartículas resultantes irão depender de variáveis como natureza da base, tipo de sal utilizado (cloretos, sulfatos, nitratos, percloratos, etc.), razão entre os sais, temperatura da reação, pH final da solução de precipitação, força iônica do meio, ordem de adição dos reagentes e velocidade de agitação, entre outras.<sup>[96,100,102,104]</sup>

O método de co-precipitação é simples e tem como vantagens as baixas temperaturas de reação, grande rendimento, a rapidez e baixo custo da síntese e boa reprodutibilidade, esses fatores podem facilitar sua ampliação para produção em grande escala.<sup>[102]</sup> Porém, devido ao limite de temperatura de realização desta síntese (temperatura de ebulição da água) existe pouco controle de tamanho, distribuição, forma e cristalinidade, portanto as nanopartículas obtidas por este método tendem a



ser mais polidispersas em relação aos demais métodos e podem agregar tornando difícil a funcionalização monodispersa destas partículas.<sup>[105]</sup>

A síntese por decomposição térmica foi inspirada na síntese de quantum dots e semicondutores de alta qualidade em escala nanométrica e mais tarde foi estendida para sínteses de nanocristais metálicos e óxidos.<sup>[92,106]</sup>

Este método consiste na decomposição térmica de precursores metálicos em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição (~ 100 °C – 350 °C) na presença de agentes estabilizantes.<sup>[107,108]</sup> A síntese por decomposição térmica permite a obtenção de nanopartículas bem cristalizadas, altamente monodispersas e com boa estabilidade em suspensão e um excelente controle de morfologia e estreita distribuição de tamanho.<sup>[81,92]</sup>

O controle fino de parâmetros experimentais como razões molares iniciais entre os precursores, surfactantes, natureza do ligante e do solvente e, principalmente o controle da temperatura e tempo de reação são fundamentais para o controle da morfologia e tamanho das nanopartículas magnéticas.<sup>[81,109]</sup>

Este tipo de síntese permite um controle mais preciso das etapas de nucleação e crescimento o que favorece amostras com baixa polidispersão, e o posterior recobrimento da superfície do nanocristal com as moléculas do ligante é o fator responsável pela boa estabilidade em solventes orgânicos.<sup>[81,108]</sup> Destaca-se também a possibilidade da obtenção de nanopartículas magnéticas metálicas, as quais apresentam valores de magnetização maiores quando comparado aos óxidos.<sup>[110]</sup> Algumas desvantagens são a utilização de solventes orgânicos que são na maioria das vezes tóxicos, a alta quantidade de solvente necessária para lavagem das nanopartículas e também o fato de que as nanopartículas resultantes são geralmente estáveis em solventes não polares, sendo necessário posterior transferência de fase e funcionalização.<sup>[96,111]</sup>

Outro tipo de síntese que é bastante explorada é a redução de sais metálicos em solventes de alto ponto de ebulição utilizando redutores como borohidreto de sódio (NaHB<sub>4</sub>), superhidreto de lítio (LiEt<sub>3</sub>BH), álcoois entre outros para sintetizar nanopartículas metálicas e ligas metálicas, principalmente dos metais do grupo da platina.<sup>[112–114]</sup> As ligas metálicas obtidas por este método são altamente cristalinas e são formadas facilmente devido à redução simultânea e rápida de ambos os metais precursores, outra vantagem é que este método evita a formação de nanopartículas

do tipo casca@caroço pelos metais utilizados e que são geralmente observadas no método de redução/decomposição.<sup>[114]</sup>

### 1.9. Nanopartículas recobertas com sílica

Para que as nanopartículas magnéticas possam ser utilizadas em diferentes aplicações é importante que a composição e as propriedades das nanopartículas sejam preservadas, desta forma é essencial desenvolver métodos para melhorar a estabilidade química das partículas.<sup>[115,116]</sup> Uma abordagem interessante é utilizar uma camada protetora isolante que dificulte a difusão do O<sub>2</sub> até a superfície da partícula evitando a sua oxidação.<sup>[116–118]</sup>

Esta camada ainda pode ajudar a evitar a agregação das nanopartículas e permitir o controle sobre as interações magnéticas entre nanopartículas vizinhas, o que é desejável para produzir dispositivos com nanoestruturas altamente organizadas.<sup>[83]</sup>

Uma das estratégias que vem sendo usada é sintetizar as nanopartículas em matrizes inorgânicas utilizando uma síntese via sol-gel, Wang et al. sintetizaram nanopartículas de CoPt com diferentes concentrações de SiO<sub>2</sub> por este método afim de controlar o tamanho do grão e reduzir interações interpartículas.<sup>[83]</sup> Enquanto Carvalho et al., sintetizaram nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com diferentes concentrações em uma matriz amorfa de SiO<sub>2</sub>, com a finalidade de avaliar a coercividade desses materiais.<sup>[119]</sup>

Outra estratégia muito utilizada é a formação de estruturas do tipo caroço@casca (core@shell), que consiste em um compósito em escala nanométrica, formado por um núcleo de um tipo de material revestido por uma casca de outro material que irá isolar o caroço do ambiente.<sup>[120–122]</sup>

Os revestimentos podem ser orgânicos, incluindo surfactantes e polímeros, ou inorgânicos utilizando óxidos, carbono, metais preciosos ou sílica entre outros.<sup>[117,123–126]</sup> Tais materiais do tipo casca@caroço manifestam propriedades especiais dependendo dos materiais constituintes e da espessura das duas camadas.<sup>[127,128]</sup>

Nanoestruturas com um caroço magnético, por exemplo, possuem inúmeras características que lhe conferem potenciais aplicações como contraste de imagem por ressonância magnética, liberadores inteligentes de fármacos, blocos construtores de dispositivos, fenômenos de interações de troca e gravação magnética entre

outros.<sup>[129–132]</sup> E ainda é possível aumentar o campo de aplicações dessas nanopartículas utilizando estratégias de funcionalização da superfície gerando materiais multifuncionais.<sup>[122,133,134]</sup>

Dentre as possibilidades de recobrimento a sílica é particularmente vantajosa e de real interesse para aplicações biológicas e químicas. Pois tem excelente estabilidade química, é de versátil funcionalização, é opticamente transparente, pode proteger a superfície da nanopartícula contra oxidação, permite o processo de transferência de fase de nanopartículas hidrofóbicas para um sistema hidrofílico e tem baixo custo de produção.<sup>[115,135,136]</sup> Kobayashi et al.<sup>[115]</sup> por exemplo, demonstraram o efeito protetor da casca de sílica contra a oxidação para nanopartículas de Co de diferentes tamanhos sintetizadas em água.

Uma das abordagens mais utilizadas para o recobrimento de nanopartículas com sílica amorfa baseia-se em um processo sol-gel a partir de precursores alcóxidos, reportado pela primeira vez por Stöber e Fink,<sup>[137]</sup> conhecido como método de Stöber.<sup>[135,138–140]</sup>

O método consiste na hidrólise e condensação do precursor e a reação pode ser realizada com catálise ácida ou básica. A competição entre hidrólise e condensação irá regular o equilíbrio entre o crescimento de nanopartículas esféricas ou a formação de uma rede contínua, determinando desta forma a geometria das estruturas formadas. Em meio ácido a taxa de hidrólise é maior do que a taxa de condensação e são geradas redes altamente ramificadas (Figura 21 a)).<sup>[140,141]</sup>

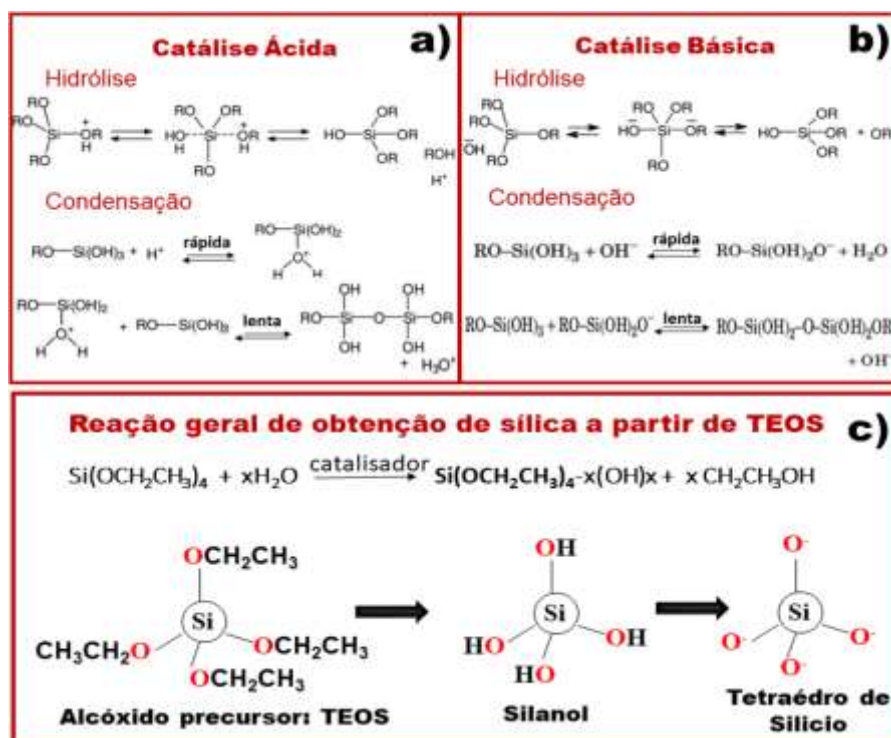
O tamanho e a morfologia das partículas irão depender do controle de fatores como: temperatura, razão molar entre os reagentes e o tipo de precursor alcóxido que será utilizado.<sup>[137,139–141]</sup>

No caso da catalise básica o passo de condensação é mais rápido que o passo de hidrólise, induzindo a formação de nanopartículas de sílica estabilizadas por interação eletrostática (Figura 21 b)). No método de Stöber o alcóxido TEOS e uma base como amônia aquosa são geralmente utilizados para formação de partículas esféricas em soluções alcoólicas (Figuras 21 c)).<sup>[137,139,140]</sup>

Em um primeiro passo na formação das nanopartículas de sílica, o TEOS é hidrolisado em grupos silanóis (Si-OH) pela água devido à catálise da amônia, produzindo etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Uma vez hidrolisado o passo de condensação ocorre entre dois silanóis liberando H<sub>2</sub>O ou entre o grupo silanol e TEOS liberando CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, formando uma ponte silano (Si-O-Si). Essas pontes siloxano são as

unidades básicas do polímero inorgânico formando as arquiteturas moleculares, onde o bloco base é um tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$ .<sup>[137,140,141]</sup>

**Figura 21.** Mecanismos das reações de hidrólise e condensação a) catálise ácida, b) catálise básica e c) Reação de obtenção de sílica utilizando TEOS como precursor.



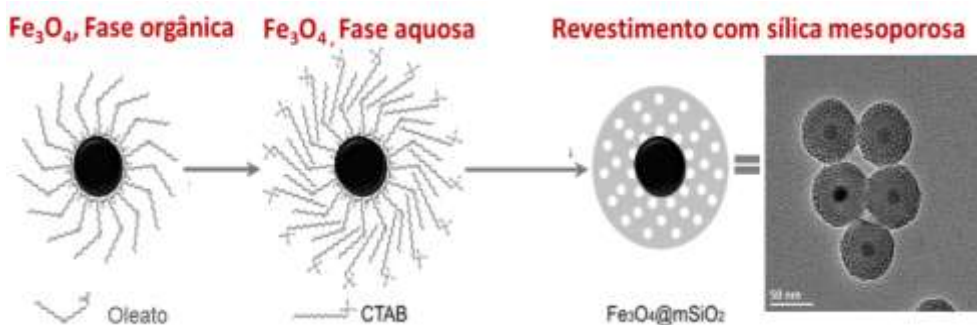
**Fonte:** Adaptada de Buckley e Greenblatt.<sup>[140]</sup>

Um outro tipo de abordagem que vem sendo muito utilizado e é também baseado no método Stöber, é o recobrimento de nanopartículas magnéticas mediado por surfactantes, gerando nanopartículas caroço@casca de sílica nanoporosa com boa monodispersividade.<sup>[142–144]</sup> Uma das vantagens desse método é que tanto nanopartículas hidrofóbicas ou hidrofílicas podem ser facilmente revestidas.<sup>[135,144]</sup>

Um dos surfactantes mais utilizados para obtenção de sílica mesoporosa é o cetiltrimetil amônio brometo (CTAB), vários autores relataram sínteses satisfatórias de nanopartículas do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  com poros de aproximadamente 3 nm utilizando esse surfactante, este tipo de casca é denominada *raspberry*.<sup>[145–148]</sup>

O CTAB age como um estabilizador para transferência de fase das nanopartículas recobertas com ácido oleico devido ao acoplamento das cadeias alquil do ligante com as cadeias alquil do surfactante por meio de interações de Van der Waals, enquanto a cabeça do grupo hidrofílico do CTAB auxilia na dispersão das nanopartículas em água (Figura 22).<sup>[146]</sup>

**Figura 22.** Esquema de obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com sílica mesoporosa utilizando CTAB.

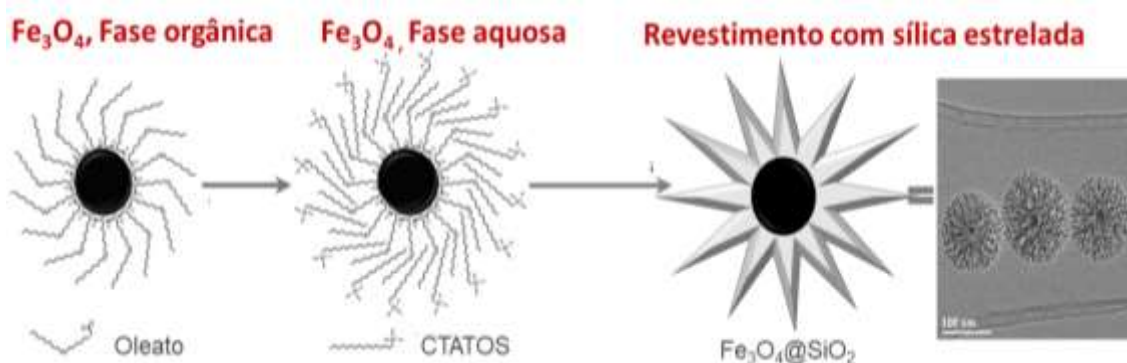


Fonte: Adaptada de Ye et al.<sup>[146]</sup>

Liu et al.<sup>[148]</sup> demonstraram em seu trabalho que a espessura da camada de sílica depende da quantidade de TEOS e da temperatura da reação. E observaram que a taxa de hidrólise do TEOS era muito alta induzindo a formação de grandes agregados, propuseram então a adição de etil-acetato no meio reacional, pois como o acetato hidrolisa formando etanol em meio básico isso diminui a taxa de hidrólise do TEOS formando cascas de sílica monodispersas.

Zhang et al.<sup>[149]</sup> relataram um procedimento para síntese de nanopartículas de sílica com tamanho abaixo de 200 nm e mesoporos de 15 a 17 nm, com um formato particular estrelado (*stellate*), utilizando como catalisador uma base amina orgânica pequena (2-Amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (AHMPD)) que permite realizar a síntese em pHs menores, enquanto a condensação é influenciada pelas propriedades quelantes da base.<sup>[149,150]</sup>

**Figura 23.** Esquema de obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com sílica estrelada utilizando CTATOS.

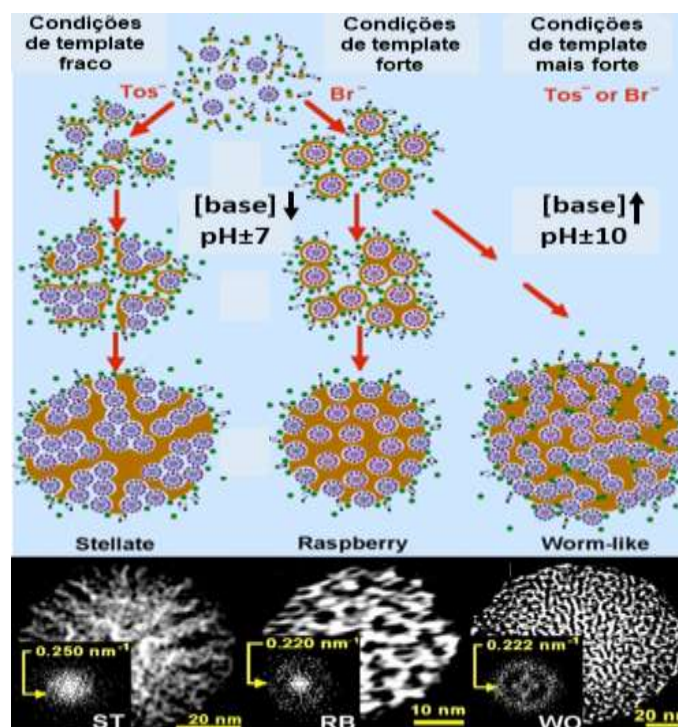


Fonte: Adaptada de Ye et al.<sup>[146]</sup>

Nesta síntese o surfactante padrão CTAB foi substituído pelo p-toluenossulfonato de cetiltrimetilamônio (CTATOS), e utilizando o mesmo princípio de transferência de fase é possível obter nanopartículas do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  com poros de aproximadamente 17 nm (Figura 23) [150].

A principal diferença no tamanho das redes de poros obtidas utilizando CTAB ou CTATOS está relacionada com os contra-íons, desde que a interação entre  $\text{CTAT}^+$  e  $\text{TOS}^-$  é muito mais forte que a interação  $\text{CTAT}^+$  e  $\text{Br}^-$  (Figura 24).

**Figura 24.** Mecanismo da síntese utilizando CTATOS e CTAB.



Fonte: Adaptada de Zhang et al. [149]

Os grupos tosilato competem fortemente com o silicato, polimerizando em torno das micelas, o que resulta em várias micelas empacotadas gerando poros maiores devido a incorporação do tosilato. Esta condição é denominada de template fraco e a competição é favorecida em baixo pH (baixas concentrações de base). [149–151]

No caso do contra-íons  $\text{Br}^-$ , a polimerização pode ser feita ao redor de toda superfície das micelas resultando em poros que tem o formato das micelas, esta condição é denominada de template forte. Aumentando a concentração de base ( $\text{pH} \approx 10$ ) e em altas densidades de silanolatos a morfologia *worm-like* é obtida tanto para CTAB quanto para CTATOS. [149,151]

## CONCLUSÕES

A metodologia de sintetizar previamente as nanopartículas e protegê-las com uma camada de sílica se mostrou totalmente viável para a obtenção de vidros contendo nanopartículas. Os vidros fosfatos se mostram bons hospedeiros para as diferentes nanopartículas incorporadas primeiramente no precursor coacervato, resultando em matrizes transparentes e estáveis.

Para o sistema contendo CdFSiNPs as investigações térmicas e estruturais estão de acordo e mostraram que a incorporação das nanopartículas promove a quebra das cadeias de fosfato e a formação de novas ligações P-O-Si que conferem maior estabilidade térmica à matriz. Os estudos ópticos indicaram que parte das CdFSiNPs se dissolveu durante o processo de fusão. Os resultados magnéticos mostraram comportamento paramagnético atribuído aos íons ferro dissolvidos na matriz.

Para obtenção do sistema contendo CoPtSiNPs, primeiramente as nanopartículas de CoPtSiNPs foram estudadas com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, e a melhor resposta magnética foi obtida para as nanopartículas tratadas em 900 °C. Estas partículas foram incorporadas ao vidro fosfato, o qual apresentou coloração cinza, e por meio de UV-Vis foi verificado que existem íons  $\text{Co}^{2+}$  dissolvidos na matriz, esse sistema apresentou menor estabilidade térmica comparado ao vidro sem nanopartículas, mas foi o sistema que apresentou a melhor resposta magnética dos vidros investigados, apresentando um comportamento próximo ao ferromagnético.

No sistema contendo nanopartículas de  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , primeiramente foram sintetizadas nanopartículas com uma faixa estreita de tamanhos, recobertas com um casca uniforme de sílica estrelada, e de maneira inédita foram incorporadas na matriz fosfato mantendo a forma e tamanho das partículas. A camada de sílica de 80 nm se mostrou eficiente em proteger os núcleos de óxido de ferro e a amostra fundida por 15 min mostrou o melhor resultado. Para as amostras fundidas por 45 e 75 min foram observadas a dissolução das nanopartículas mostrando que o tempo de fusão tem um papel importante na obtenção de vidros contendo nanopartículas. Foi obtido um sinal próximo ao superparamagnético em baixas temperaturas.

Para todos os sistemas as propriedades magnéticas foram diferentes das propriedades das nanopartículas observadas, mostrando que as distâncias entre as

partículas, o ambiente as quais elas se encontram, e o fato de elas estarem congeladas dentro da matriz são relevantes e necessitam maiores investigações e experimentos.

A inovação deste trabalho está relacionada ao fato de provar que nanopartículas com tamanhos controlados podem ser dispersas em matrizes vitreas. Tais resultados abrem a possibilidade de explorar novas funcionalidades para tais materiais no campo da magneto-ótica, fotônica e da magneto-fotônica. É importante lembrar que os vidros convencionais, como aqueles usados para fibras ópticas, não são adequados para mudanças nos campos eletromagnéticos próximos a eles, no entanto, usando esses novos vidros híbridos, as propriedades magnéticas das nanopartículas podem desempenhar um papel muito interessante e sensores podem ser idealizados usando esses novos materiais.

Os resultados obtidos neste trabalho podem contribuir para o desenvolvimento de vidros contendo nanopartículas, úteis para aplicações em dispositivos magneto-óticos, por esse motivo estudos magneto-óticos para essas amostras também estão em andamento.

Além disso, é importante ressaltar que essa metodologia pode ser utilizada para outros tipos de nanopartículas, onde o controle do tamanho de nanopartículas é importante como em estudos de transferência de energia nanopartículas - terra rara e nanopartículas com propriedades plasmônicas, por exemplo, ampliando assim o leque de possibilidades de estudos na área de vidros contendo nanopartículas.



## REFERÊNCIAS

- [1] WONDRACZEK, L. et al. Towards ultrastrong glasses. **Advanced Materials**, v. 23, n. 39, p. 4578–4586, 2011.
- [2] MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.
- [3] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.
- [4] MAZURIN, O. V. Glass properties: Compilation, evaluation, and prediction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 12–13, p. 1103–1112, 2005.
- [5] BENNETT, T. D. et al. Melt-Quenched Glasses of Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 10, p. 3484–3492, 2016.
- [6] MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.
- [7] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [8] HUANG, P. Y. et al. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. **Nano Letters**, v. 12, n. 2, p. 1081–1086, 2012.
- [9] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, 1996.
- [10] YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.
- [11] DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER FRANK, H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, n. 6825, p. 259–267, 2001.
- [12] VARSHNEYA, A. K. **Fundamental of Inorganic Glasses**. San Diego: Academic Press Inc., 1994.
- [13] BERTHIER, L.; EDIGER, M. D. Facets of glass physics. **Physics Today**, v. 69, n. 1, p. 41–46, 2016.
- [14] VARSHNEYA, A. K.; MAURO. **Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 51, p. 28–30, 2010.
- [15] ZANOTTO, E. D.; GUPTA, P. K. Do cathedral glasses flow?. **American Journal of Physics**, v. 67, n. 3, p. 260–262, 1999.

- [16] ALMEIDA, F. J. M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas**. 2006. 59 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [17] SARANTI, A.; KOUTSELAS, I.; KARAKASSIDES, M. A. Bioactive glasses in the system CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Preparation, structural study and in vitro evaluation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 5, p. 390–398, 2006.
- [18] EHRT, D. REVIEW: Phosphate and fluoride phosphate optical glasses - properties, structure and applications. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 56, n. 6, p. 217–234, 21 dez. 2015.
- [19] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 1–28, 2000.
- [20] KARABULUT, M. et al. Mechanical and structural properties of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 288, n. 1–3, p. 8–17, 2001.
- [21] ROPP, R. **Inorganic polymeric glasses, studies in inorganic chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science, 1992.
- [22] FILHO, F. A. D. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio**. 2003. 110 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2003.
- [23] HOPPE, U. et al. Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 29–47. 2000.
- [24] BROW, R.; CLICK, C.; ALAM, T. Modifier coordination and phosphate glass networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 9–16, 2000.
- [25] O'KEEFFE, M.; NAVROTSKY, A. **Structure and Bonding in Crystals**. New York: Academic Press, 1981.
- [26] DIAS FILHO, F. A. et al. Spectroscopic study and local coordination of polyphosphate colloidal systems. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1776–1783, 2005.
- [27] FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. 153 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- [28] SILVA, M. A. P.; FRANCO, D. F.; DE OLIVEIRA, L. F. C. New insight on the structural trends of polyphosphate coacervation processes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 24, p. 5385–5389, 2008.

- [29] WILLOT, G. et al. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 899–906, 2002.
- [30] GOMEZ, F.; VAST, P. Optimization of the Preparation of Polyphosphate Coacervates Used As Glass Precursors. **Phosphorus Research Bulletin**, v. 11, p. 61–68, 2000.
- [31] UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Torsional Braid Analysis of Magnesium Highpolyphosphate Coacervates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, p. 3587-3588, 1973.
- [32] UMEGAKI, T.; NAKAYAMA, Y.; KANAZAWA, T. Thermal Change of Magnesium high polyphosphate coacervates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 49, n. 8, p. 2105-2107, 1976.
- [33] FRANCO, D. F. et al. Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 114–121, 2016.
- [34] SILVA, M. A. P. et al. Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 547–551, 2010.
- [35] FRANCO, D. F. et al. Structural investigation of nickel polyphosphate coacervate glass–ceramics. **RSC Advances**, v. 6, n. 94, p. 91150–91156, 2016.
- [36] PALAVIT, G.; MONTAGNE, L.; DELAVAL, R. Preparation of Zinc-Sodium Phosphate-Glass Precursors By Coacervation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 189, n. 3, p. 277–282, 1995.
- [37] LIPOVSKII, A. A. et al. Cadmium sulfide-selenide doped glasses: silicate and phosphate glass matrices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 221, n. 1, p. 18–26, 1997.
- [38] CHEN, Q. et al. Structure, spectra and Faraday rotation in TiO<sub>2</sub> doped diamagnetic PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 464, p. 14–22, 2017.
- [39] EDELMAN, I.; KLIAVA, J. Oxide glasses with magnetic nanoparticles: Transparent magnets (Faraday rotation and electron magnetic resonance studies). **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 246, n. 10, p. 2216–2231, 2009.
- [40] KLIAVA, J. et al. Formation and evolution of magnetic nanoparticles in borate glass simultaneously doped with Fe and Mn oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 10, 2008.

- [41] DAY, G. W.; ROSE, A. H. Faraday Faraday Effect Sensors: The State of the Art. **SPIE: Fiber Optic and Laser Sensors IV**, v. 985, p. 138–150, 1988.
- [42] BENTIVEGNA, F. et al. Magnetically textured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in a silica gel matrix: Optical and magneto-optical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 4, p. 2270–2278, 1999.
- [43] GUERRERO, H. et al. Faraday rotation in magnetic gamma - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 1997, p. 2698–2700, 1997.
- [44] BERGER, R. et al. Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 10, p. 7389–7396, 2000.
- [45] WORSCH, C. et al. Multicore magnetite nanoparticles prepared by glass crystallisation. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 6, p. 2299-2307, 2013.
- [46] SHENG, J.; ZHANG, J.; QIAO, L. Long-term stability of X-ray induced color centers in silver-doped glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2914–2916, 2006.
- [47] ZHANG, J. et al. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 1, p. 234–239, 2008.
- [48] SIQUEIRA, R. F. **Preparação de vidros e vitrocerâmicas contendo metais de transição**. 2014. 67 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [49] SHARMA, K. et al. Preparation and study of magnetic properties of silico phosphate glass and glass-ceramics having iron and zinc oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 22, p. 3821–3828, 2009.
- [50] WOLTZ, S.; RÜSSEL, C. Self organized nano crystallinity of magnetite precipitated from a 4.9Na<sub>2</sub>O · 33.3CaO · 17.1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· 44.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 337, n. 3, p. 226–231, 2004.
- [51] CHEN, Q. et al. Effect of magnetite nanoparticles doped glass with enhanced verdet constant for magnetic optical current transducer applications. **Advanced Materials Research**, v. 271–273, p. 13–18, 2011.
- [52] WIDANARTO, W. et al. Effect of natural Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on structural and optical properties of Er<sup>3+</sup> doped tellurite glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 326, p. 123–128, 2013.

- [53] WIDANARTO, W. et al. Thermal, structural and magnetic properties of zinc-tellurite glasses containing natural ferrite oxide. **Materials Letters**, v. 108, p. 289–292, 2013.
- [54] ANIGRAHAWATI, P.; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K. Influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on structural, optical and magnetic properties of erbium doped zinc phosphate glass. **Materials Chemistry and Physics**, v. 155, p. 155–161, 2015.
- [55] FARAG, H. K.; MARZOUK, M. A. Preparation and characterization of nanostructured nickel oxide and its influence on the optical properties of sodium zinc borate glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15480–15487, 2017.
- [56] RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583, 2006.
- [57] KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. **Nanoscale materials in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, v. 3, 2001.
- [58] BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles : **Journal of physics d: applied physics**, v. 15, n. 35, p. R15–R42, 2002.
- [59] GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.
- [60] QIAN, H.; ZHU, Y.; JIN, R. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 3, p. 696–700, 2012.
- [61] SHI, F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 5, p. 1307–1314, 1994.
- [62] KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.
- [63] KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 32, p. 7729–7744, 2002.
- [64] CASALS, E.; GONZALEZ, E.; PUNTES, V. F. Reactivity of inorganic nanoparticles in biological environments: Insights into nanotoxicity mechanisms. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 44, 2012.
- [65] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância magnética em sólidos**. São Paulo: Edusp, 2009.

- [66] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Piscataway, NY: IEEE Press, 2009.
- [67] JILLES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Chapman & Hall, 1991.
- [68] PLOUFFE, B. D.; MURTHY, S. K.; LEWIS, L. H. Fundamentals and application of magnetic particles in cell isolation and enrichment: A review. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 1, p. 16601, 2015.
- [69] MORJAN, R.; PRASALOVICH, S. **EM4 : Magnetic Hysteresis**, Lab manual, p. 1-12, 2003.
- [70] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 1–28, 2009.
- [71] FREY, N. A. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532, 2009.
- [72] HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Edinburgh: Person prentice Hall, 2005.
- [73] HAJALILOU, A. et al. Fabrication of spherical  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles via sol–gel and hydrothermal methods and investigation of their magnetorheological characteristics. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89510–89522, 2016.
- [74] KAUR, H.; SINGH, J.; RANDHAWA, B. S. Essence of superparamagnetism in cadmium ferrite induced by various organic fuels via novel solution combustion method. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART A, p. 12235–12243, 2014.
- [75] KUMBHAR, S. S. et al. Synthesis and characterization of spray deposited Nickel-Zinc ferrite thin films. **Energy Procedia**, v. 54, p. 599–605, 2014.
- [76] JEONG, D. W. et al. High temperature water–gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol–gel combustion method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 6, p. 3870–3876, 2016.
- [77] SHI, W. et al. Magnetic nano-sized cadmium ferrite as an efficient catalyst for the degradation of Congo red in the presence of microwave irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 63, p. 51027–51034, 2015.
- [78] BAKUZIS, A. F. et al. Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 13, p. 2355–2357, 2004.

- [79] NASERI, M. Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ) nanostructure prepared by thermal treatment method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 392, p. 107–113, 2015.
- [80] WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, 2015.
- [81] BAAZIZ, W. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 7, p. 3795–3810, 2014.
- [82] TEPPER, T. et al. Magneto-optical properties of iron oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10 2, p. 6948–6950, 2003.
- [83] WANG, Y. et al. Enhanced magnetic behaviors of CoPt nanoparticles by addition of  $\text{SiO}_2$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 204–209, 2014.
- [84] BIGOT, J. et al. Magnetic Properties of Annealed Core – Shell CoPt Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 12, p. 1189–1197, 2012.
- [85] VIŠŇOVSKÝ, Š. et al. Origin of magneto-optic enhancement in CoPt alloys and Co/Pt multilayers. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 23, 2012.
- [86] FROMMEN, C.; ROSNER, H.; FENSK, D. Wet-Chemical Synthesis and Properties of CoPt and  $\text{CoPt}_3$  Alloy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 509–515, 2002.
- [87] KAROUI, S. et al. Magnetism: The driving force of order in CoPt, a first-principles study. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 25, n. 5, 2013.
- [88] GONÇALVES, V. F. DE L. **Preparação e caracterização de nanopartículas magnética de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa.** 95 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo (Instituto de Física), São Paulo, 2013.
- [89] OHTAKE, M. et al. L10ordered phase formation in FePt, FePd, CoPt, and CoPd alloy thin films epitaxially grown on  $\text{MgO}(001)$  single-crystal substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 2012–2015, 2012.
- [90] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical**, v. 72, n. 8, p. 4847–4854, 1950.

- [91] DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.
- [92] KWON, S. G.; HYEON, T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. **Small**, v. 7, n. 19, p. 2685–2702, 2011.
- [93] OCAÑA, M.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; SERNA, C. J. Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms. **Advanced Materials**, v. 7, n. 2, p. 212–216, 1995.
- [94] SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, n. C, p. 65–108, 1987.
- [95] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.
- [96] 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.
- [97] GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489–520, 2005.
- [98] LÓPEZ-PÉREZ, J. A. et al. Preparation of Magnetic Fluids with Particles Obtained in Microemulsion. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 33, n. 5, p. 4359–4362, 1997.
- [99] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
- [100] WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.
- [101] BLASKOV, V. et al. Magnetic properties of nanophase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 331–337, 1996.
- [102] JANASI, S. R. et al. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 238, n. 2–3, p. 168–172, 2002.
- [103] AUZANS, E. et al. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluidos. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1253–1260, 1999.



- [104] KIM, Y. IL; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 337, n. 1–4, p. 42–51, 2003.
- [105] ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 83 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas (Instituto de Física Gleb Wataghin), Campinas, 2007.
- [106] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- [107] PARK, J. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature Materials**, v. 3, n. 12, p. 891–895, 2004.
- [108] DEMORTIÈRE, A. et al. Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 225–232, 2011.
- [109] HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927–934, 2003.
- [110] MURRAY, C. B. et al. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co,Ni,Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985–991, 2001.
- [111] 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.
- [112] PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630–4660, 2007.
- [113] SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325–4330, 1999.
- [114] SHEN, C. M. et al. Monodisperse CoPt Nanoparticles Synthesized Using Chemical Reduction Method. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 4, p. 1479–1481, 2008.
- [115] KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420–7425, 2003.

- [116] BALA, T. et al. Phase transfer of oleic acid capped NioreAgshellnanoparticles 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.
- [117] LU, A.-H. et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. **Chemical Communications**, n. 1, p. 98–100, 2005.
- [118] CHEN, M. et al. Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10 2, p. 7551–7553, 2003.
- [119] CARVALHO, M. H. et al. Determination of the effective anisotropy constant of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles through the  $T$ -dependence of the coercive field. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 9, p. 93909, 2016.
- [120] VIALI, W. R. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas do Tipo Carço@casca de Co@Pd com propriedades para aplicações tecnológicas**. 2013. 139 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2013.
- [121] JINHAO, G. A. O.; HONGWEI, G. U.; BING, X. U. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 8, p. 1097–1107, 2009.
- [122] SCHÄRTL, W. Current directions in core–shell nanoparticle design. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, p. 829, 2010.
- [123] 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.
- [124] HERRMANN, I. K. et al. Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 14, p. 3275–3281, 2009.
- [125] LI, M. et al. A facile and novel approach to magnetic  $\text{Fe@SiO}_2$  and  $\text{FeSi}_2\text{@SiO}_2$  nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 609–616, 2012.
- [126] HAN, L. et al. A facile one-pot synthesis of uniform core–shell silver nanoparticle@mesoporous silica nanospheres. **Chemical Communications**, v. 47, n. 30, p. 8536, 2011.
- [127] LIZ-MARZÁN, L. M.; MULVANEY, P. The Assembly of Coated Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7312–7326, 2003.
- [128] YANG, Y. et al. Self-assembled 3-dimensional arrays of  $\text{Au@SiO}_2$  core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities. **Surface Science**, v. 579, n. 2–3, p. 215–224, 2005.

- [129] CHERTOK, B. et al. Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors. **Biomaterials**, v. 29, n. 4, p. 487–496, 2008.
- [130] SHEVCHENKO, E. V et al. Organization of Matter on Different Size Scales : Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures Organization of Matter on Different Size Scales : Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures . **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 10, p. 653–664, 2002.
- [131] SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393–403, 2006.
- [132] NOGUÉS, J. et al. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005.
- [133] WANG, L. et al. Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21593–21601, 2005.
- [134] LI, M. 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.
- [135] JIANG, F. et al. Fabrication of iron oxide/silica core-shell nanoparticles and their magnetic characteristics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 543, p. 43–48, 2012.
- [136] SUTTEWONG, T. et al. Ordered mesoporous silica nanoparticles with and without embedded iron oxide nanoparticles: structure evolution during synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 36, p. 7807, 2010.
- [137] STOBER, W.; FINK, A. Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- [138] FARIAS, R. F. DE; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de Sílica Lamelar. **Química Nova**, v. 23, p. 88–93, 2000.
- [139] NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.
- [140] BUCKLEY, A.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **Journal of chemical education**, v. 71, n. 7, p. 599–602, 1994.
- [141] SILVA, C.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. **Journal of colloid and interface science**, v. 195, n. 2, p. 381–7, 1997.

- [142] SUN, Z. et al. Interfacial engineering of magnetic particles with porous shells: Towards magnetic core – Porous shell microparticles. **Nano Today**, v. 11, n. 4, p. 464–482, 2016.
- [143] LIZ-MARZA, L. M.; GIERSIG, M.; MULVANEY, P. Synthesis of Nanosized Gold - Silica Core - Shell Particles. **Langmuir**, v. 7463, n. 5, p. 4329–4335, 1996.
- [144] LIN, Y.-S. et al. Synthesis of hollow silica nanospheres with a microemulsion as the template. **Chemical Communications**, n. 24, p. 3542, 2009.
- [145] GORELIKOV, I.; MATSUURA, N. Single-step coating of mesoporous silica on cetyltrimethyl ammonium bromide-capped nanoparticles. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 369–373, 2008.
- [146] YE, F. et al. Uniform mesoporous silica coated iron oxide nanoparticles as a highly efficient, nontoxic MRI T2 contrast agent with tunable proton relaxivities. **Contrast Media and Molecular Imaging**, v. 7, n. 5, p. 460–468, 2012.
- [147] KIM, J. et al. Multifunctional uniform nanoparticles composed of a magnetite nanocrystal core and a mesoporous silica shell for magnetic resonance and fluorescence imaging and for drug delivery. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 44, p. 8438–8441, 2008.
- [148] LIU, J. et al. Controlled synthesis of uniform and monodisperse upconversion core/mesoporous silica shell nanocomposites for bimodal imaging. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 8, p. 2335–2341, 2012.
- [149] ZHANG, K. et al. Facile Large-Scale Synthesis of Monodisperse Mesoporous Silica Nanospheres with Tunable Pore Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 7, p. 2427–2430, 2013.
- [150] MÖLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 605–612, 2007.
- [151] XIONG, L. et al. Tunable stellate mesoporous silica nanoparticles for intracellular drug delivery. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 8, p. 1712–1721, 2015.
- [152] YOKOYAMA, M. et al. Magnetization of cadmium ferrite prepared by coprecipitation. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 2, p. 1015–1019, 1996.
- [153] COTIN, G. **Nouvelles stratégies vers la synthèse de nanoparticules magnétiques multifonctionnelles innovantes combinant imagerie par IRM et/ou thérapie par hyperthermie magnétique**. 217 f. Thèse - Université de Strasbourg (École doctorale Physique et chimie-physique), Strasbourg, 2017.

- [154] REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy**. 5. ed. New York, NY: Springer New York, v. 36, 2008.
- [155] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-RAY diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [156] DURIG, J. R. **Applications of FT-IR spectroscopy**. 18. ed. New York: Elsevier, 1990.
- [157] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [158] JR, C. P. P.; FARACH, H. A. **Theory of Magnetic Resonance**. 2. ed. New York: Jhon Willey & Soms, 1987.
- [159] GILL, V. M. S.; GERALES, C. F. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [160] COBRA, P. F. **Uso da relaxometria de RMN no domínio do tempo para estudo de íons paramagnéticos em solução**. 2012. 65 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo (Instituto de Química de São Carlos), São Carlos, 2012.
- [161] GLEBOV, A. N.; KHOKHLOV, M. V.; ZHURAVLEVA, N. E. Structural-dynamic and magnetic properties of 3d-element and 4f-element equations. **Russian journal of inorganic chemistry**, v. 37, p. 2323–2328, 1992.
- [162] VASILËV, P. A. et al. NMR analyzer of aqueous solutions of paramagnetic metal-ions. **Instruments and Experimental Techniques**, v. 37, n. 5, p. 157–165, 1995.
- [163] OLIVEIRA, O. DE et al. **Nanocharacterization Techniques**. New York: William andrew, 2017.
- [164] LIM, J. et al. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 381, 2013.
- [165] FAGALY, R. L. Superconducting quantum interference device instruments and applications. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, n. 10, 2006.
- [166] MURPHY, C. B. Thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 341–355, 1976.
- [167] BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [168] JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2. ed. New j: John Wiley & Sons, 1999.

- [169] MANZANI, D. **Aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 217 f. Tese de Doutorado - Universidade estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara, 2011.
- [170] DIEM, M. **Introduction to modern vibrational spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1993.
- [171] LONG, D. A. **The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2002.
- [172] FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Demonstração Sobre a Dispersão Inelástica de Luz. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.
- [173] JHA, A. **Inorganic Glasses for Photonics: Fundamentals, Engineering, and Applications**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2016.
- [174] SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. Boston, United States: Brooks Cole, 2014.
- [175] FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: CSIC Press, 2003.
- [176] FANG, X. et al. Study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized via a chloride-ammonia coprecipitation method: Electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7471–7475, 2009.
- [177] SILVA, J. B. et al. Characterization of porous nanocomposites formed by cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 115–122, 2005.
- [178] SARAVANAN, M.; GIRISUN, T. C. S. Nonlinear optical absorption and optical limiting properties of cadmium ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 413–419, 2015.
- [179] HARISH, K. N. et al. Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 1033, 2012.
- [180] KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1, p. 359–372, 1999.
- [181] PEDDIS, D. et al. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 29, p. 8507–8513, 2008.
- [182] PEDDIS, D. et al. Cationic distribution and spin canting in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 23, n. 42, 2011.

- [183] CLAYDEN, N. J. et al. Solid state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR study of gel derived phosphosilicate glasses. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 936–943, 2001.
- [184] SZUMERA, M. Structural investigations of silicate-phosphate glasses containing MoO<sub>3</sub> by FTIR, Raman and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 1–6, 2014.
- [185] STOCH, P. et al. Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 450, p. 48–60, 2016.
- [186] AGATHOPOULOS, S. et al. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additives. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 4, p. 322–328, 2006.
- [187] PLOTNICHENKO, V. G. et al. On the structure of phosphosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, n. 3, p. 209–226, 2002.
- [188] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- [189] ARDELEAN, I.; TODERAS, M.; FILIP, S. Influence of melting temperature on iron ions behavior in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses studied by magnetic susceptibility. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, n. 1, p. 339–341, 2004.
- [190] GANJOO, A.; GOLOVCHAK, R. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors. v. 10, n. 6, p. 1328–1332, 2008.
- [191] CHINNASAMY, C. N. et al. Polyol-process-derived CoPt nanoparticles: Structural and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10 2, p. 7583–7585, 2003.
- [192] ZHANG, Y. J. et al. A novel approach to the synthesis of CoPt magnetic nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 29, 2011.
- [193] HUANG, H. et al. Facile Fabrication of Platinum- Cobalt Alloy Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity for a Methanol Oxidation Reaction. **Nature**, n. 5, p. 1–9, 2017.
- [194] PENUELAS, J. et al. Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles. **Surface Science**, v. 602, n. 2, p. 545–551, 2008.

- [195] LIANG, X. et al. Dispersibility, Shape and Magnetic Properties of Nanoparticles. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, n. 11, p. 1644–1653, 2011.
- [196] ABRAHAMSON, H. B.; LUKASKI, H. C. Synthesis and characterization of iron stearate compounds. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 54, n. 2, p. 115–130, 1994.
- [197] CICHY, B. et al. Polyolefin oxo-degradation accelerators - A new trend to promote environmental protection. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 12, n. 4, p. 44–52, 2010.
- [198] DOU, Q.; NG, K. M. Synthesis of various metal stearates and the corresponding monodisperse metal oxide nanoparticles. **Powder Technology**, v. 301, p. 949–958, 2016.
- [199] SOON, G. K. et al. Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by “heating-up” process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 41, p. 12571–12584, 2007.
- [200] BRONSTEIN, L. M. et al. Nanoparticles by decomposition of long chain iron carboxylates: From spheres to stars and cubes. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 3044–3050, 2011.
- [201] TENG, X.; YANG, H. Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 774, 2004.
- [202] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 5. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [203] DOLCI, M. **Design of magnetic iron oxide nanoparticle assemblies supported onto gold thin films for SPR biosensor applications**. 2018. 213 f. Thèse - Université de Strasbourg, Strasbourg, 2018.
- [204] SPINKE, J. et al. Molecular Recognition at Self-Assembled Monolayers: The Construction of Multicomponent Multilayers. **Langmuir**, v. 9, n. 7, p. 1821–1825, 1993.
- [205] DAOU, T. J. et al. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. **Chemistry of Materials** v. 19, n. 22, p. 4494–4505, 2007.
- [206] SANTOYO SALAZAR, J. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles in 10-40 nm range: Composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 6, p. 1379–1386, 2011.



- [207] TAEGHWAN HYEON, SU SEONG LEE, JONGNAM PARK, Y. C. AND H. B. N. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanoystallites without a Size- Selection Process. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, n. 8, p. 12789–12801, 2001.
- [208] RAMIREZ, P. D. **Drug releasing core-shell nanoplatfoms**. 2017. 50 f. Master Thesis - Université de Strasbourg (Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg), Strasbourg, 2017.
- [209] MULLER, R. **Development of recyclable and chelating magnetic mesoporous silica materials for metal decontamination**. 2017. 50 f. Master Thesis - Université de Strasbourg (Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg), Strasbourg, 2017.
- [210] ALIAHMAD, M.; NASIRI MOGHADDAM, N. Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. **Materials Science- Poland**, v. 31, n. 2, p. 264–268, 2013.
- [211] KHAN, U. S. et al. Transformation mechanism of magnetite nanoparticles. **Materials Science- Poland**, v. 33, n. 2, p. 278–285, 2015.
- [212] GAO, M. et al. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  Core-Shell Composite Nanoparticles. **World Journal of Condensed Matter Physics**, v. 01, n. 02, p. 49–54, 2011.
- [213] LEE, J. S.; LEE, E. J.; HWANG, H. J. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -coated silica aerogel nanocomposites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, p. s702–s706, 2012.
- [214] SALKAR, R. A. et al. Elongated Copper Nanoparticles Coated with a Zwitterionic Surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 893–897, 2000.
- [215] RAMOS GUIVAR, J. A. et al. Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 158–166, 2015.
- [216] VIANA, R. B.; DA SILVA, A. B. F.; PIMENTEL, A. S. Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012.
- [217] KULKARNI, M. V. et al. Synthesis, characterization, and morphology of p-toluene sulfonic acid-doped polyaniline: A material for humidity sensing application. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 16, p. 2161–2169, 2005.

- [218] CASTAGNA, R. et al. Highly homogeneous core–sheath polyaniline nanofibers obtained by polymerisation on a wire-shaped template. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 23, p. 6779–6788, 2014.
- [219] CHEN, F. et al. Templated synthesis of monodisperse mesoporous maghemite/silica microspheres for magnetic separation of genomic DNA. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 16, p. 2439–2445, 2010.
- [220] MORNET, S. **Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales**. 2002. 221 f. Thèse - L'Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2002.
- [221] SHIBATA, N.; Horiguchi, M.; Eda Hiro, T. Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 45, n. 1, p. 115–126, 1981.
- [222] FISHER, K. H. **Spin Glasses**. United Kingdom: Cambridge University Press, 1991.