

WESLEY RENATO VIALI

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas do Tipo
Caroço@casca de Co@Pd com propriedades para aplicações
tecnológicas.**

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

Orientador. Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior

**Araraquara
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

V611s Viali, Wesley Renato
Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas do tipo caroço@casca de Co@Pd com propriedades para aplicações tecnológicas / Wesley Renato Viali. – Araraquara : [s.n], 2013
137 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior

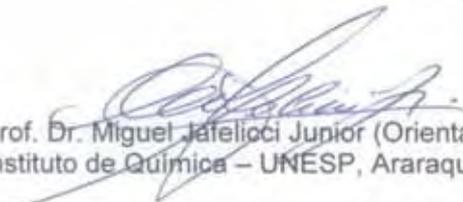
1. Físico-química. 2. Nanopartículas magnéticas. 3. Nanopartículas de cobalto. 4. Nanoestruturas. I. Título.

WESLEY RENATO VIALI

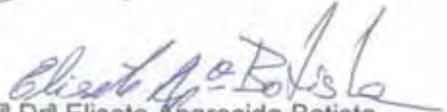
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 12 de junho de 2013.

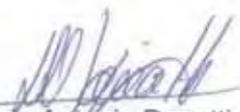
BANCA EXAMINADORA



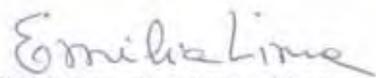
Prof. Dr. Miguel Jafelici Junior (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



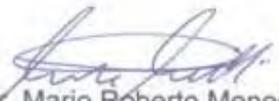
Profª Drª Elisete Aparecida Batista
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro - SP



Profª Drª Emília Celma de Oliveira Lima
Instituto de Química – UFG, Goiânia - GO



Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL, Maceió - AL

Dados pessoais

Nome Wesley Renato Viali
Filiação Antonio Donizeti Viali e Monica da Silva Viali
Nascimento 14/09/1984 - São José do Rio Preto/SP - Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2009** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Preparação, caracterização e investigação das propriedades Magnéticas em nanopartículas com estrutura core@shell
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2007 - 2009** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Título: Síntese e caracterização de nanopartículas de maguemita revestidas com ácido oleico para obtenção de fluidos magnéticos à base de óleos isolantes., Ano de obtenção: 2009
Orientador: Patricia Pommé Confessori Sartoratto
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2003 - 2006** Graduação em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Título: Desenvolvimento de fluidos magnéticos para aplicação em transformadores
Orientador: Patrícia Pommé Confessori Sartoratto
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Formação complementar

- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Escola de Nanomagnetismo.
Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em III Advanced Course on TEM.
Centro de Nanociência e Nanotecnologia Cesar Lattes, C2NANO, Brasil
- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Escola de Nanocatálise.
Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Química de Novos Materiais.
Instituto de Química Unesp CAr, IQCAR, Brasil
- 2009 - 2009** Curso de curta duração em Escola de Nanomateriais Multifuncionais.

- Centro Brasil Argentina de Nanotecnologia, CBAN, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Magnetoquímica.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Química Analítica Limpa Uma Nova Filosofia.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
- 2003 - 2003** Curso de curta duração em Educação Ambiental Para Profissionais de Química.
Associação Brasileira de Química Minas Gerais, ABQ-MG, Brasil
- 2003 - 2003** Curso de curta duração em Tecnologia de Laticínios.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
- 2003 - 2003** Curso de curta duração em Ensino de Química Em Nível Médio.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos submetidos em periódicos

1. Viali, W.R., Nunes, E. S., Santos, C. C., Silva, S.W., Aragón, F. H.; Coaquira, J. A. H., Morais, P. C., Jafelicci, M. PEGylation of SPIONs by polycondensation reactions: A new strategy to improve colloidal stability in biological media. **Journal of Nanoparticle Research**. (Submetido)

Artigos completos publicados em periódicos

1. Leite, E. S., O, SKEFF NETO, K., SARTORATTO, P. P. C., Viali, W R, Morais, P. C. Use of magnetic resonance to investigate magnetic fluids for transformers application. **Revista mexicana de fisica**. v.58, p.249 - 252, 2012.

2. Leite, E. S., Coaquira, J. A. H., Viali, W. R., Sartoratto, P. P. C., Almeida, R. L., Morais, P. C., Malik, S. K. Spin-glass-like characteristics of extremely small γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of physics: Conference Series**. v.200, p.072060/1-072060/4, 2010.

3. Viali, Wesley R., Alcantara, Gustavo B., Sartoratto, Patricia P. C., Soler, Maria A. G., Mosiniewicz-Szablewska, Ewa, Andrzejewski, Bartłomiej, Morais, Paulo C. Investigation of the Molecular Surface Coating on the Stability of Insulating Magnetic Oils. **Journal of physical chemistry. C**. v.114, p.179 - 188, 2010.

4. Leite, E. S., Oliveira, A. C., Garg, V. K., SARTORATTO, P. P. C., Viali, W. R., MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers. **Hyperfine Interactions**. v.195, p.99 -

104, 2010.

5. Morais, Paulo C., Silva, A. S., Leite, E. S., GARG, V K, Oliveira A. C., Viali, Wesley R., Sartoratto, Patricia P. C. Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v.10, p.1251 - 1254, 2010.

6. SOLER, M, ALCANTARA, G, SOARES, F, VIALI, W.R., SARTORATTO, P, FERNANDEZ, J, DASILVA, S, GARG, V, OLIVEIRA, A, MORAIS, P. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**. v.601, p.3921 - 3925, 2007.

Capítulos de livros publicados

1. Leite, E. S., OLIVEIRA, E. M., GARG, V K, SARTORATTO, P. P. C., VIALI, W.R., MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers In: **Proceedings of the 11th Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (LACAME 2008)**, 2010

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Estudo da Estabilidade Coloidal de Fluidos Magnéticos em Óleos Isolantes In: V Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão - V CONPEEX, 2008, Goiânia.

2. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Desenvolvimento de fluidos magnéticos para aplicação em transformadores In: III CONPEEX - Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da UFG - XIV Seminário de Iniciação Científica da UFG, 2006, Goiânia.

3. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Preparação de fluidos magnéticos à base de óleo isolante In: II CONPEEX - Congresso de Pesquisas, Ensino e Extensão - XIII Seminário de Iniciação Científica da UFG, 2005, Goiânia.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SANTOS, C. C., Viali, W. R., JAFELICCI JUNIOR, M. Estudo do efeito da diluição na estabilidade coloidal de fluidos de ferrita de cobalto In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

2. ASSIS, D. R., JAFELICCI JUNIOR, M., Viali, Wesley R., COUTO, G. G., Novak M. A., MELO, W. W. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis

3. ASSIS, D. R., JAFELICCI JUNIOR, M., Viali, W. R., COUTO, G. G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente

de superfície In: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Marília

4. VIALI, W.R., COUTO, G. G., JAFELICCI JUNIOR, M., NUNES, E. S. Síntese de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd por decomposição térmica In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

5. ASSIS, D. R., VIALI, W.R., COUTO, G. G., JAFELICCI JUNIOR, M. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG em via única para obtenção de fluidos magnéticos In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

6. SOLER, M. A. G., Alcantara, Gustavo B., VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C., MORAIS, P. C. Estudo da Adsorção de Ácido Oleico em Nanopartícula de Maghemita por Meio da Espectroscopia Raman In: I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman - ENBRAER, 2009, São Pedro - SP. **I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman - ENBRAER.** , 2009.

7. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C., REINO, L. A. T., MORAIS, P. C. Evaluation of colloidal stability of maghemite-based magnetic fluids for transformer application In: International Conference on Advance Materials, 2009, Rio de Janeiro.

8. Leite, E. S., Oliveira A. C., GARG, V K, Sartoratto, P. P. C., VIALI, W.R., MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers In: XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009, Águas de Lindóia - SP.

9. ASSIS, D. R., JAFELICCI JUNIOR, M., Viali, Wesley R., COUTO, G. G. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto.

10. ASSIS, D. R., JAFELICCI JUNIOR, M., **Viali, W. R.**, COUTO, G. G. Síntese Fluidos Magnéticos a Base de Nanopartículas de Níquel In: 17º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara.

11. Leite, E. S., SILVA, O., SKEFF NETO, K., SARTORATTO, P. P. C., VIALI, W.R., MORAIS, P. C. Use of magnetic resonance to investigate magnetic fluids for transformers application In: PNCSXII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2009, Foz do Iguaçu - PR.

12. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Efeito do pH na adsorção de ácido oleico em nanopartículas de gama-Fe₂O₃ In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

13. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Estudo da adsorção de ácido oleico em nanopartículas de óxido de ferro e obtenção de fluidos magnéticos orgânicos In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

14. ALCANTARA, G B, VIALI, W.R., SOLER, M. A. G., SARTORATTO, P. P. C., MORAIS, P. C. Influence of magnetite oxidation on the adsorption of oleic acid at the

nanoparticle surface In: NANO 2008 - 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro.

15. Silva A. F., Oliveira A. C., SARTORATTO, P. P. C., VIALI, W.R., MORAIS, P. C. Monitoring water-grafting coefficient of nanosized particles in oil-based magnetic fluids In: ISMANAM 2008, 2008, Buenos Aires.

16. Leite, E. S., Oliveira A. C., GARG, V K, SARTORATTO, P. P. C., VIALI, W.R., MORAIS, P. C. Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers In: XI Latin American Conference on the Application of the Mössbauer Effect - LACAME08, 2008, La Plata.

17. MORAIS, P. C., Silva A. F., Leite, E. S., GARG, V K, Oliveira A. C., VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Tailoring Magnetic Nanoparticle for Transformers Application In: 3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials - NanoSMat, 2008, Barcelona.

18. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C., ALCANTARA, G B, SOLER, M. A. G., MORAIS, P. C. The pH effect on surface-coating gamma-Fe₂O₃ nanoparticles with oleic acid In: ISMANAM 2008, 2008, Buenos Aires.

19. ALCANTARA, G B, VIALI, W.R., SOLER, M. A. G., SARTORATTO, P. P. C., da SILVA, S. W., GARG, V K, Oliveira A. C., MORAIS, P. C. Influence of the oxidation process on the molecular surface adsorption in maghemite nanoparticles In: 13 th International Conference on Surface Science, 2007, Estocolmo.

20. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos a base de gama-Fe₂O₃ e óleo mineral isolante In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

21. VIALI, W.R., da SILVA, A. V., SARTORATTO, P. P. C. Preparação de óxido de níquel suportado em sílica mesoporosa In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

22. SOLER, M. A. G., ALCANTARA, G, SOARES, F, VIALI, W.R., FERNANDEZ, J, SARTORATTO, P. P. C., da SILVA, S. W., GARG, V K, MORAIS, P. C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles In: ECOSS 24, 2006, Paris.

22. VIALI, W.R., SARTORATTO, P. P. C., LIMA, E. C. D., OLIVEIRA, E. M., MORAIS, P. C. Estudo das propriedades elétricas de fluidos magnéticos a base de nanopartículas de CoFe₂O₄ In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas.

Dedico este trabalho a minha noiva Eloiza, pela paciência e ajuda nas horas mais difíceis, aos meus pais, Antonio e Mônica e meus irmãos, pela constante demonstração de carinho, amor, compreensão e apoio durante toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior pelo privilégio de sua orientação, pelo seu exemplo, pela ajuda, pela confiança no meu trabalho e por sua valiosa amizade.

À minha noiva Eloiza, por todo o carinho e paciência, principalmente nesta reta final.

Aos meus pais, por todo o esforço e sacrifício que fizeram para minha formação.

Aos meus irmãos, pelo carinho e incentivo durante todos esses anos.

Aos amigos do laboratório, Rafael, Caio, Douglas, Rodolfo, Giselle, Taciane pela amizade, paciência e sugestões durante todo desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Miguel A. Novak e ao seu aluno Wellington W. M. Mello pelas medidas de magnetização;

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica LME/LNNano/CNPEM, pela formação em microscopia eletrônica e as medidas realizadas.

Aos professores do Instituto de Química da UNESP por tudo que me ensinaram e pela amizade adquirida.

Ao Laboratório de Microscopia Avançada (LME IQ-UNEP) pelas medidas de EDS.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho.

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste projeto.

À CAPES pela suporte financeiro através da bolsa de doutorado adquirida.

“Os lábios da Sabedoria estão fechados, exceto
aos ouvidos do Entendimento.”

O Caibalion

RESUMO

A proposta deste trabalho foi a síntese e caracterização de nanoestruturas caroço@casca de cobalto@paládio através do método de crescimento mediado por sementes. Foram utilizados como caroços magnéticos nanopartículas de cobalto obtidas pelo método da decomposição térmica assistida por redutores, utilizando alcanodiol e trietilborohidreto de lítio como redutores. Foram avaliados os efeitos do redutor utilizado para a síntese dos núcleos magnéticos, assim como os efeitos da taxa de aquecimento, concentração do precursor metálico, razão molar entre precursor metálico e agentes de superfície. O diâmetro médio das nanopartículas utilizando alcanodiol como redutor variou entre 9 e 12 nm, estas nanopartículas apresentam forte interação magnética e se mostraram não adequadas para a realização da etapa de crescimento da casca de metal nobre. O diâmetro médio das nanopartículas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor variou entre 3 e 7 nm. Neste método foi avaliada a influência da presença de precursor de metal nobre no meio reacional e crescimento do núcleo magnético através da metodologia de crescimento de sementes. As nanopartículas de cobalto obtidas por este método apresentaram comportamento superparamagnético em temperatura ambiente se mostrando adequadas para a etapa de formação da casca de metal nobre. Algumas nanoestruturas caroço@casca foram obtidas através da metodologia de crescimento via sementes, onde foram utilizados como sementes de nucleação as nanopartículas de cobalto e também nanoestruturas Co@Pd. A formação da casca de paládio foi avaliada em função da concentração de precursor de paládio no meio reacional. Também foi avaliada a obtenção de nanoestruturas caroço@casca utilizando etapas consecutivas para melhor ajuste do diâmetro final. Essas nanoestruturas mostraram diâmetros inferiores ao de seus respectivos núcleos magnéticos e o diâmetro médio pôde ser ajustado pelo aumento na concentração de precursor de paládio seja em uma etapa ou em várias etapas. Os diâmetros obtidos para as nanoestruturas variaram de 3 a 8 nm. As nanoestruturas também apresentaram comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, embora com menor intensidade quando comparado a seus respectivos núcleos. As nanopartículas de cobalto e nanoestruturas Co@Pd, foram caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica, análise

composicional por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e magnetometria SQUID.

Palavras-chaves: Nanopartículas magnéticas, nanopartículas de cobalto, nanoestruturas, caroço@casca, crescimento de sementes, nanopartículas superparamagnéticas.

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis and characterization of core@shell nanostructures through seed mediated growth, in which the magnetic cores were cobalt nanoparticle obtained by thermal decomposition of organometallic compounds in the presence of reductants, namely alkanediol and lithium triethylborohydride. The effects of reductant used in the magnetic cores were evaluated, as well as the effect of heating rate, the concentration of the metal precursor, the molar ratio between metal precursor and surfactants. The average diameter of the nanoparticles using alkanediol as reductant varied from 9 to 12 nm, these nanoparticles exhibit strong magnetic interactions and proved not suitable to carry out the formation of noble metal shell layer. The average diameter of nanoparticles using triethylborohydride as reductant varied from 3 to 7 nm. Using this synthetic route, the presence of noble metal compounds during the reduction step and the seed mediated grown of magnetic cores were evaluated. The cobalt nanoparticles synthesized showed superparamagnetic behavior at room temperature allowing its use as magnetic cores in the synthesis of noble metal shell. The core@shell nanostructures were synthesized by seed mediated route, using as seed the cobalt nanoparticles and other Co@Pd nanostructures. The palladium shell formation was evaluated as a function of concentration of palladium precursor in the reaction medium. The increase of palladium content of shell was evaluated repeating the step of formation of palladium layer, obtaining onion like structures. The nanostructures exhibited lower average diameters in comparison with their magnetic cores. Nonetheless the average diameter can be adjusted by tuning the experimental conditions, like increasing in palladium precursor contents. The average diameter of core@shell nanostructures varied from 3 to 8 nm, and they showed superparamagnetic behavior at room temperature, although less intense, due to magnetic dilution. The cobalt nanoparticle and core@shell nanostructures were characterized by, X-ray diffractometry, transmission electron microscopy, inductively coupled plasma spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, SQUID magnetometry.

Keywords: Magnetic nanoparticles, cobalt nanoparticles, nanostructures, core@shell, seed mediated growth, superparamagnetic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dispersão dos átomos superficiais em clusters cúbicos com o aumento do volume do cubo.	2
Figura 2. Evolução da teoria de bandas e densidade de estados eletrônicos com o número de átomos do sistema.	3
Figura 3. Formação do momento magnético atômico.	4
Figura 4. a) Formação dos domínios magnéticos; b) Dois domínios magnéticos separados por uma parede de domínio.	5
Figura 5. Comportamento dos momentos magnéticos em cada propriedade magnética.	7
Figura 6. Curva de MxH de material ferromagnético.	8
Figura 7. Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro.	10
Figura 8. Curvas de MxH: a) material ferromagnético e b) material superparamagnético.	11
Figura 9. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando alcanodios.	23
Figura 10. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando a rota da Injeção a quente.	24
Figura 11. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor.	26
Figura 12. Esquema do aparato experimental utilizado na etapa de crescimento da amostra CoPd-01.	28
Figura 13. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas caroço@casca.	30
Figura 14. Difractogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando como parâmetro de ajuste sintético razão de aquecimento e razão molar entre precursor de cobalto e protetores: a) Co201-10H; b) Co201-05H; c) Co202-10H e d) Co202-05H.	37
Figura 15. Difractogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando como parâmetro de ajuste sintético a concentração, tipo de redutor e método de adição: a) Co401-05H; b) Co-IQH e c) Co401-05T.	39
Figura 16. MET da amostra Co401-05T: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.	42
Figura 17. Difractogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor: a) amostra Co-01 e b) amostra Co-02.	44
Figura 18. Difractogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor na presença de precursor de paládio: a) amostra CoPd-01 e b) amostra CoPd-01c.	46
Figura 19. MET da amostra Co-03: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas, c) HR-TEM e d) difração de elétrons.	47
Figura 20. MET da amostra CoPd-01: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.	48
Figura 21. MET da amostra CoPd-02: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c) HR-TEM.	49
Figura 22. MET da amostra CoPd-01c: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.	51

Figura 23. MET da amostra CoAg-01: a) imagem de baixa magnificação; b) imagem de alta resolução.	52
Figura 24. MET da amostra CoPt-01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas; c)HR-TEM e d) difração de elétrons.	53
Figura 25. MET da amostra CoAu-01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c)HR-TEM.....	54
Figura 26. MET das amostra Co-04 e CoPd-03: a) imagem de baixa magnificação da Co-04; b) histograma da Co-04; c) difração de elétrons Co-04; d) imagem de baixa magnificação da CoPd-03; d) histograma da CoPd-03 e f) difração de elétrons da CoPd-03.	55
Figura 27. MET das amostras CoAg-02, CoPt-02 e CoAu-02: a) imagem de baixa magnificação da CoAg-02; b) histograma da CoAg-02; c) difração de elétrons CoAg-02; d) imagem de baixa magnificação da CoPt-02; e) histograma da CoPt-02; f) difração de elétrons da CoPt-02, g) imagem de baixa magnificação da CoAu-02; h) histograma da CoAu-02; i) difração de elétrons da CoAu-02.	57
Figura 28. Espectro de EDS das nanopartículas de cobalto sintetizadas: a) Co03; b) CoPd-02; c) CoAg-01; d) CoPt-01; e) CoAu-01; f) Co-04; g) CoPd-03; h) CoAg-02, i) CoPt-02 e j) CoAu-02.	59
Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica das amostras: a) Co-03; b) CoPd-02; c) CoAg-01; d)CoPt-01 e e) CoAu-01.....	61
Figura 30. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co-03 e CoPd-02: a) Curva MxH da Co-03; b) Curvas ZFC-FC da Co-03; c) Curva MxH da CoPd-02 e d) Curvas ZFC-FC da CoPd-02.	63
Figura 31. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca Co@Pd-D01.....	67
Figura 32. MET da amostra Co@Pd-D01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c) HR-TEM.	68
Figura 33. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC da amostra Co@Pd-D01: a) Curva MxH e b) Curvas ZFC-FC.	69
Figura 34. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) Co@Pd-0101; b) Co@Pd-0102; c) Co@Pd-0201 e d) Co@Pd-0202.	72
Figura 35. MET das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0102: a) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0101; b) histograma da Co@Pd-0101; c) Co@Pd-0101 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0102; e) histograma da Co@Pd-0102 e f) Co@Pd-0102 HR-TEM.	73
Figura 36. MET das amostras Co@Pd-0201 e Co@Pd0202: a) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0201; b) histograma da Co@Pd-0201; c) Co@Pd-0201 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0202; e) histograma da Co@Pd-0202 e f) Co@Pd 0202 HR-TEM.....	75
Figura 37. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0102: a) Curva MxH da Co@Pd-0101; b) Curvas ZFC-FC da Co@Pd-0101; c) Curva MxH da Co@Pd-0102 e d) curvas ZFC-FC da Co@Pd-0102.	77
Figura 38. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) CoPd@Pd-0101 e b) CoPd@Pd-0102.	80
Figura 39. MET da amostra CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102: a) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-0101; b) histograma da CoPd@Pd-0101; c) CoPd@Pd-0101 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-0102; e) histograma da CoPd@Pd-0102 e f) CoPd@Pd-0102 HR-TEM.	81
Figura 40. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102: a) Curva MxH da CoPd@Pd-0101; b) Curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-0101; c) Curva MxH da CoPd@Pd-0102 e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-0102.	83

Figura 41. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) CoPd@Pd-01c01 e b) CoPd@Pd-01c02.....	86
Figura 42. MET das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd0-1c02: a) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-01c01; b) histograma da CoPd@Pd-01c01; c) CoPd@Pd-01c01 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-01c02; e) histograma da CoPd@Pd-01c02 e f) CoPd@Pd-01c02 HR-TEM.	87
Figura 43. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd-01c02: a) Curva MxH da CoPd@Pd-01c01; b) Curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-01c01; c) Curva MxH da CoPd@Pd-01c02 e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-01c02.....	89
Figura 44. Espectro de EDS das nanoestruturas caroço@casca sintetizadas: a) Co@Pd-03; b) CoPd@Pd-02; c) CoAg@Pd-01; d) CoPt@Pd-01; e) CoAu@Pd-01; f) Co@Pd-04; g) Co@PdPd-03; h) CoAg@Pd-02, i) CoPt@Pd-02 e j) CoAu@Pd-02.	92
Figura 45. Curvas de análise termogravimétrica das amostras a) Co@Pd-03; b) CoPd@Pd-02; c) CoAg@Pd-01; d)CoPt@Pd-01 e e) CoAu@Ps-01.	93
Figura 46. MET de transmissão da amostra Co@Pd-03: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma e c) HR-TEM.....	94
Figura 47. MET da amostra Co@Pd-04: a) imagem de baixa magnificação; b) Difração de elétrons e c) histograma.	95
Figura 48. MET da amostra CoPd@Pd-02: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma e c) HR-TEM.	96
Figura 49. MET da amostra CoPd@Pd-03: a) imagem de baixa magnificação; b) Difração de elétrons e c) histograma.....	97
Figura 50. MET da amostra de imagem de baixa magnificação; alta resolução e histograma das amostras a) CoAg@Pd-01, b) CoPt@Pd-01 e c) CoAu@Pd-01.....	99
Figura 51. MET da amostra de imagem de baixa magnificação e histograma das amostras: a) CoAg@Pd-02, b) CoPt@Pd-02 e c) CoAu@Pd-02.	101
Figura 52. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02: a) Curva MxH da Co@Pd-03; b) Curvas ZFC-FC da Co@Pd-03; c) Curva MxH da CoPd@Pd-02e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-02.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sumario comparativo entre os métodos de síntese de nanopartículas	15
Tabela 2. Reagentes utilizados.....	21
Tabela 3. Condições de síntese das amostras de nanopartículas de cobalto utilizando como redutores os alcanodióis	24
Tabela 4. Condições reacionais na obtenção de nanopartículas de cobalto utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor.....	27
Tabela 5. Características das sínteses das nanopartículas de Co@Pd.....	31
Tabela 6. Valores dos diâmetros obtidos por difração de raios X.	40
Tabela 7. Dados estruturais e composicionais das nanopartículas de cobalto.	60
Tabela 8. Perdas de massa das nanopartículas de cobalto.	62
Tabela 9. Propriedades magnéticas das amostras Co-03 e CoPd-02.....	64
Tabela 10. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas em função da concentração de precursor de paládio.	71
Tabela 11. Propriedades magnéticas das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0102.....	77
Tabela 12. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas caroço@casca, utilizando caroços contendo paládio.	79
Tabela 13. Propriedades magnéticas das nanoestruturas utilizando caroços contendo paládio.	83
Tabela 14. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas em utilizando caroços submetidos à etapa de crescimento.....	85
Tabela 15. Propriedades magnéticas das nanoestruturas utilizando caroços submetidos à etapa de crescimento.....	88
Tabela 16. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas caroço@casca.	91
Tabela 17. Resíduo obtido por análise termogravimétrica das nanoestruturas caroço@casca.	94
Tabela 18. Propriedades magnéticas das nanoestruturas Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02.	103

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ac	Acetato
acac	acetilacetato
D_C	Diâmetro crítico magnético
D_{DRX}	Diâmetro de cristalito por difratometria de raios X
DRX	Difratometria de raios X
D_{TEM}	Diâmetro médio por microscopia eletrônica de transmissão
emu	Unidade eletromagnética (<i>electromagnetic unit</i>)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FC	<i>Field cooled</i>
fcc	Cúbico de face centrada
H_C	Campo coercivo
hcp	Hexagonal compacto
HR-TEM	Microscopia eletrônica de alta resolução
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido
k_B	Constante de Boltzmann
K_{mag}	Constante de anisotropia magnética
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
M_R	Magnetização remanente
M_S	Magnetização de saturação
SQUID	Dispositivo supercondutor de interferência quântica (<i>superconducting quantum interference device</i>)
σ	dispersão estatística
T	Temperatura
T_B	Temperatura de bloqueio
T_C	Temperatura Curie
TGA	Análise termogravimétrica

THF	Tetrahidrofurano
T_N	Temperatura de Néel
θ_{mag}	Ângulo entre o eixo de fácil magnetização
μ_B	Magnéton de Bohr
X	Susceptibilidade magnética
ZFC	<i>Zero-Field Cooled</i>

SUMÁRIO

1. Introdução e Revisão Bibliográfica	1
1.1. Magnetismo e Nanopartículas magnéticas.	4
1.1.1. Introdução ao magnetismo	4
1.1.2. Propriedades magnéticas de nanopartículas.....	9
1.2. Síntese de nanopartículas magnéticas	12
1.3. Nanopartículas caroço@casca	15
2 Objetivos.....	20
3. Parte Experimental	21
3.1 Materiais	21
3.2 Síntese das nanopartículas de cobalto e nanopartículas caroço@casca cobalto@paládio.....	22
3.2.1. Síntese de nanopartículas de cobalto pelo método da decomposição térmica assistida por redutor utilizando alcanodiol.....	22
3.2.2. Síntese de nanopartículas de cobalto reduzidas com trietilborohidreto de lítio ...	25
3.2.2.1. Síntese de nanopartículas de Cobalto com trietilborohidreto de lítio em presença do precursor de metal nobre.	25
3.2.2.2. Síntese de nanopartículas de Cobalto a partir de sementes de cobalto	27
3.2.3. Síntese das Nanopartículas Caroço@casca de Co@Pd.....	28
3.3 Métodos físicos e químicos de caracterização	31
3.3.1. Difractometria de raios X (DRX).....	32
3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons de aérea selecionada (SAED).....	32
3.3.3. Análise do teor de paládio e cobalto por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES).....	33
3.3.4. Determinação composicional das nanopartículas e nanoestruturas através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	33
3.3.5. Medidas de magnetização SQUID:.....	33
3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	34
4 Resultados e Discussões	35
4.1. Síntese das nanopartículas de cobalto	35
4.1.1. Síntese das nanopartículas de cobalto pelo método decomposição térmica assistida por redutor utilizando alcanodiol.....	36
4.1.2. Síntese de nanopartículas de cobalto com trietilborohidreto de lítio.....	43

4.1.2.1. Caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas de cobalto sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor	43
4.2. Síntese das nanopartículas caroço@casca de Co@Pd	65
4.2.1. Síntese das nanopartículas de Co@Pd utilizando núcleos magnéticos reduzidos utilizando alcanodiol.	66
4.2.2. Efeito da concentração do precursor de paládio na obtenção de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd.....	70
4.2.3. Efeito da utilização de caroços magnéticos sintetizados na presença de precursores de paládio na obtenção de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd	78
4.2.4. Efeito da utilização de caroços magnéticos submetidos a etapa de crescimento na obtenção de nanopartículas caroço@casca de CoPd@Pd	84
4.2.5. Outras estruturas caroço@casca obtidas	90
Súmario dos Resultados	104
Conclusões.....	107
Referências	108

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A química e a física de sistemas em escala nanométrica experimentaram um salto de desenvolvimento no século passado, principalmente pela elaboração de novas estratégias para a fabricação, caracterização e manipulação de estruturas artificiais na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Este avanço foi alcançado pelo desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de investigação, caracterização e manipulação destes materiais nanométricos. Estes avanços conduziram o surgimento de uma nova área do conhecimento interdisciplinar denominada Nanotecnologia, que engloba diversas áreas de pesquisa como, engenharia, física, química, ciência de materiais e biologia molecular.¹

A nanotecnologia é o termo empregado para descrever a obtenção e utilização de materiais com características estruturais intermediárias à de seus átomos constituintes e dos materiais em volume estendido, onde pelo menos uma de suas dimensões esteja na ordem nanométrica. O controle adequado das propriedades das estruturas na escala nanométrica pode nos conduzir a novos dispositivos e tecnologias.²

Materiais nanoestruturados, ou nanomateriais, são definidos como materiais que apresentem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm) e apresentando comportamento intermediário entre o material em volume estendido e dos átomos ou moléculas que o compõem.³

As propriedades peculiares dos nanomateriais advêm da grande fração de átomos exposta na superfície das partículas e do número finito de átomos no material ou em uma dimensão do material.⁴ Efeitos provenientes dos átomos de superfície e do alto valor da relação entre superfície e volume são a razão principal para a mudança nas propriedades químicas e físicas nos nanomateriais. Do ponto de vista energético, um decréscimo no tamanho do material resulta em um aumento na fração de energia superficial e, portanto do potencial químico do material.

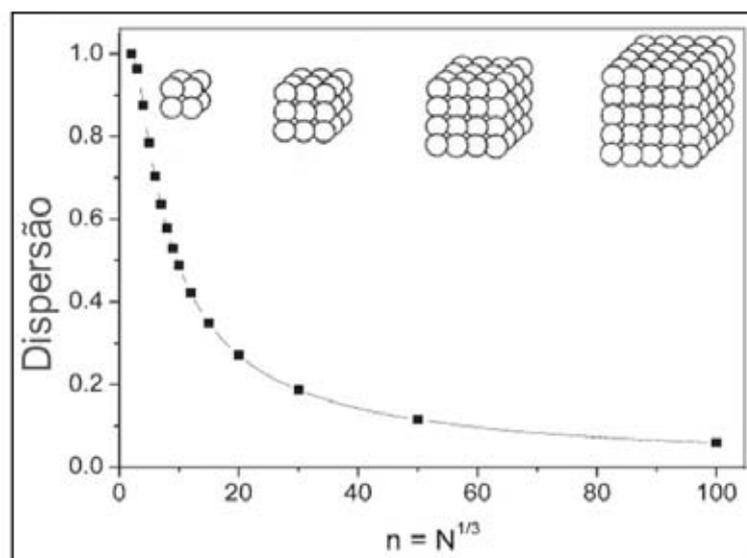
Efeitos quânticos de tamanho, como confinamento de portadores de carga e a dependência entre a estrutura eletrônica com o tamanho da partícula, se manifestam quando o tamanho do sistema é proporcional ao comprimento de onda de de-Broglie dos elétrons, fônons ou éxcitons que se propagam por estes materiais e são responsáveis pelo aparecimento de características físicas e químicas peculiares

como propriedades elétricas, ópticas e magnéticas não comuns aos seus sólidos estendidos.⁵⁻¹¹

Se considerarmos, por exemplo, um cristal inorgânico composto por um número reduzido de átomos, permitindo que suas dimensões estejam na escala nanométrica, suas propriedades serão diferentes das de um único átomo ou molécula que compõem este material. Assim como não podemos esperar que estas propriedades sejam as mesmas do material em volume estendido. Neste caso o número de átomos na superfície do cristal em relação ao número total de átomos, (razão superfície volume) é muito alto e, portanto a contribuição destes nas propriedades do cristal será maior. Em decorrência do tamanho reduzido deste cristal a sua estrutura eletrônica está situada em uma posição intermediária entre os estados discretos observados em um sistema atômico e a estrutura de bandas de um sólido em volume estendido.¹

A figura 1 esquematiza a influência da razão de átomos superficiais e o número de átomos presentes com o aumento do volume dos nanomateriais, a dispersão é a relação entre átomos de superfície e o número total de átomos no volume, n é o número de átomos ao longo de uma das bordas de um cubo, N é o número total de átomos do cubo.

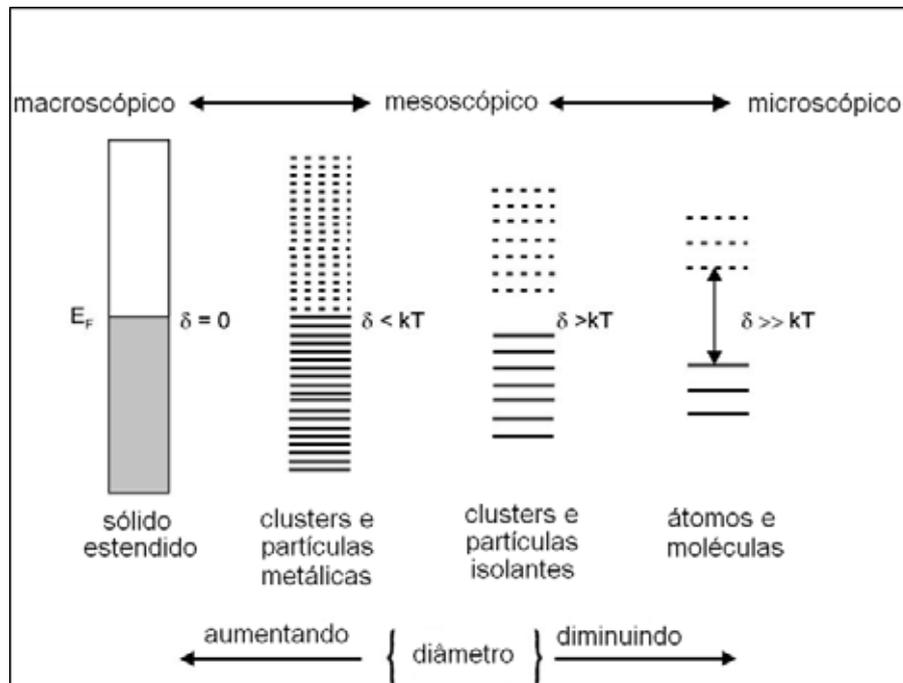
Figura 1. Dispersão dos átomos superficiais em clusters cúbicos com o aumento do volume do cubo.



Fonte: Roduner, E. (2006)³. Adaptada pelo autor deste trabalho.

A figura 2 apresenta o efeito do tamanho finito da partícula na densidade de estados eletrônicos dos nanomateriais;

Figura 2. Evolução da teoria de bandas e densidade de estados eletrônicos com o número de átomos do sistema.



Fonte: Roduner, E. (2006)³. Adaptada pelo autor deste trabalho.

O aumento da área de superfície e as mudanças na composição química em nanopartículas vêm sendo explorados há algum tempo a fim de aperfeiçoar a reatividade e a especificidade química de sistemas finamente divididos.¹² Recentemente o interesse em materiais em escala nanométrica tem se intensificado, haja vista as inúmeras aplicações destes nanomateriais em aplicações tecnológicas¹³⁻¹⁵ e em biomedicina¹⁶⁻²². Este crescente interesse pode ser vinculado à promessa de descobrir e vincular as propriedades distintas dos nanomateriais com a dimensão do material e controlar estas novas propriedades com o ajuste do tamanho do material²³ permitindo a aplicação destas em novos materiais e dispositivos tecnológicos²⁴⁻²⁷.

1.1. Magnetismo e Nanopartículas magnéticas.

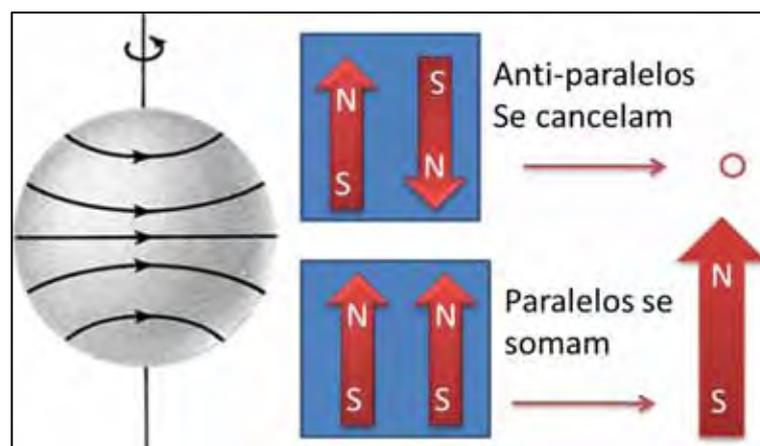
1.1.1. Introdução ao magnetismo

Para compreender as características e propriedades magnéticas presente em nanopartículas é necessário conhecer alguns conceitos e definições sobre o magnetismo, estes serão apresentados de forma simples a seguir.

O magnetismo de uma substância está associado às propriedades magnéticas do elétron. Além da carga elétrica, o elétron possui um momento angular intrínseco – o spin – que gera seu momento magnético – o magnéton de Bohr (μ_B). Quando o elétron está ligado a um núcleo, o momento magnético no átomo aparece quando uma camada eletrônica não está completamente preenchida e o spin total e o momento angular orbital não se cancelam.²⁸ O momento angular orbital e o spin do elétron dão origem ao dipolo magnético. A interação dos elétrons mais externos com seus vizinhos gera o aparecimento de bandas de energia com estados delocalizados, principalmente em metais. Esses elétrons interagem de diferentes formas, produzindo diferentes comportamentos magnéticos.²⁸

A figura 3 mostra a representação da formação do momento magnético atômico.

Figura 3. Formação do momento magnético atômico.

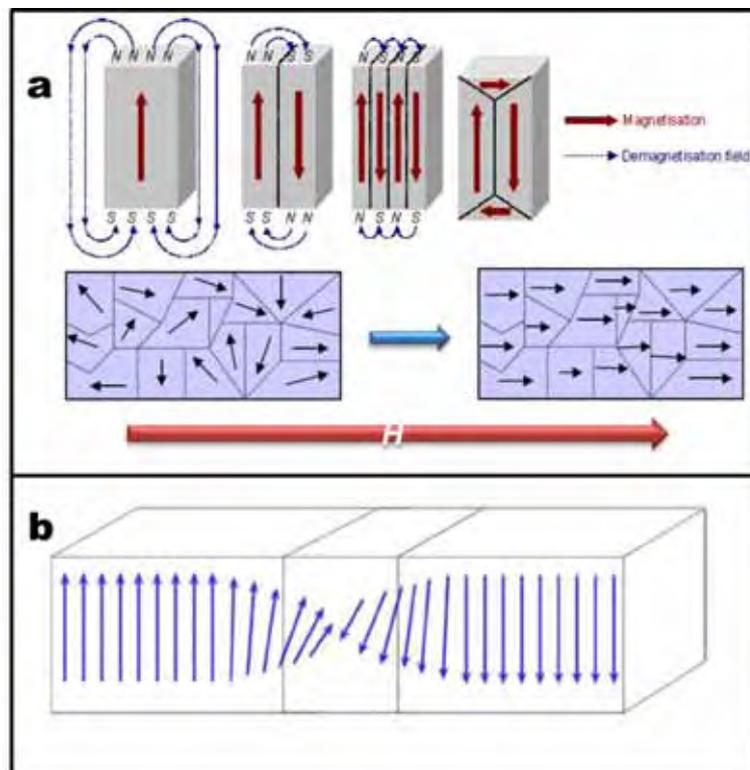


Fonte: Culity, B. D.; Graham, C. D. (2009). Adaptada pelo autor deste trabalho.

Em um sólido magnético os dipolos individuais de grandes grupos de átomos se mantém alinhados entre si devido a um forte acoplamento, mesmo na ausência de campo magnético externo, esses grupos são chamados de domínios magnéticos

e se formam para minimizar a energia magnética presente no sólido. Um domínio magnético é separado de outro por uma barreira, a parede de domínio que consiste em uma região de alguns nanômetros, onde os momentos magnéticos atômicos são gradativamente alinhados com o domínio magnético adjacente.²⁸ A figura 4a mostra esquematicamente a formação dos domínios magnéticos e a figura 4b mostra a representação da mudança gradativa dos momentos magnéticos nas paredes de domínio magnético.

Figura 4. a) Formação dos domínios magnéticos; b) Dois domínios magnéticos separados por uma parede de domínio.



Fonte: Cullity, B. D.; Graham, C. D. (2009). Adaptada pelo autor deste trabalho.

Os materiais magnéticos são classificados de acordo com a resposta de sua magnetização à aplicação de campos magnéticos, chamada de susceptibilidade magnética (χ). A susceptibilidade magnética (χ), é a magnetização (M) que o material apresenta em função do campo aplicado (H), pode ser observada pela análise das curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$). De acordo com o comportamento da magnetização com o campo aplicado as propriedades magnéticas dos materiais podem ser classificadas em.²⁹

i) Diamagnetismo: esta é uma propriedade que todos os materiais que tem cargas em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou a sua variação. É caracterizada por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura, ou seja a magnetização induzida por um campo externo é contrária e proporcional ao campo;

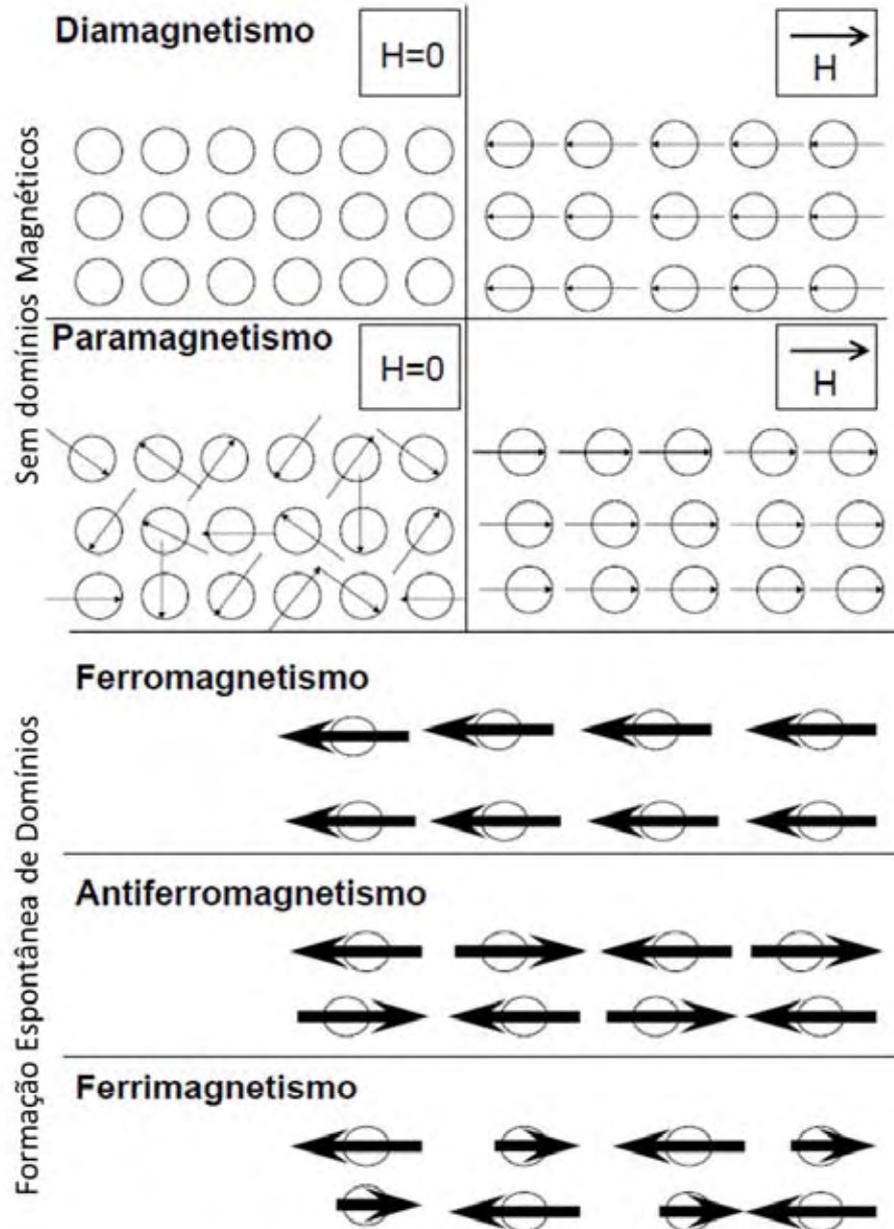
ii) Paramagnetismo: caracteriza-se por uma susceptibilidade positiva e pequena com resposta linear e proporcional ao campo aplicado, e dependendo de sua origem tem uma forte dependência com a temperatura. O paramagnetismo pressupõe a existência de momentos magnéticos nos materiais. Esses momentos podem ser de origem atômica, molecular ou nuclear.

iii) Ferromagnetismo: caracteriza-se por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura, conhecida como Temperatura de Curie (T_C), abaixo da temperatura de Curie os materiais são ferromagnéticos e acima são paramagnéticos, ou seja, essa é uma temperatura de transição de fase magnética. Na ausência de campo magnético os domínios estão alinhados de forma aleatória de modo que a magnetização resultante seja a mínima possível, entretanto quando um campo magnético é aplicado ao material os domínios todos se alinham em uma mesma direção resultando em um grande valor de magnetização.

iv) Antiferromagnetismo: é originado pela interação entre os spins, mas essa interação tende a alinhar os momentos magnéticos de domínios magnéticos diferentes em direções opostas, assim os momentos magnéticos vizinhos se cancelam mutuamente. O comportamento da magnetização em função do campo é semelhante à de um paramagneto, mas as origens deste comportamento são diferentes, pois no caso de materiais antiferromagnéticos o ordenamento magnético é de longo alcance.

v) Ferrimagnetismo: os materiais ferrimagnéticos também se ordenam em subredes cristalinas que apresentam cada uma delas magnetizações espontâneas em direções distintas. Entretanto, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos, as subredes não são equivalentes resultando em uma soma não nula das magnetizações. Os materiais ferrimagnéticos apresentam, portanto, magnetização espontânea. A figura 5 sumariza as os comportamentos magnéticos citados anteriormente

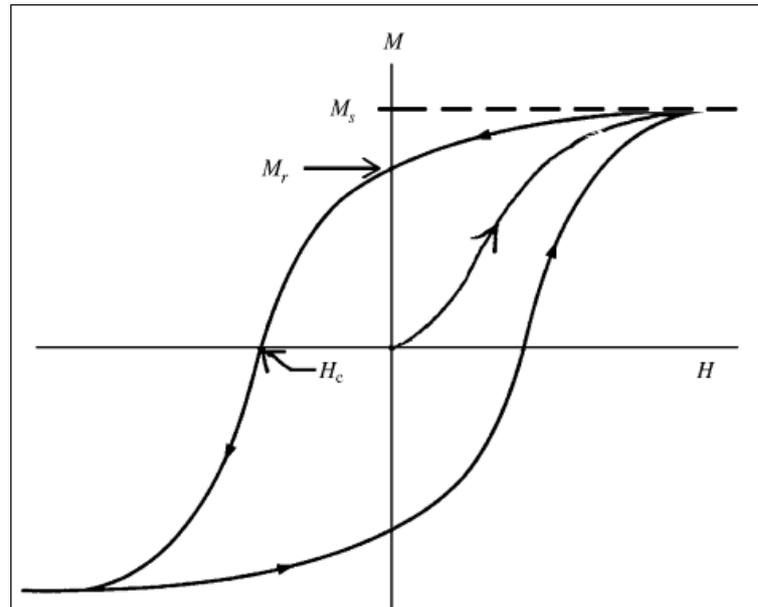
Figura 5. Comportamento dos momentos magnéticos em cada propriedade magnética.



Fonte: Rosensweig, R. E. (1985)³⁰. Adaptada por Alcântara, G. B. (2007)³¹.

Além do comportamento magnético do material, informações como valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C), importantes para caracterizar os materiais magnéticos podem ser obtidas das curvas de $M \times H$. A figura 6 mostra uma curva de magnetização de um material ferromagnético, exibindo a histerese magnética.²⁹

Figura 6. Curva de MxH de material ferromagnético.



Fonte: Sorensen, C.M. (2002).

Analisando a curva de magnetização em função do campo, um material no caso ferromagnético em um primeiro momento tem magnetização nula, ao aplicar-se um campo magnético em uma determinada direção, os momentos magnéticos dos domínios magnéticos presentes no material, começam a se orientar na mesma direção, até alcançar um máximo de magnetização. Este máximo é a magnetização de saturação (M_s), região da curva de MxH, onde todos os domínios magnéticos do material estão alinhados na mesma direção.

Aplicando o campo magnético agora no sentido oposto, os domínios magnéticos agora terão sua orientação alterada para a direção oposta, quando o valor do campo magnético é nulo, a magnetização apresentada pela amostra é a magnetização remanente (M_R), que é a magnetização residual, devido ao acoplamento de momentos magnéticos resultantes do alinhamento que surge após a saturação em uma determinada direção.

Se continuarmos a aplicar o campo magnético na direção oposta, obteremos um valor de campo, para o qual a magnetização do material será nula novamente, o campo coercivo ou coercividade (H_C) que é o valor de campo magnético, aplicado no sentido oposto ao inicial, necessário para levar os valores de magnetização novamente à zero.²⁸

Além das curvas de magnetização em função do campo também podemos tirar informações relevantes do comportamento magnético de um material através das curvas de magnetização em função da temperatura.

A medida da magnetização de amostras resfriadas na ausência de campo (ZFC) e na presença de campo (FC) é um procedimento bastante útil na determinação de propriedades magnéticas de nanopartículas como o superparamagnetismo.³² Com ela podemos saber rapidamente se há irreversibilidade no sistema e em que faixa de temperatura ela ocorre, podemos estimar rapidamente a temperatura média de bloqueio (T_B) do material, abaixo da qual os momentos magnéticos das partículas estão bloqueados. Quando não há interações dipolares magnéticas entre as partículas, é possível obter a distribuição de volumes das partículas por intermédio da distribuição de temperaturas de bloqueio.

1.1.2. Propriedades magnéticas de nanopartículas

As propriedades magnéticas de nanomateriais, especialmente nanopartículas, merecem destaque. Entre as propriedades diferenciadas apresentadas por estes decorrentes dos efeitos de tamanho finito e alta relação entre área superficial e volume.^{6,33}

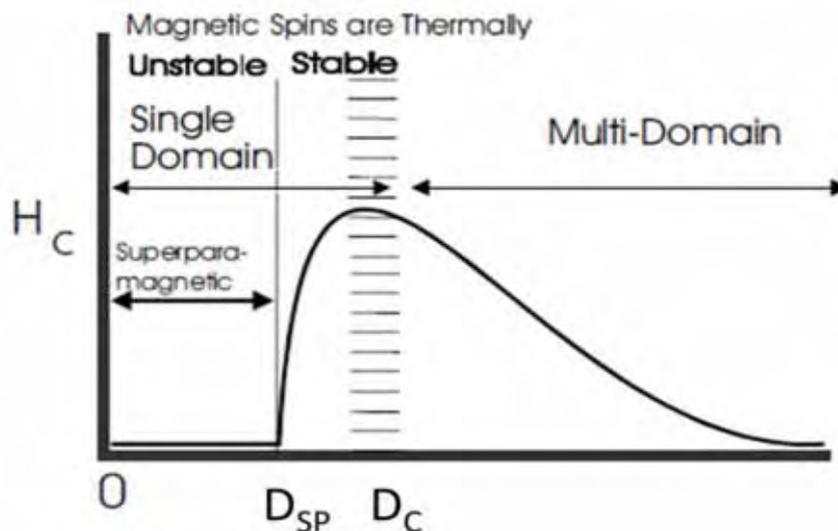
As nanopartículas magnéticas apresentam propriedades magnéticas que são pronunciadamente diferentes daquelas apresentadas por seus sólidos em volume estendido. Em especial a magnetização (por átomos) e a anisotropia magnética das nanopartículas podem ser maiores de que seus sólidos estendidos, enquanto a diferença em propriedades, como as temperaturas de Curie (T_C) (temperatura de transição ferromagnética para paramagnética) e Néel (temperatura de transição antiferromagnética para paramagnética) (T_N), podem ser da ordem de centenas de graus.³² Além dessas diferenças algumas propriedades magnéticas incomuns são encontradas em nanomateriais, como magnetorresistência gigante (efeito quântico presente em nanomateriais que apresentam fases ferromagnéticas e diamagnética em contato entre si, na qual há um decréscimo na resistência magnética sob à aplicação de um campo magnético)^{34,35} e alto efeito magnetocalórico anormal (crescimento do efeito magnetocalórico mesmo com a redução do ordenamento cristalino em nanopartículas)³⁶.

Duas das características mais estudadas em nanopartículas magnéticas é o limite crítico de monodomínio magnético e o superparamagnetismo.

O limite crítico de monodomínio magnético corresponde ao valor de diâmetro onde a partícula sofre a transição do estado de multidomínios magnéticos para o estado de monodomínio magnético.^{13,33} Com a redução do tamanho da partícula para um diâmetro crítico (D_c), a formação de paredes de domínios magnéticos se torna energeticamente desfavorável. Este processo é conduzido pelo balanço entre a energia magnetostática, a qual aumenta proporcionalmente com o volume da partícula e a energia de barreira de domínio, que é proporcional a área interfacial entre os domínios magnéticos. Abaixo do limite de monodomínio a partícula requer mais energia para criar uma barreira de domínio do que para suportar a energia magnetostática do estado de monodomínio magnético.⁶ No limite crítico de monodomínio magnético todos os spins estão alinhados na mesma direção, conseqüentemente a coercividade (H_c) da partícula é máxima.³²

A figura 7 mostra a curva esquemática de coercividade em função do tamanho da partícula magnético.

Figura 7. Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro.



Fonte: Culity, B. D.; Graham, C. D. (2009). Adaptada pelo autor deste trabalho.

Com a redução do tamanho da partícula abaixo do diâmetro crítico de monodomínio (D_c), os spins começam a ser afetados pelas flutuações térmicas cada vez mais, alcançando um estado superparamagnético. O superparamagnetismo

pode ser compreendido considerando o comportamento de uma partícula isolada apresentando monodomínio magnético. A energia magnética anisotrópica ($E(\theta_{mag})$) por partícula (energia responsável por manter os momentos magnéticos alinhados em uma determinada direção) pode ser expressa de acordo com a equação 1:

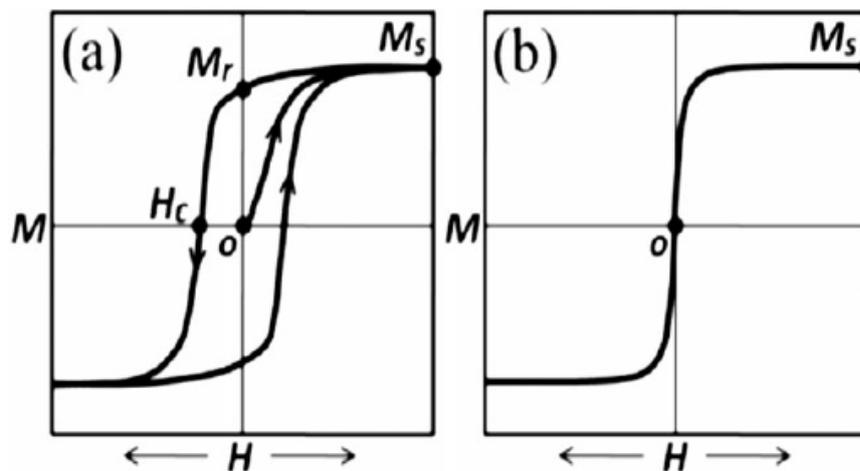
$$E(\theta_{mag}) = K_{mag}V \sin^2 \theta_{mag} \quad (\text{equação 1})$$

Onde V é o volume da partícula, K_{mag} é a constante de anisotropia magnética e θ_{mag} é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e a magnetização do material, deste modo a barreira de energia que separa duas direções de fácil magnetização é dada por $K_{mag}V$.

Quando o diâmetro da partícula diminui, a barreira de energia $K_{mag}V$, também diminui, se o valor da energia térmica, $k_B T$ for maior que o valor da barreira de energia $K_{mag}V$, o sistema se comportara como um paramagneto, mas invés de possuir momentos magnéticos atômicos, há agora um momento magnético gigante (super) no interior de cada partícula.¹³

As partículas superparamagnéticas não possuem histerese magnética e os dados das curvas de magnetização em função do campo, $M \times H$ em várias temperaturas se sobrepõem.³³ A figura 8 apresenta uma curva de magnetização em função do campo aplicado teórica de um material ferromagnético em comparação com um material superparamagnético.

Figura 8. Curvas de $M \times H$: a) material ferromagnético e b) material superparamagnético.



Fonte: Frey, A. et al (2009)²²

A temperatura abaixo da qual o sistema passa do regime superparamagnético para um estado bloqueado (estado na qual a energia térmica não é capaz de mudar a orientação do momento magnético) é denominada temperatura de bloqueio (T_B). A temperatura de bloqueio depende da constante de anisotropia do material, tamanho da partícula, campo magnético aplicado e da janela de tempo da medida experimental.³³

As características magnéticas decorrentes dos efeitos de superfície em nanopartículas são devido ao aumento da proporção de átomos superficiais com a redução do tamanho da partícula. A maior proporção de átomos superficiais nas quais implica em um aumento na contribuição dos efeitos de superfície nas propriedades magnéticas.⁴ Estes átomos superficiais apresentam quebra de simetria local que pode induzir mudanças na estrutura de bandas, constante de célula ou mesmo apresentarem números de coordenação reduzidos.³² Sob essas condições, efeitos relacionados à superfície ou efeitos de interface, como anisotropia superficial³³ e interações de troca entre caroço e superfície como a anisotropia de troca (*exchange bias*)^{11,37} podem ocorrer.

Estas propriedades peculiares têm impulsionado a obtenção e aplicação de nanopartículas magnéticas discretas com tamanhos, de 2-100 nm, especialmente na faixa de 2-20 nm devido às aplicações em gravação magnética de alta densidade^{38,39}, ferrofluidos²⁷, refrigeração magnética⁴⁰, agentes de contraste de imagem por ressonância magnética^{41,42}, carregadores de fármacos⁴³⁻⁴⁶ e catalisadores⁴⁷.

A utilização de nanopartículas magnéticas nas áreas anteriormente citadas está intimamente ligada às propriedades decorrentes da composição e tamanho do material magnético como também das características do revestimento de sua superfície. Além de proteger e estabilizar o “caroço” magnético, o revestimento permite o controle das interações entre as nanopartículas e também pode possibilitar uma futura funcionalização dependendo da aplicação desejada.^{13,48}

1.2. Síntese de nanopartículas magnéticas

Numerosos estudos para produzir nanopartículas magnéticas, fundamentados nos conceitos e procedimentos químicos e físicos, vêm sendo empregados com base em duas abordagens: 1) de cima para baixo (*top-down*), utilizando métodos

físicos de ruptura do volume estendido até as dimensões nanométricas e 2) de baixo para cima (*botton-up*), por métodos químicos em solução e sistemas de química coloidal. A vantagem dos métodos físicos, incluindo *sputtering*, evaporação de metais e moagem, é a produção de nanopartículas em grande quantidade.³³ Porém, obter sistemas monodispersos por meio destes métodos de síntese é difícil. Os métodos *botton-up* utilizados na química de coloides resultam, em muitos casos, em sistemas monodispersos de nanopartículas uniformes em tamanho e forma, embora em escala de gramas de produto.¹³

Nos últimos anos uma grande diversidade de trabalhos relacionados à síntese de nanopartículas magnéticas tem sido reportada na literatura.^{21,22,33,49} Entre os métodos mais comuns para a obtenção de nanopartículas magnéticas por via química estão a coprecipitação, a decomposição térmica, síntese em microemulsão e síntese solvotermal.¹³

i) Coprecipitação: é um método fácil e conveniente para a síntese de óxidos de ferro (ferritas) a partir da solução aquosa de seus sais e da adição de uma base sob atmosfera inerte a temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. O controle da forma, tamanho e composição dependem do tipo de sal utilizado, razão entre eles²¹, temperatura, pH e força iônica do meio⁵⁰. Partículas obtidas pelo método da coprecipitação tendem a serem mais polidispersas em relação aos demais métodos.

ii) Decomposição térmica: a síntese de nanopartículas magnéticas pelo método da decomposição térmica foi inspirada na síntese de nanocristais de semicondutores de alta qualidade.^{5,51,52} Consiste na decomposição térmica de compostos de coordenação em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição contendo surfactantes.^{53,54} As razões molares iniciais entre os precursores, surfactantes e o solvente são parâmetros fundamentais para o controle da morfologia e tamanho das nanopartículas magnéticas.^{23,55} A temperatura de reação, tempo de reação e o tempo de maturação das partículas também podem influenciar o controle do tamanho e morfologia das nanopartículas.⁵⁵

A decomposição térmica permite um controle mais preciso das etapas de nucleação e crescimento, onde em muitos casos as etapas podem ser facilmente separadas. Outra vantagem do método da decomposição térmica é a obtenção de nanopartículas magnéticas metálicas, as quais apresentam valores de magnetização

maiores quando comparado aos óxidos.⁵⁶ Como desvantagem a utilização de solventes orgânicos e muitas vezes tóxicos, dificulta a aplicação deste método em aplicações biomédicas sem um prévio tratamento.²¹

iii) Microemulsão: uma microemulsão é uma dispersão isotrópica termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, onde os microdomínios de um ou ambos os líquidos são estabilizados por um filme interfacial de moléculas de surfactante.⁵⁷ Na síntese de nanopartículas magnéticas a microemulsão pode atuar como um nanoreator para a formação das nanopartículas. O tamanho da micela reversa é determinado pela razão água surfactante.⁵⁸ O método da microemulsão permite um controle preciso do tamanho das nanopartículas em uma faixa muito ampla de tamanhos com distribuição muito estreita, entretanto as dificuldades em obter grandes quantidades e de se redimensionar o sistema para obtenção de uma maior quantidade de partículas se torna um entrave para a utilização deste método.¹³

iv) Síntese solvotérmica: se caracterizam quando as reações são conduzidas em um vaso selado, onde os solventes podem alcançar temperaturas maiores que seu ponto de ebulição pelo aumento da pressão autógena resultante do aquecimento do sistema reacional.¹⁵

As reações químicas conduzidas quando a água é utilizada como solvente, são denominadas hidrotérmicas. Geralmente, nestas condições, os solventes empregados encontram-se no estado supercrítico e as características do estado supercrítico, como baixa viscosidade e a facilidade na dissolução de compostos, são exploradas neste tipo de síntese.

As vantagens e desvantagens dos métodos de síntese mencionados são sumarizadas na tabela 1.

Tabela 1. Sumario comparativo entre os métodos de síntese de nanopartículas

Método de Síntese	Síntese	Temp.de reação (°C)	Tempo de reação	Solvente	Distribuição de tamanhos	Controle de forma
Coprecipitação	Muito simples, condições ambientes	20 - 90	Minutos	Água	Relativamente estreita	baixo
Decomposição Térmica	Complicado, Atmosfera inerte	100 - 320	Horas, dias	Compostos orgânicos	Muito estreita	Excelente
Microemulsão	Complicado, condições ambientes	20 – 50	Horas	Compostos orgânicos	Relativamente estreita	baixo
Síntese Solvotérmica	Simples, altas pressões	100 – 220	Horas, dias	Água ou compostos orgânicos	Muito estreita	Muito boa

Fonte: Lu, A-H. (2007). Adaptada pelo autor deste trabalho

A estabilidade química das nanopartículas magnéticas é crucial para quase todas as aplicações, especialmente em nanopartículas metálicas tais como Fe, Co e Ni e suas ligas, que são muito sensíveis a oxidação. Manter a estabilidade destas partículas por um longo período de tempo sem que ocorra aglomeração e oxidação, é imprescindível para as aplicações dessas nanopartículas. Deste modo, a principal dificuldade para o uso de nanopartículas metálicas ou ligas vem da sua instabilidade frente à oxidação ao ar, sendo que a susceptibilidade para a oxidação torna-se maior quanto menor a partícula¹³, portanto, é necessário desenvolver estratégias eficientes para proporcionar a estabilidade química de nanopartículas magnéticas. Muitas vezes, a estabilização e a proteção das partículas estão diretamente ligadas e podem ser obtidas buscando estratégias como a obtenção de nanopartículas caroço@casca.

1.3. Nanopartículas caroço@casca

Para preservar a composição e as propriedades das nanopartículas magnéticas é necessário utilizar uma camada protetora que dificulte a difusão do O₂ até a superfície da partícula evitando a sua oxidação.^{59,60} Uma estratégia usada para proteção da superfície dessas partículas é a formação de estruturas do tipo

caroço@casca (*core@shell*), nas quais o caroço é formado pelas partículas magnéticas, revestido por uma casca, isolando o caroço do ambiente. As estratégias de revestimento aplicadas podem ser divididas em dois grupos:

- i) revestimentos com cascas orgânicas, incluindo surfactantes e polímeros,⁶¹⁻⁶⁴
- ii) revestimentos com componentes inorgânicos, incluindo sílica⁶⁵⁻⁶⁷, carbono^{60,68-70}, metais preciosos^{59,71-75}, ou óxidos⁷⁶⁻⁷⁸.

Os materiais com estrutura caroço@casca são compósitos que consiste em ter o núcleo formado por um tipo de material, rodeado por uma casca formada por outro, em escala nanométrica.⁴⁸ Tais materiais manifestam propriedades especiais dependentes dos materiais constituintes e da espessura das camadas.^{79,80}

A obtenção de partículas caroço@casca atraiu grande interesse dos pesquisadores, principalmente pela versatilidade de aplicações que esses sistemas permitem, tais como blocos construtores⁸¹, cristais fotônicos⁸², biocatálise multienzimática⁸³, como liberadores inteligentes de fármacos⁸⁴, contraste de imagem por ressonância magnética^{42,78,85,86} e em protocolos de biomedicina^{21,87,88}.

O controle do tamanho do caroço e da espessura da casca confere ainda a possibilidade de ajustar as propriedades óticas, magnéticas e catalíticas destes materiais, o que os torna extremamente versáteis^{24,73,74}. Além disso, essa nova classe de nanoestruturas permite estudos de fundamentos físicos e químicos importantes, em especial na área da ciência de interfaces.⁸⁹

Em nanoestruturas magnéticas do tipo caroço@casca, o componente do caroço magnético apresenta inúmeras características que lhe conferem potenciais aplicações em áreas como gravação magnética (fenômenos de interações de troca (*exchange bias*)^{11,90}, separação celular e diagnósticos de imagens por ressonância magnética^{16,18,20}.

Quando utilizamos como revestimento, ou casca, um metal nobre, as suas propriedades superficiais podem associar as características do metal ao núcleo magnético, como atividade catalítica⁹¹, intensificação de sinais por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)^{83,92}, possibilidade de conjugação com moléculas biológicas^{87,93} e como camadas protetoras frente a oxidação e a agregação^{94,95}. Para aumentar o campo de aplicações dessas nanopartículas, estratégias de funcionalização da superfície podem ainda ser adotadas, resultando

em mudanças nas características físicas e químicas dos materiais finais obtidos gerando materiais multifuncionais.^{48,96}

Neste trabalho foram sintetizadas nanoestruturas caroço@casca, onde os núcleos magnéticos são constituídos de nanopartículas de cobalto e a casca de metal nobre é formada por paládio metálico.

O cobalto metálico foi utilizado como núcleo magnético, uma vez que nanopartículas de cobalto exibem propriedades catalíticas, eletrônicas, estruturais e magnéticas pronunciadamente dependente do tamanho.⁹⁷ As nanopartículas de cobalto estão entre os mais promissores materiais para aplicações tecnológicas como armazenamento de dados⁹⁷, nanofluidos^{98,99} e catalisadores¹⁰⁰. Aliado a suas potenciais aplicações tecnológicas, a baixa anisotropia cristalina do cobalto também o coloca como candidato a sistema modelo de estudos dos efeitos do tamanho, forma, estrutura cristalina e anisotropia de superfície em sua resposta magnética macroscópica.^{56,101}

Uma outra propriedade que impulsionou as pesquisas na obtenção de nanopartículas de cobalto é a sua dependência exponencial do tempo de relaxação magnética com o volume, propriedade voltada para o armazenamento de dados.^{39,101}

As nanopartículas de cobalto podem se apresentar sob três estruturas cristalinas distintas: fcc-Co (apresentando empacotamento cúbico de face centrada e grupo espacial Fm-3m), hcp-Co (com empacotamento hexagonal compacto e grupo pontual P6₃/mmc) e ϵ -Co (fase metaestável do cobalto com simetria cúbica similar a do β -Mn com grupo pontual P4₁32) todas elas apresentando características ferromagnéticas e abaixo de determinado diâmetro, que varia de uma fase cristalina para outra, propriedades superparamagnéticas.^{56,101} Cada estrutura cristalina apresenta propriedades magnéticas distintas e podem ser obtidas pela variação de parâmetros sintéticos como temperatura, tempo, taxa de aquecimento, redutor e protetores utilizados.⁵⁵

Uma dificuldade apresentada nas sínteses de nanopartículas de cobalto é de se obter nanopartículas isoladas, devido a grande interação dipolar magnética presente neste material. Recentemente as sínteses de nanopartículas de cobalto por via química tem sido extensivamente relatada na literatura a fim de contornar o

problema de obtenção de nanopartículas de cobalto altamente interagentes entre si.⁵⁶

Sistemas baseados na decomposição de precursores neutros por decomposição térmica^{39,102}, resultaram em amostras com apreciável cristalinidade, enquanto nanopartículas obtidas através da via sonoquímica¹⁰³ ou pela decomposição de precursores mediada por laser¹⁰⁰, resultaram em amostras com baixa cristalinidade. Esta baixa cristalinidade está relacionada à temperatura do meio reacional utilizado durante a decomposição dos precursores neutros de cobalto.

Sistemas baseados na redução de precursores de cobalto em solução, seja em microemulsão⁹⁹, ou pela adição de agentes de superfície⁶⁵, também resultaram em nanopartículas pouco cristalinas.

Buscando um aumento na cristalinidade destes sistemas Murray e colaboradores apresentaram um método para obtenção de nanopartículas de cobalto com apreciável cristalinidade na fase hexagonal, hcp, através da utilização de diol como agente redutor¹⁰⁴. Sun e colaboradores³⁹ obtiveram cobalto metálico, apresentando a fase cristalina ϵ -Co, substituindo o diol redutor por trietborohidreto de lítio.

Uma vez que as propriedades magnéticas do cobalto são fortemente dependentes da sua estrutura cristalina, o limite crítico de monodomínio sofre alterações significativas entre as fases cristalinas hcp-Co e o fcc-Co, de 15 nm para 7 nm.¹³ A magnetização de saturação e a anisotropia magnética apresentadas pela fase cúbica também tendem a serem menores que na fase hexagonal.¹⁰¹

O paládio foi escolhido como elemento formador da casca de metal nobre, baseado em estudos teóricos. Wang e Johnson¹⁰⁵ estimaram, com base nas energias superficiais de segregação, energia coesiva e raio atômico, parâmetros quantitativos para o comportamento dos metais de transição na formação de nanopartículas caroço@casca. Quando, como caroço, for considerado o cobalto, os gráficos de energia superficial de segregação e energia coesiva por raio atômico (parâmetro de Weigner-Seitz) demonstraram bons resultados para o paládio e a platina como elementos formadores da casca.

O paládio foi escolhido, além das predições teóricas de formação de nanoestruturas caroço@casca, tendo como caroço magnético o cobalto, por ser um

dos metais de transição mais amplamente utilizados em aplicações industriais e tecnológicas.¹⁰⁶

As aplicações em catálise são de longe o uso mais comum para o paládio, como acoplamentos carbono-carbono, como as reações de Stille^{107,108}, Suzuki^{109,110} e Heck^{111,112} e reações de hidrogenação de olefinas¹¹³. Recentemente o paládio tem desempenhado importante papel em processos relacionados à sua utilização como catalisador para a fabricação de fármacos e herbicidas¹¹⁴, na degradação de poluentes ambientais^{115,116} e como sensor para detecção de analitos¹¹⁷.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar os métodos de preparação de materiais a partir de sistemas coloidais, visando principalmente a obtenção de nanopartículas metálicas e sistemas nanoestruturados do tipo caroço@casca (*core@shell*) bimetálicos constituídos de caroços magnéticos de cobalto revestidos por uma camada de paládio.

Especificamente este projeto objetiva:

i) Síntese de nanopartículas magnéticas de Co pelo método da decomposição térmica de compostos de coordenação do metal assistida por redutor, obtendo nanopartículas com tamanho e forma controlados, estreita distribuição de tamanhos, e com comportamento superparamagnético;

ii) Estudo da influência da redução na presença de sementes de metal nobre geradas *in situ* na obtenção de nanopartículas de cobalto por meio da redução com trietilborohidreto de lítio;

iii) Realização da proteção da superfície das nanopartículas magnéticas com paládio, gerando estruturas do tipo caroço@casca que também apresentem tamanho e forma controlados e estreita distribuição de tamanhos;

iv) Estudo das propriedades e interações magnéticas do caroço magnético em função do teor de paládio na obtenção das nanoestruturas caroço@casca.

3. PARTE EXPERIMENTAL

As atividades desenvolvidas tiveram como objetivo a obtenção de nanopartículas magnéticas de cobalto com a finalidade de servirem como núcleos que possibilitem o crescimento da casca de metal nobre. O trabalho foi dividido na obtenção do núcleo magnético e na posterior obtenção da casca de metal nobre.

3.1 Materiais

Nos procedimentos de obtenção de nanopartículas metálicas de cobalto e nanopartículas caroço@casca de cobalto@paládio foram utilizados os reagentes listados na tabela 2, sem purificação prévia.

Tabela 2. Reagentes utilizados

Reagentes	Marca	Pureza
Acetilacetato de cobalto (II)	Aldrich	97%
Acetilacetato de paládio (II)	Aldrich	99%
Acetilacetato de platina (II)	Aldrich	97%
Acetilacetato de prata (I)	Aldrich	98%
Acetato de Ouro (III)	Alfa Aesar	99,9%
1,2-Hexadecanediol	Aldrich	90%
1,2-Tetradecanediol	Aldrich	90%
1,2-Dodecanediol	Aldrich	90%
Trietilborohidreto de lítio (Super - Hidreto®)	Aldrich	1,0 molL ⁻¹ em solução de THF
Ácido Oleico	Sigma	90%
Oleilamina	Aldrich	70%
Etanol absoluto	Chemco	P.A. ACS 99,5%
Hexano	Synth	P.A. ACS 98,5%
Dibenzil Éter	Fluka	98%

Fonte: Elaborado pelo Autor

3.2 Síntese das nanopartículas de cobalto e nanopartículas caroço@casca cobalto@paládio

A síntese das nanopartículas de cobalto foi realizada através do método de decomposição térmica de compostos de coordenação do metal assistida por redutor.⁵⁵ O ajuste da rota sintética empregada para a obtenção do núcleo magnético das estruturas caroço@casca, foi realizado variando os seguintes parâmetros de síntese:

- i) concentração dos precursores organometálicos no meio reacional;
- ii) razão precursor metálico/protetor;
- iii) taxa de aquecimento da síntese;
- iv) redutor utilizado.

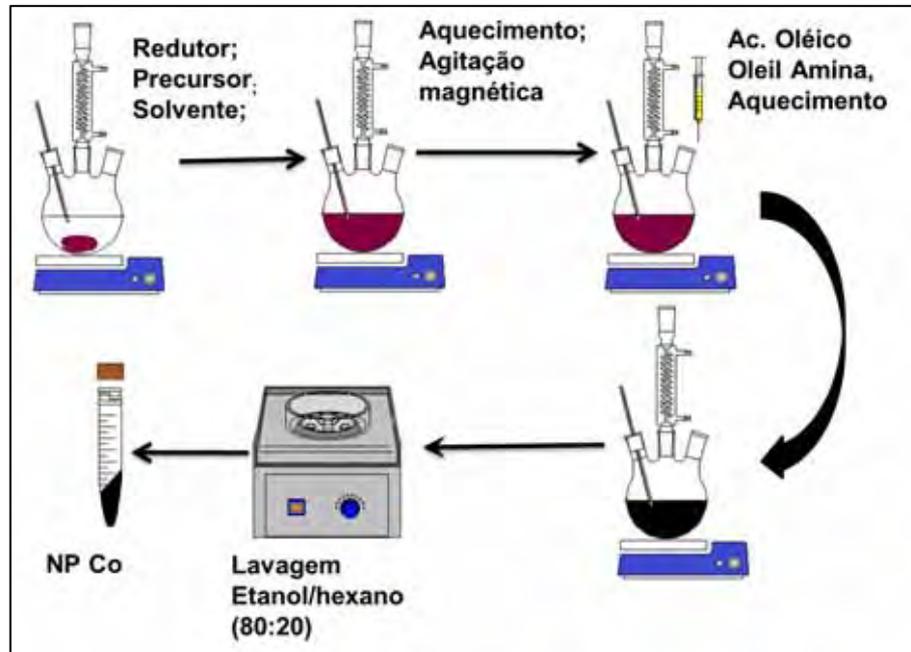
3.2.1. Síntese de nanopartículas de cobalto pelo método da decomposição térmica assistida por redutor utilizando alcanodiol

Nas sínteses realizadas pela decomposição térmica assistida por redutor foram utilizados como redutores 1,2-alcanodióis de cadeia longa. Estas sínteses foram realizadas de maneira similar, exceto a síntese através do método da injeção a quente (*Hot Injection*).

Em um procedimento inicial foram adicionados a um balão de fundo redondo com três bocas, conectado a um sistema de refluxo e um sistema de aquecimento e agitação, 4,0 mmol de acetilacetonato de cobalto (II), 12,0 mmol do alcanodiol redutor e o solvente dibenzil éter. O sistema foi aquecido em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento controlada até 110 °C sob constante agitação magnética. Na temperatura de 110 °C foram então adicionados os protetores, ácido oleico (ácido 9-octadecenóico) e oleilamina (9-octadecenilamina) à solução anterior, agora totalmente solubilizados. Após a adição dos protetores o sistema teve sua temperatura elevada, mantendo a taxa de aquecimento inicial, até 240 °C, temperatura na qual foi mantido por 30 minutos para completar a reação de formação das nanopartículas de cobalto.

A representação esquemática do aparato instrumental utilizado é exibida na figura 9.

Figura 9. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando alcanodios.

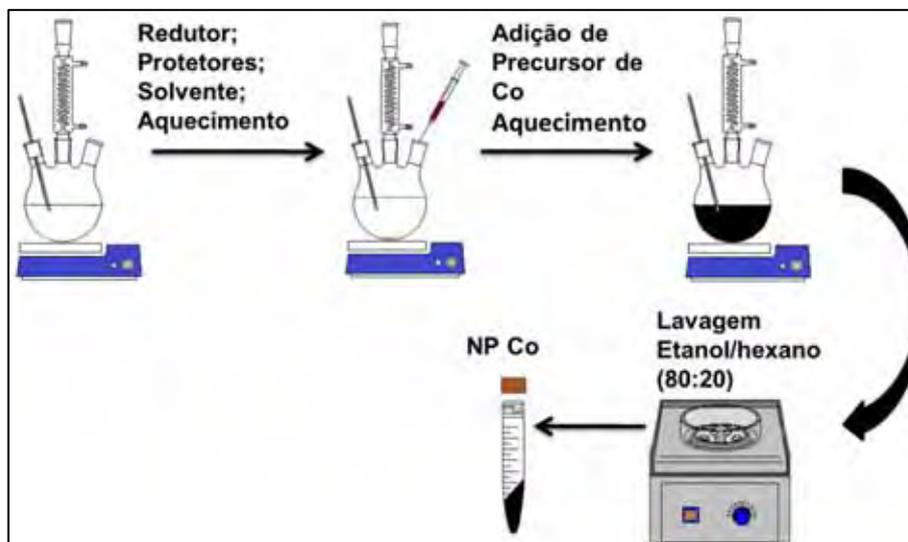


Fonte: Elaborado pelo Autor

Por sua vez, a síntese pelo método da injeção a quente consistiu em adicionar uma solução contendo acetilacetonato de cobalto (II) em dibenzil éter a 180 °C a um balão de fundo redondo com três bocas conectado a um sistema de refluxo e um sistema de aquecimento sob agitação magnética contendo uma solução a 240 °C dos protetores e o redutor sob atmosfera de nitrogênio. O sistema foi novamente aquecido e mantido a 240 °C por 30 minutos para completar a reação. A figura 10 apresenta a representação esquemática do aparato experimental utilizado, nesta etapa.

Em ambas as sínteses, os sólidos resultantes de coloração preta foram lavados com mistura de etanol e hexano (80:20) e separados por centrifugação. Este procedimento foi repetido 5 vezes. Uma parte da amostra foi seca em estufa sob vácuo a 50 °C para as caracterizações necessárias, o restante foi disperso em hexano para a obtenção das estruturas caroço@casca e demais caracterizações.

Figura 10. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando a rota da Injeção a quente.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na tabela 3 encontram-se os parâmetros que serviram de ajuste durante os procedimentos de sínteses. A quantidade de precursor organometálico foi fixada em 4,0 mmol para todas as sínteses e o tempo e a temperatura final de reação foram fixados para todas as sínteses, 30 minutos a 240 °C.

Tabela 3. Condições de síntese das amostras de nanopartículas de cobalto utilizando como redutores os alcanodióis.

Amostra de NPs	Volume de solvente	Razão Metal: Ácido Oleico: Oleilamina	Taxa de aquecimento	Redutor Utilizado
Co201-10H	20 mL	1:1:1	10 °C min ⁻¹	1,2-hexadecanediol
Co201-05H	20 mL	1:1:1	5 °C min ⁻¹	1,2-hexadecanediol
Co202-10H	20 mL	1:2:2	10 °C min ⁻¹	1,2-hexadecanediol
Co202-05H	20 mL	1:2:2	5 °C min ⁻¹	1,2-hexadecanediol
Co401-05H	40 mL	1:1:1	5 °C min ⁻¹	1,2-hexadecanediol
Co-IQH	40 mL	1:1:1	Injeção a quente	1,2-hexadecanediol
Co401-05T	40 mL	1:1:1	5 °C min ⁻¹	1,2-tetradecanediol

Fonte: Elaborado pelo Autor

3.2.2. Síntese de nanopartículas de cobalto reduzidas com trietilborohidreto de lítio

Além dos alcanodióis de cadeia longa foi utilizado como redutor o trietilborohidreto de lítio, solução em THF $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Super-Hidreto®). A síntese neste caso foi realizada através da adição de 3 mL de solução de trietilborohidreto de lítio em um balão de fundo redondo com três bocas conectado a um sistema de refluxo e um sistema de aquecimento e agitação magnética, contendo 40 mL de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetilacetonato de cobalto(II) em dibenzil éter e os protetores previamente aquecida a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento pré-estabelecida, sob atmosfera de nitrogênio. Após a adição o sistema foi mantido nesta temperatura por 30 minutos para completar a reação.

As sínteses utilizando o trietilborohidreto de lítio como redutor foram também conduzidas utilizando uma vidraria de Dean-Stark para a remoção do THF presente na solução de trietilborohidreto de lítio.

Após as sínteses, os sólidos resultantes de coloração negra foram lavados com mistura de etanol e hexano (80:20) e separados por centrifugação. Este procedimento foi repetido 5 vezes. Uma parte da amostra foi seca em estufa sob vácuo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para as caracterizações necessárias, o restante foi disperso em hexano para a obtenção das estruturas caroço@casca e demais caracterizações.

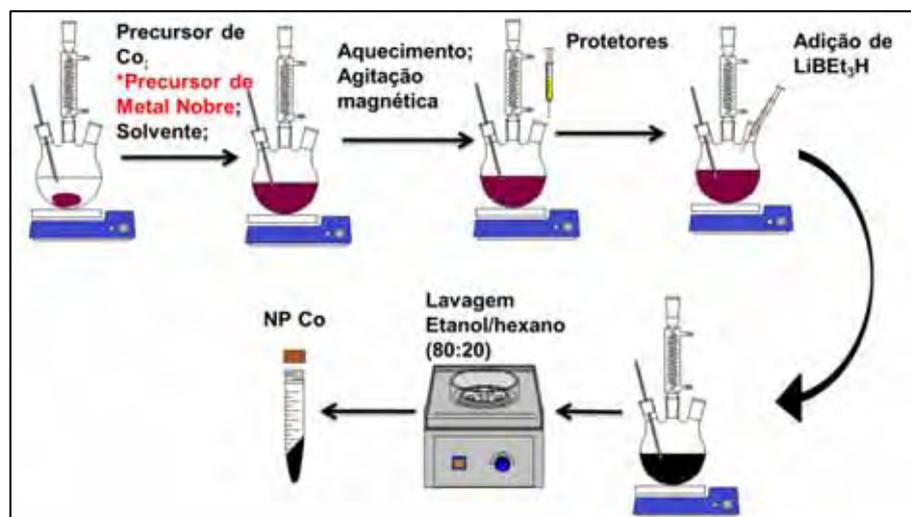
3.2.2.1. Síntese de nanopartículas de cobalto com trietilborohidreto de lítio em presença do precursor de metal nobre.

Foi avaliada a influência da presença de pequenas quantidades de metal nobre na formação das nanopartículas de cobalto, utilizando como sementes de nucleação, *clusters* de metal nobre (Pd, Ag, Pt e Au), gerados *in situ*. Para tal, foi adicionado em um balão de fundo redondo $3,98 \text{ mmol}$ de acetilacetonato de cobalto (II), 40 mL de dibenzil éter e $0,02 \text{ mmol}$ do acetilacetonato de metal nobre (Pd, Ag e Pt) ou acetato (Au). O sistema foi aquecido em atmosfera inerte de nitrogênio até $110 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento controlada e foram adicionados os protetores, $4,0 \text{ mmol}$ de ácido oleico e $4,0 \text{ mmol}$ de oleilamina. O sistema foi então aquecido até 240°C com taxa de aquecimento controlada e foi adicionado 3 mL de solução de trietilborohidreto de lítio e a temperatura foi mantida em $240 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos para completar a reação.

Os sólidos obtidos foram lavados com mistura de etanol e hexano (80:20) e separados por centrifugação, este procedimento foi repetido 5 vezes. Uma parte foi seca em estufa sob vácuo a 50 °C para as caracterizações necessárias, o restante foi disperso em hexano para a obtenção das estruturas caroço@casca e demais caracterizações.

A figura 11 apresenta a representação esquemática do aparato experimental utilizado para as sínteses utilizando o trietilborohidreto de lítio como redutor.

Figura 11. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de cobalto utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na tabela 4 encontram se as condições reacionais das amostras de nanopartículas de cobalto obtidas utilizando como redutor o trietilborohidreto de lítio, a proporção entre metal e protetores foi mantida 1:1:1, assim como a concentração de metal foi mantida em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo o volume de solvente utilizado de 40 mL.

Tabela 4. Condições reacionais na obtenção de nanopartículas de cobalto utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor.

Amostra de NPs	Precursor de Cobalto	Precursor de Metal nobre	Concentração de Cobalto (mmol)	Concentração Metal Nobre (mmol)	Dean-Stark
Co-01	Co (acac) ₂	-	4,0	-	-
Co-02	Co (acac) ₂	-	4,0	-	-
Co-03	Co (acac) ₂	-	4,0	-	-
Co-04	Co (acac) ₂	-	4,0	-	sim
CoPd-01	Co (acac) ₂	Pd(acac) ₂	3,8	0,2	-
CoPd-01c	Co (acac) ₂	Pd(acac) ₂	5,8	0,2	-
CoPd-02	Co (acac) ₂	Pd(acac) ₂	3,8	0,2	-
CoPd-03	Co (acac) ₂	Pd(acac) ₂	3,8	0,2	sim
CoAg-01	Co (acac) ₂	Ag(acac)	3,8	0,2	-
CoAg-02	Co (acac) ₂	Ag(acac)	3,8	0,2	sim
CoPt-01	Co (acac) ₂	Pt(acac) ₂	3,8	0,2	-
CoPt-02	Co (acac) ₂	Pt(acac) ₂	3,8	0,2	sim
CoAu-01	Co (acac) ₂	Au(Ac) ₃	3,8	0,2	-
CoAu-02	Co (acac) ₂	Au(Ac) ₃	3,8	0,2	sim

Fonte: Elaborado pelo Autor

3.2.2.2. Síntese de nanopartículas de cobalto a partir de sementes de cobalto

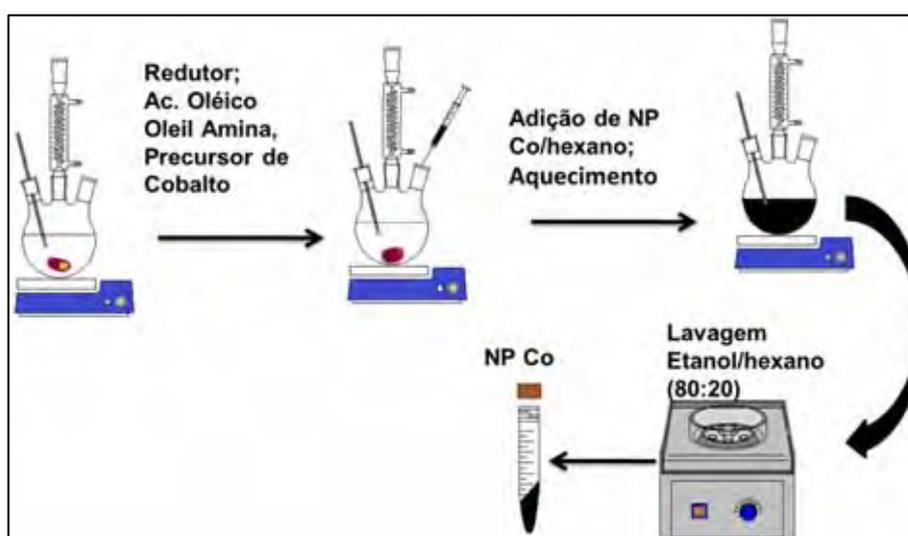
Foi investigada a obtenção de nanopartículas de cobalto através do método de crescimento de sementes empregando nanopartículas de cobalto previamente sintetizadas.

As sínteses das nanopartículas de cobalto crescidas foram realizadas utilizando como sementes de nucleação partículas de cobalto sintetizadas através do método de redução com trietilborohidreto de lítio. Foi adicionada a um balão de fundo redondo uma dispersão de nanopartículas de cobalto em hexano (equivalente a 2,0 mmol de Co, 1,0 mmol de acetilacetato de cobalto (II), o dibenzil éter e 2,0 mmol de 1,2-tetradecanediol, o sistema foi aquecido em atmosfera inerte de

nitrogênio até 110 °C com taxa de aquecimento controlada para remoção do hexano e adição dos protetores, 1 mmol de ácido oleico e 1 mmol de oleilamina. O sistema foi então aquecido até 240 °C com taxa de aquecimento controlada e mantido por 30 minutos. As nanopartículas da amostra CoPd-01 foram utilizadas como semente nesta etapa dando origem a amostra CoPd-01c.

A figura 12 apresenta a representação esquemática do aparato experimental utilizado na etapa de crescimento da amostra CoPd-01 originando a amostra CoPd-01c.

Figura 12. Esquema do aparato experimental utilizado na etapa de crescimento da amostra CoPd-01.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os sólidos resultantes foram lavados com mistura de etanol e hexano (80:20) e separados por centrifugação, este procedimento foi repetido 5 vezes. Uma parte foi seca em estufa sob vácuo a 50 °C para as caracterizações necessárias, o restante foi disperso em hexano para a obtenção das estruturas caroço@casca.

3.2.3. Síntese das nanopartículas caroço@casca de Co@Pd

As nanopartículas caroço@casca foram obtidas por variações no método proposto por Yano e colaboradores⁷⁵, onde as partículas do caroço magnético atuam como núcleos para o crescimento da camada de metal nobre. Diferindo do método convencional de transmetalização uma vez que há a adição de um redutor extra. Nestas condições, pequenos clusters do segundo metal podem se depositar na

superfície da nanopartícula, seguido do crescimento posterior na forma de uma capa ou casca, reduzindo assim a troca de átomos superficiais devido a processos redox tal como ocorre na transmetalização convencional.⁷³

Como a formação da casca de metal nobre não depende somente do processo redox envolvido entre o metal na solução e o metal da superfície da nanopartícula, uma vez que há a adição de redutor extra e controle da temperatura reacional, é possível o ajuste da espessura da casca de metal nobre através dos parâmetros reacionais, permitindo uma modulação tanto das propriedades magnéticas da nanoestrutura caroço@casca como nas propriedades do metal do revestimento.¹¹⁸

As nanopartículas caroço@casca de Co@Pd foram sintetizadas utilizando como núcleos, para o crescimento da casca de paládio, as nanopartículas de cobalto sintetizadas nas quais o redutor utilizado foi a solução de trietilborohidreto de lítio. Para efeito de comparação, também foi analisada uma síntese de nanoestrutura caroço@casca, na qual a nanopartícula utilizada como caroço magnético foi a nanopartícula de cobalto obtida através da síntese utilizando alcanodiol como redutor.

Durante a síntese das nanopartículas caroço@casca foi avaliada a influência da quantidade de paládio na obtenção das nanoestruturas.

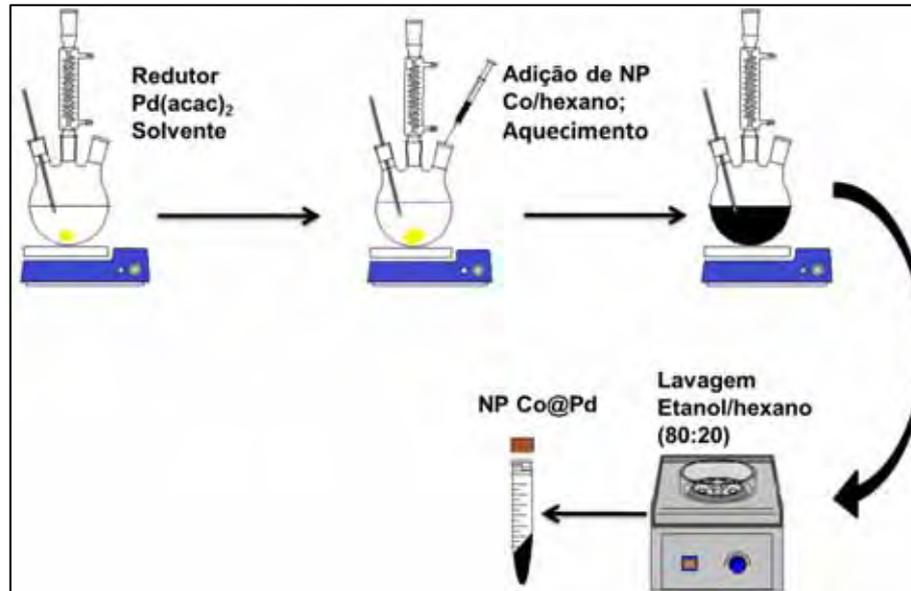
O procedimento experimental para a síntese das nanopartículas caroço@casca de Co@Pd foi utilizado o método do crescimento de sementes (*seed mediated*). Foram utilizadas como núcleos para o crescimento da casca de paládio, nanopartículas de cobalto e também nanopartículas caroço@casca de Co@Pd previamente sintetizadas.

As nanopartículas utilizadas como núcleos ou sementes foram dispersas em 5 mL de hexano e adicionadas a um balão contendo acetilacetonato de paládio(II), ácido oleico e oleilamina (razão 1:1:1), o redutor 1,4-dodecanediol na razão de 3:1 em relação ao precursor de paládio e 40 mL de dibenzil éter. O sistema foi conectado a um sistema de refluxo. Sob agitação magnética constante e atmosfera controlada de nitrogênio, a temperatura do sistema foi elevada até 85 °C na taxa de 1 °C min⁻¹ e mantido por 10 horas, posteriormente o sistema teve a sua temperatura elevada para 95 °C na taxa de 1 °C min⁻¹ e mantido nesta temperatura por 3 horas.

Finalmente o sistema teve a sua temperatura elevada para 105 °C na taxa de 1 °C min⁻¹ e mantida 2 horas

A figura 13 apresenta a representação esquemática do aparato experimental utilizado para as sínteses das nanopartículas de Co@Pd.

Figura 13. Esquema do aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas caroço@casca.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Após as sínteses, os sólidos resultantes foram lavados com mistura de etanol e hexano (80:20) e separados por centrifugação. Este procedimento foi repetido 5 vezes. Uma parte da amostra foi seca em estufa sob vácuo a 50 °C para as caracterizações necessárias, o restante foi disperso em hexano.

Foram realizadas sínteses nas quais foi utilizado como semente de nucleação nanopartículas de cobalto@paládio previamente sintetizadas com a finalidade de aumentar o quantidade de paládio nas nanopartículas caroço@casca através do crescimento da camada de paládio por etapas.

A tabela 5 mostra o tipo de semente utilizada para cada síntese de nanoestrutura caroço@casca e a razão molar teórica entre os teores dos constituintes das sementes e do precursor de paládio.

Tabela 5. Características das sínteses das nanopartículas de Co@Pd.

Amostra de Nanopartícula	Semente	Razão Teórica em mol de metal Semente : Precursor da casca
Co@Pd-D01	Co401-05T	2:1
Co@Pd-0101	Co-01	4:1
Co@Pd-0102	Co-01	2:1
Co@Pd-0201	Co-02	4:1
Co@Pd-0202	Co@Pd-0201	2:1
CoPd@Pd-0101	CoPd-01	4:1
CoPd@Pd-0102	CoPd@Pd-0101	2:1
CoPd@Pd-01c01	CoPd-01c	8:1
CoPd@Pd-01c02	CoPd@Pd-01c01	4:1
Co@Pd-03	Co-03	4:1
CoPd@Pd-02	CoPd-02	4:1
CoAg@Pd-01	CoAg-01	4:1
CoPt@Pd-01	CoPt-01	4:1
CoAu@Pd-01	CoAu-01	4:1
Co@Pd-04	Co-04	4:1
CoPd@Pd-03	CoPd-03	4:1
CoAg@Pd-02	CoAg-02	4:1
CoPt@Pd-02	CoPt-02	4:1
CoAu@Pd-02	CoAu-02	4:1

Fonte: Elaborado pelo Autor

3.3 Métodos físicos e químicos de caracterização

As nanopartículas de cobalto e as nanopartículas caroço@casca obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise química semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e quantitativa por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), magnetometria SQUID e análise termogravimétrica (TGA).

3.3.1. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU-200B, pertencente ao laboratório de cristalografia do Instituto de Física da USP - São Carlos. Foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), através de um anodo rotatório de Cu com potência de 40 kV e corrente de 80 mA. As amostras, previamente desaglomeradas em almofariz de ágata, foram então suportadas em vidro e o ângulo de varredura, 2θ , variou de 30 a 90 graus a velocidade de 2 graus min^{-1} . As posições dos picos e os valores de largura a meia altura foram calculados a partir dos difratogramas utilizando o programa Powder-X.

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons de aérea selecionada (SAED)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LME-LNNano) em um microscópio eletrônico JEOL JEM-3010 operando a 300 kV. Em alguns casos as imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Phillips CM200, operando em 200 kV. Realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara-SP.

As amostras foram preparadas fazendo uma dispersão das nanopartículas em hexano e depositando uma gota dessa dispersão sobre uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono.

Os histogramas foram obtidos medindo-se o diâmetro médio de cerca de 400 nanopartículas nas imagens obtidas em diferentes regiões da amostra e os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das nanopartículas, desvio padrão do diâmetro ou dispersão (σ) e o diâmetro médio (D_{TEM}), foram obtidos ajustando-se o histograma dos tamanhos medidos com uma distribuição log-normal ou Gaussiana, dependendo do comportamento de cada amostra.

Durante as análises de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas as análises de difração de elétrons de aérea selecionada (SAED) para obter informações adicionais como a estrutura cristalina e hábito cristalino. Os resultados obtidos podem ser comparados aos providenciados pela difração de raios

X, sendo que a grande diferença está na quantidade de amostra empregada na análise.

3.3.3. Análise do teor de paládio e cobalto por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES)

Os teores de cobalto e paládio foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) em um equipamento Spectro Ciros CCD e as análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo. Para a análise, alíquotas das amostras foram digeridas com água régia à quente e avolumadas com água deionizada

3.3.4. Determinação composicional das nanopartículas e nanoestruturas através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Os espectros de EDS foram obtidos por meio de uma sonda Noran System 7 da Thermo Scientific, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura por emissão no campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM-7500F instalado no Instituto de Química de Araraquara. As amostras quando dispersas em hexano foram gotejadas sobre substratos de silício e guardadas em dessecador sob vácuo, quando na forma de pó, as amostras foram espalhadas sobre fita de carbono para a realização das medidas

3.3.5. Medidas de magnetização SQUID:

Nas medidas magnéticas foi utilizado um magnetômetro SQUID da empresa Cryogenics, modelo SQUID SX600 pertencente ao Laboratório de Baixas Temperaturas da UFRJ. As amostras foram caracterizadas pelo perfil da curva de magnetização em função do campo aplicado e pelas medidas de susceptibilidade inicial, curvas zero *field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC).

As curvas de magnetização por campo (MxH) foram obtidas no intervalo entre -30000 Oe e 60000 Oe a temperatura de 290 K. As curvas de magnetização em função da temperatura, curvas ZFC e FC foram obtidas no intervalo de 2 a 300 K. Primeiramente a amostra foi resfriada até 2 K aquecida lentamente até 300 K na ausência de campo, enquanto sua magnetização era registrada em intervalos

específicos de temperatura (ZFC). Em seguida a amostra foi novamente resfriada a 2K e um campo de 100 Oe foi aplicado na amostra a qual foi novamente aquecida enquanto sua magnetização era registrada (FC). As curvas de ZFC fornecem informações como a temperatura de bloqueio e interações magnéticas entre as partículas, enquanto as curvas de FC permitem a separação entre efeitos relacionados ao tamanho dos efeitos relacionados às interações entre as nanopartículas, através da variação do campo aplicado e de sua separação das curvas de ZFC.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As medidas de análise térmica foram realizadas em um equipamento modelo SDT 2960 DTA-TGA, da TA Instruments. As análises foram realizadas em cadinho de alumina em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} na faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Análise realizada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese das nanopartículas de cobalto

Nesta etapa do trabalho, buscou-se a melhor rota sintética para a obtenção de nanopartículas magnéticas de cobalto que seriam utilizadas como núcleos para o crescimento da camada de metal nobre permitindo assim a obtenção das estruturas caroço@casca desejadas.

Para utilizá-las como núcleos, estas nanopartículas de cobalto devem ser dispersas em um meio reacional adequado para a obtenção das estruturas caroço@casca. Sendo assim, as partículas magnéticas de cobalto não podem apresentar interações magnéticas entre si de tal magnitude que os aglomerados formados entre as partículas magnéticas não possam ser desfeitos durante a etapa reacional de crescimento da camada de metal nobre.

Durante a síntese das nanopartículas de cobalto buscou a obtenção de nanopartículas de Co que possuíssem apreciável magnetização de saturação e baixa interação dipolar magnética entre as nanopartículas, preferencialmente nanopartículas que apresentassem comportamento superparamagnético nas condições ambientes, requisitos estes necessários para a obtenção de estruturas caroço@casca com caroço magnético.

Para tal, o parâmetro de elegibilidade utilizado para a escolha da rota sintética mais adequado foi aquele, cuja síntese levasse a obtenção de nanopartículas de cobalto que apresentassem diâmetro inferior à 7 nm, pois nesta faixa de tamanho o fcc-Co apresenta propriedades superparamagnéticas, enquanto o hcp-Co apresenta características superparamagnéticas em diâmetros inferiores a 15 nm.¹³

Nanopartículas obtidas com diâmetros superiores a 7 nm apresentam um termo atrativo devido à interação dipolar magnética entre elas muito pronunciado, o que dificulta a sua utilização como sementes para a obtenção das estruturas caroço@casca, já que a interação entre elas dificulta a exposição das mesmas no meio reacional⁹⁷, podendo dificultar a formação uniforme do revestimento de metal nobre⁷⁵.

As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios X para determinação da fase cristalina e determinação do diâmetro médio dos domínios

cristalinos. A amostra Co401-05T, por apresentar um diâmetro médio de cristalito inferior a 10 nm, foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão.

4.1.1. Síntese das nanopartículas de cobalto pelo método decomposição térmica assistida por redutor utilizando alcanodiol.

Nesta etapa foram obtidas as amostras descritas na tabela 3 pela rota sintética da decomposição térmica assistida por alcanodiol como redutor. Foram realizadas sínteses de nanopartículas utilizando como parâmetro de ajuste sintético:

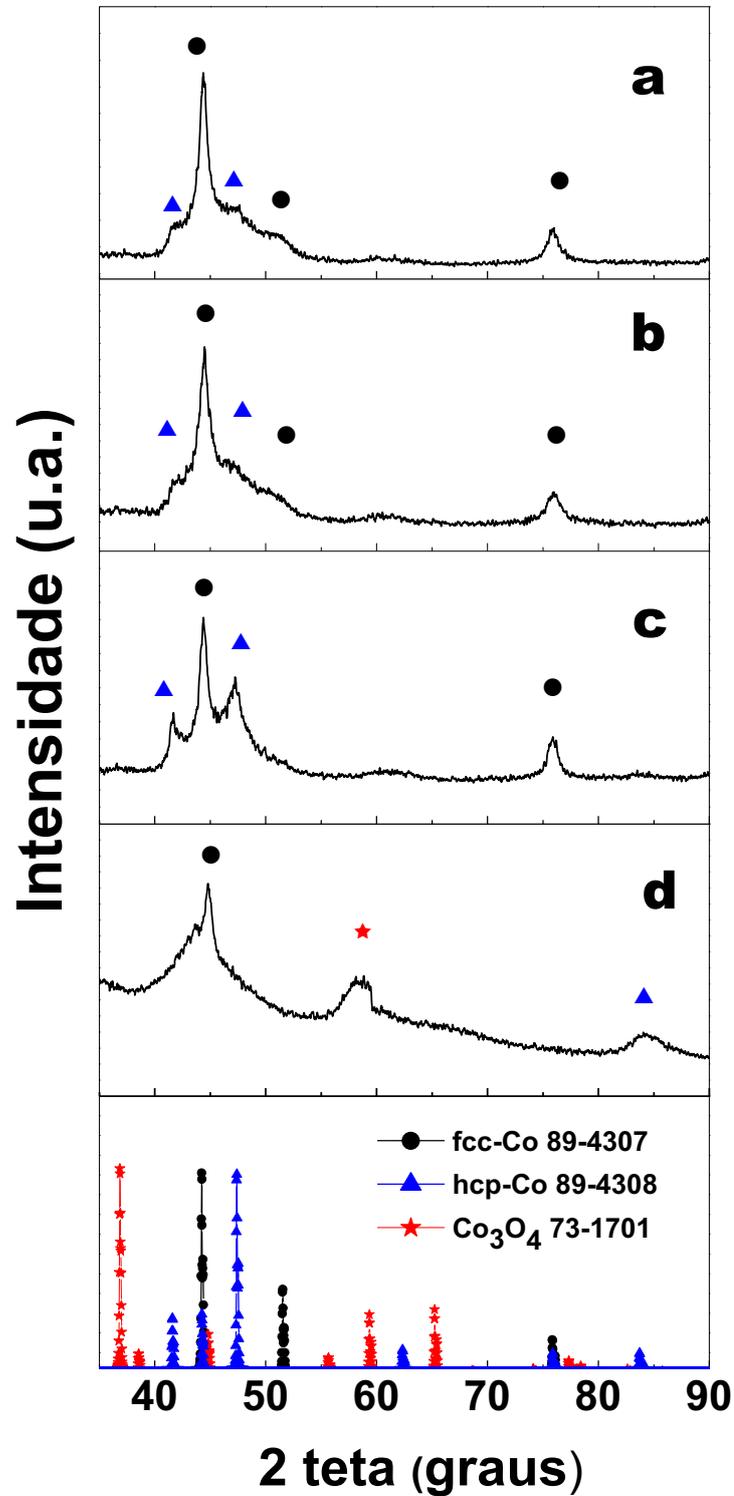
- i) a taxa de aquecimento e a razão molar entre precursor de cobalto(II) e os protetores;
- ii) a concentração do precursor de cobalto, o redutor utilizado e o método de síntese.

Em todas as sínteses realizadas através deste método, foram obtidos sólidos pretos que respondiam ao campo magnético de um magneto, alinhando-se no sentido do campo. Os sólidos sintetizados por este método, e mesmo a síntese realizada através do método de injeção a quente, permaneciam agregados mesmo após a retirada do magneto indicando a forte interação magnética entre estas nanopartículas obtidas.

Os difratogramas das amostras utilizando como parâmetro de ajuste sintético taxa de aquecimento, razão molar entre precursor organometálico e protetores são apresentados na figura 14

Como é possível observar nos difratogramas de raios X, figura 14, comparando com padrões descritos na literatura (JCPDS 89-4307 e 894308 respectivamente fases cúbica e hexagonal do cobalto metálico), as nanopartículas sintetizadas apresentaram planos de reflexão cristalinos do cobalto metálico. Como é possível constatar, a razão de aquecimento por si só não influencia a presença de mistura de fases de cobalto uma vez que em ambas as taxas de aquecimentos avaliadas. ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, figuras 14b e 14d, e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, figuras 14a e 14c), foi observada a presença das fases hexagonal e cúbica do cobalto metálico.

Figura 14. Difratogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando como parâmetro de ajuste sintético razão de aquecimento e razão molar entre precursor de cobalto e protetores: a) Co201-10H; b) Co201-05H; c) Co202-10H e d) Co202-05H.



Fonte: Elaborado pelo Autor

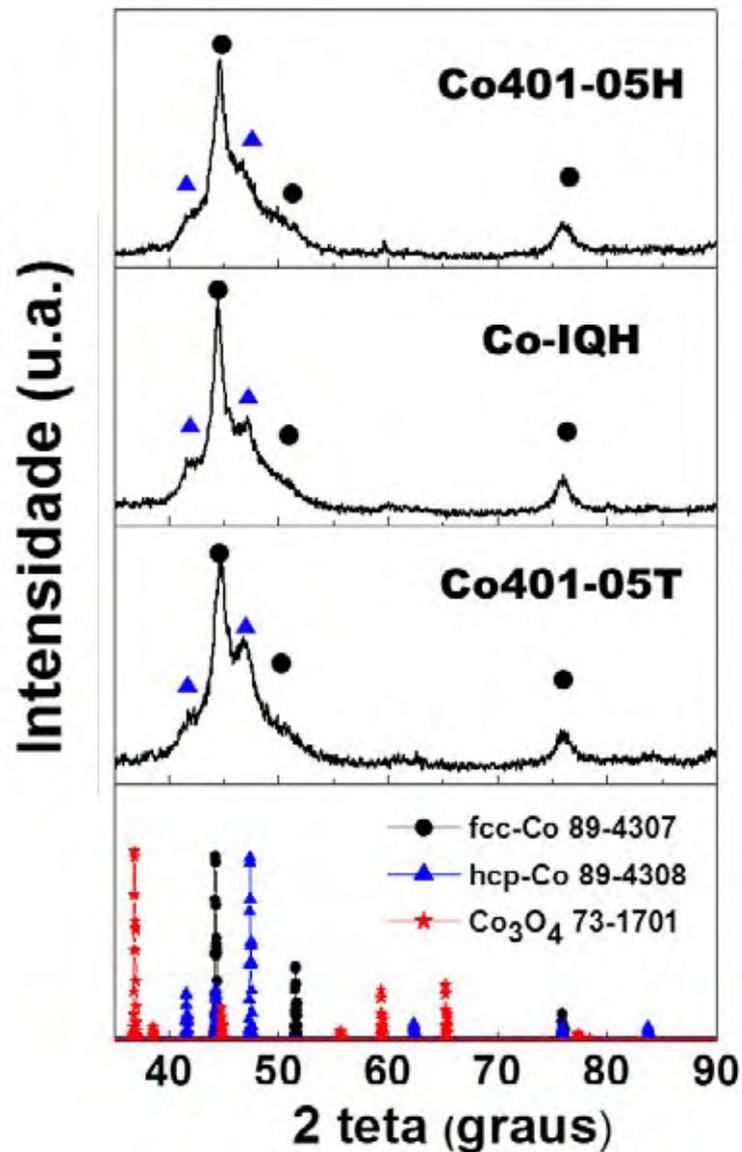
Comparando as amostras Co201-10H e Co202-10H, figuras 14a e 14c, podemos inferir que o efeito do aumento da razão molar entre os protetores e o precursor de cobalto (acetilacetonato de cobalto (II)) teve maior influência na mistura entre as fases cúbicas e hexagonal das nanopartículas de cobalto obtidas. Pela análise dos difratogramas podemos notar uma maior definição dos picos referentes aos planos cristalinos das fase hexagonal do cobalto nestas amostras.

A comparação entre as amostras sintetizadas com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, Co201-05H e Co202-05H, figuras 14b e 14d, não foi possível, uma vez que a amostra Co202-05H apresentou planos de difração de fase óxido de cobalto (JCPDS 73-1701). A presença de picos referentes a planos cristalinos da fase de óxido de cobalto, na amostra Co202-05H, pode ser resultado da oxidação ao ar durante a realização da medida de difração de raios X, embora a amostra continue apresentando mistura das fase hexagonal e cúbica.

Os difratogramas das amostras utilizando como parâmetro de ajuste sintético a concentração, tipo de redutor e método de adição são apresentados na figura 15.

Pela análise dos difratogramas de raios X da figura 15, podemos constatar novamente a presença de mistura das fases hexagonal e cúbica do cobalto metálico, mesmo quando foi utilizando o método de injeção a quente, amostra Co-IQH, figura 15b, ou substituindo o alcanodiol redutor, como na amostra Co401-05T, figura 15c. Neste caso não foi constatado picos de reflexão característicos de óxidos de cobalto.

Figura 15. Difratogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando como parâmetro de ajuste sintético a concentração, tipo de redutor e método de adição: a) Co401-05H; b) Co-IQH e c) Co401-05T.



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos difratogramas obtidos presentes nas figura 14 e 15 foi possível estimar os diâmetros de domínios cristalinos utilizando a equação de Scherrer mostrada abaixo (equação 2).¹¹⁹ Para tal utiliza-se o ângulo de difração e a largura a meia altura do pico referente ao plano de reflexão dos sólidos sintetizados para a obtenção dos tamanhos dos domínios cristalinos e como padrão para cálculo do alargamento instrumental utilizou-se o silício cúbico.

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos \theta_B} \quad (\text{equação 2})$$

$$\Delta = \sqrt{B_{med}^2 - B_{padrão}^2} \quad (\text{equação 3})$$

Onde: D_{DRX} = diâmetro médio dos cristalito; 0,9 = fator de correção; θ_B = ângulo de difração de Bragg e B = largura a meia altura (FWHM)

Os valores de largura a meia altura e de diâmetro médio dos domínios cristalinos são apresentados na tabela 6. O diâmetro médio dos cristalitos, em virtude da mistura das fases de fcc-Co e hcp-Co, foi calculado utilizando-se o pico correspondente ao plano de reflexão (2 2 0) da fase fcc-Co. Note que a amostra Co202-05H não apresentou o pico de reflexão do plano (2 2 0) e apresentou padrão de reflexão de óxido de cobalto o que evidencia a oxidação das nanopartículas sintetizadas e impossibilita um cálculo confiável do diâmetro.

Tabela 6. Valores dos diâmetros obtidos por difração de raios X.

Nanopartícula	(220) (2 teta(graus))	FWHM (graus)	Diâmetro DRX $D_{DRX}(nm)$
Co201-10H	75,600	0,8800	11,8
Co201-05H	75,902	1,0200	10,1
Co202-10H	75,584	0,9400	10,9
Co202-05H	-	-	-
Co401-05H	75,835	0,7500	11,8
Co-IQH	75,655	1,0900	11,6
Co401-05T	75,789	0,6800	9,1

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os dados obtidos dos difratogramas evidenciam que a redução da concentração do precursor organometálico não apresentou efeito satisfatório na redução do diâmetro dos cristalitos, assim como o aumento na quantidade de protetores também não contribuiu para a redução do diâmetro dos cristalitos de maneira satisfatória, nas condições sintéticas utilizadas neste trabalho.

Quando comparamos os dados obtidos dos difratogramas das amostras Co201-05H e Co401-05H, figura 11b com a figura 12a é possível inferir que nas

concentrações de precursor de cobalto utilizadas neste trabalho, não é possível verificar redução no tamanho final do cristalito.

A realização da síntese através do método de injeção a quente, não surtiu efeito significativo para a redução do diâmetro dos cristalitos como esperado, apesar de ser um método que possibilita uma nucleação mais rápida e homogênea.²³

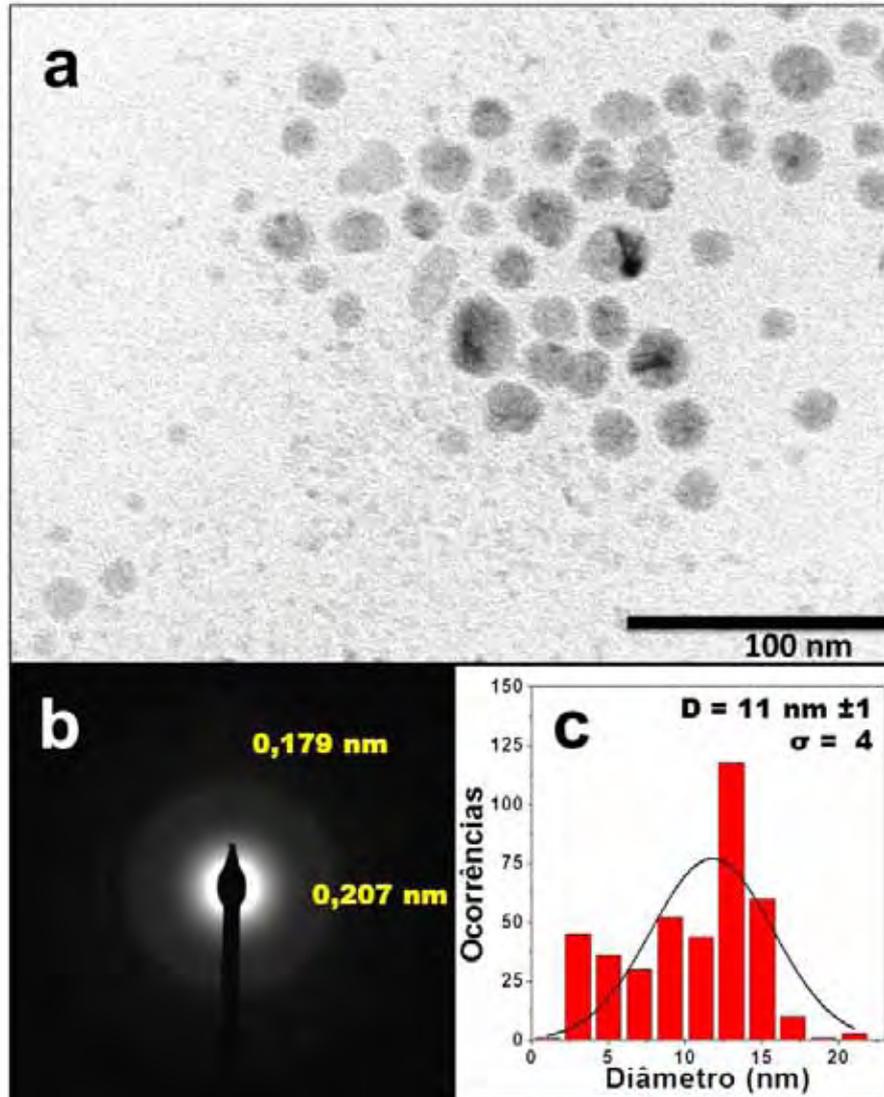
A troca do tamanho da cadeia orgânica do diol redutor possibilitou uma redução do diâmetro médio dos cristalitos, embora não muito significativa.

Os resultados obtidos evidenciam o papel do mecanismo de redução através do alcanodiol de cadeia longa no tamanho final dos cristalitos, uma vez que não são observados grandes desvios do diâmetro médio dentro das variações de parâmetros utilizadas.⁵⁶

A amostra Co401-05T, por ter apresentado diâmetro médio de cristalito próximo a faixa desejada foi, submetida a análise por microscopia eletrônica de transmissão, com a finalidade de determinar a morfologia e distribuição de tamanhos destas nanopartículas. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão referente a amostra Co401-05T, é apresentada na figura 16 juntamente com a difração de elétrons de área selecionada e o histograma mostrando a distribuição de tamanhos.

Na imagem de microscopia figura 16a é possível observar partículas quase esféricas apresentando uma distribuição de diâmetros larga com predomínio de partículas com diâmetros superiores a 10 nm. A difração de elétrons, figura 16b possibilitou a identificação de dois halos de difração com espaçamentos interplanares de 0,207 nm e 0,179 nm que podem ser atribuídos aos espaçamentos interplanares dos planos (1 1 1) e (2 0 0) do fcc-Co (JCPDS 89-4307). A partir do histograma, figura 16c, foi possível determinar o diâmetro médio (D_{TEM}) e distribuição de tamanhos. O diâmetro médio obtido foi de 11 nm \pm 1 com $\sigma = 4$. O tamanho médio por microscopia eletrônica de transmissão e por difração de raios X foi próximo, as diferenças podem ser devido a diferenças entre o diâmetro do cristalito e da nanopartícula.

Figura 16. MET da amostra Co401-05T: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Embora o método de decomposição térmica assistida por redutor seja um método eficiente para a obtenção de nanopartículas metálicas magnéticas^{55,56}, nas condições empregadas neste estudo não foi satisfatório a sua utilização como método para a síntese dos núcleos magnéticos a serem utilizados na obtenção das nanopartículas caroço@casca, uma vez que se objetivava a obtenção de nanopartículas magnéticas de cobalto superparamagnéticas ou pouco interagentes.

Fatores como a dificuldade de se obter uma redução no diâmetro final dos cristalitos sintetizados através dos parâmetros reacionais testados, a presença de mistura de fases cristalinas, a larga distribuição de tamanhos observada nas imagens de microscopia e a forte interação magnética entre as nanopartículas

sintetizadas foram decisivos para a busca de uma nova rota de síntese das nanopartículas de cobalto. A forte interação magnética entre as nanopartículas sintetizadas por este método impossibilita a obtenção de dispersões estáveis das mesmas em hexano ou outro solvente adequado para a realização da etapa de obtenção da casca de metal nobre.

4.1.2. Síntese de nanopartículas de cobalto com trietilborohidreto de lítio.

Diante das dificuldades apresentadas pelo método de síntese anterior, tornou-se necessário buscar uma nova rota para a síntese das nanopartículas de cobalto com algumas modificações. O método proposto por Sun e Murray³⁹, no qual eles reportam a síntese de nanopartículas de ϵ -Co entre 2-11 nm, utilizando como redutor trietilborohidreto de lítio, se mostrou promissor, devido a possibilidade de se obter nanopartículas magnéticas de cobalto que apresentam as características desejadas para a sua utilização como caroço magnético em nanoestruturas de Co@Pd.

Através de uma variável deste método foi possível obter nanopartículas de cobalto pouco interagentes entre si, nanopartículas com comportamento próximo ao superparamagnético, permitindo assim a dispersão das mesmas em hexano. Estas características foram determinantes para a escolha e utilização deste método para a síntese das nanopartículas de cobalto utilizadas como caroço magnético das estruturas caroço@casca obtidas.

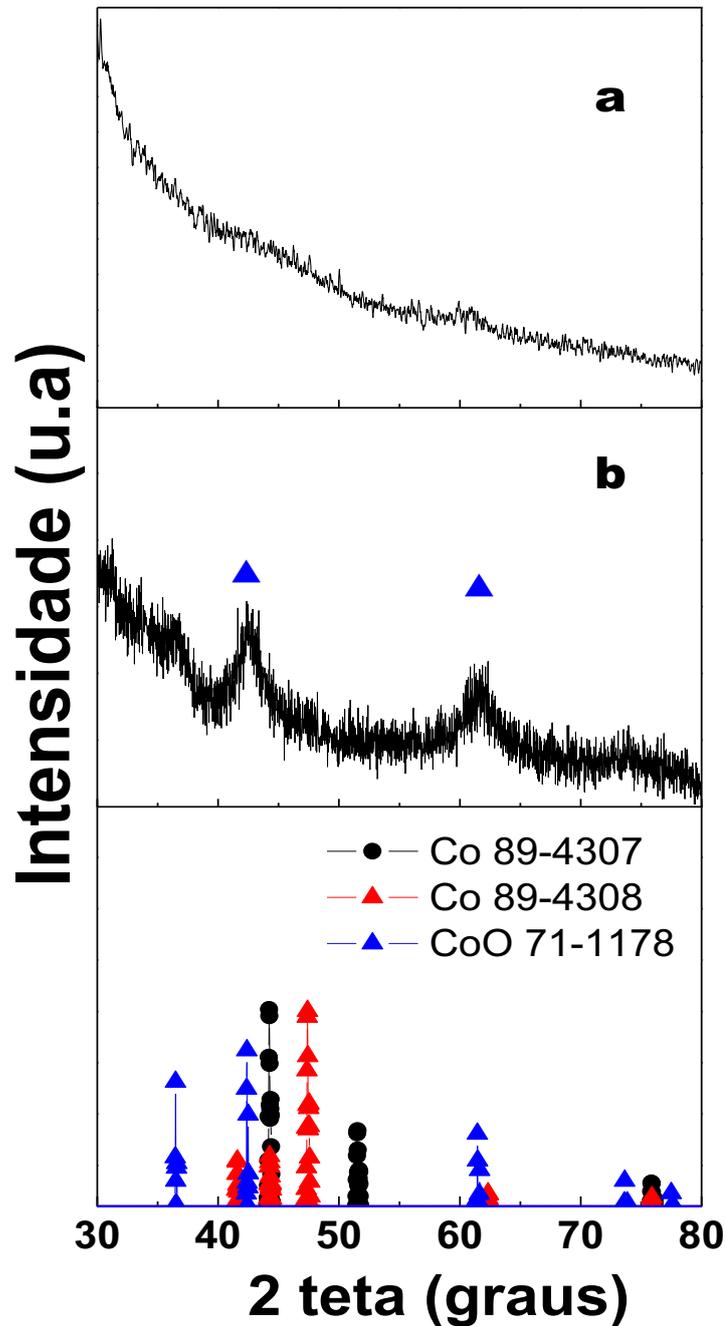
Nesta etapa além das nanopartículas de cobalto sintetizadas através da redução do acetilacetonato de cobalto(II) com trietilborohidreto de lítio, foram sintetizadas nanopartículas nas quais o precursor de cobalto foi reduzido na presença de precursor de um segundo metal (Pd, Ag, Pt e Au) sempre na proporção de 5% em mol em relação ao precursor de cobalto, para avaliação do efeito da formação de sementes de nucleação de metal nobre gerados *in situ* na morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas de cobalto.

4.1.2.1. Caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas de cobalto sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor

Os resultados de difração de raios X de algumas amostras sintetizadas através da redução com trietilborohidreto de lítio, figura 17, revelaram um padrão de difração não cristalino, em alguns casos nota-se a presença de óxido de cobalto

(JCPDS 71-1178), mas este pode ser oriundo da exposição das partículas ao ar durante o procedimento de análise por difração de raios X.

Figura 17. Difratogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor: a) amostra Co-01 e b) amostra Co-02



Fonte: Elaborado pelo Autor

Quando foi utilizado 5% em mol de precursor de paládio (acetilacetonato de paládio(II)) em relação ao precursor de cobalto durante a redução com

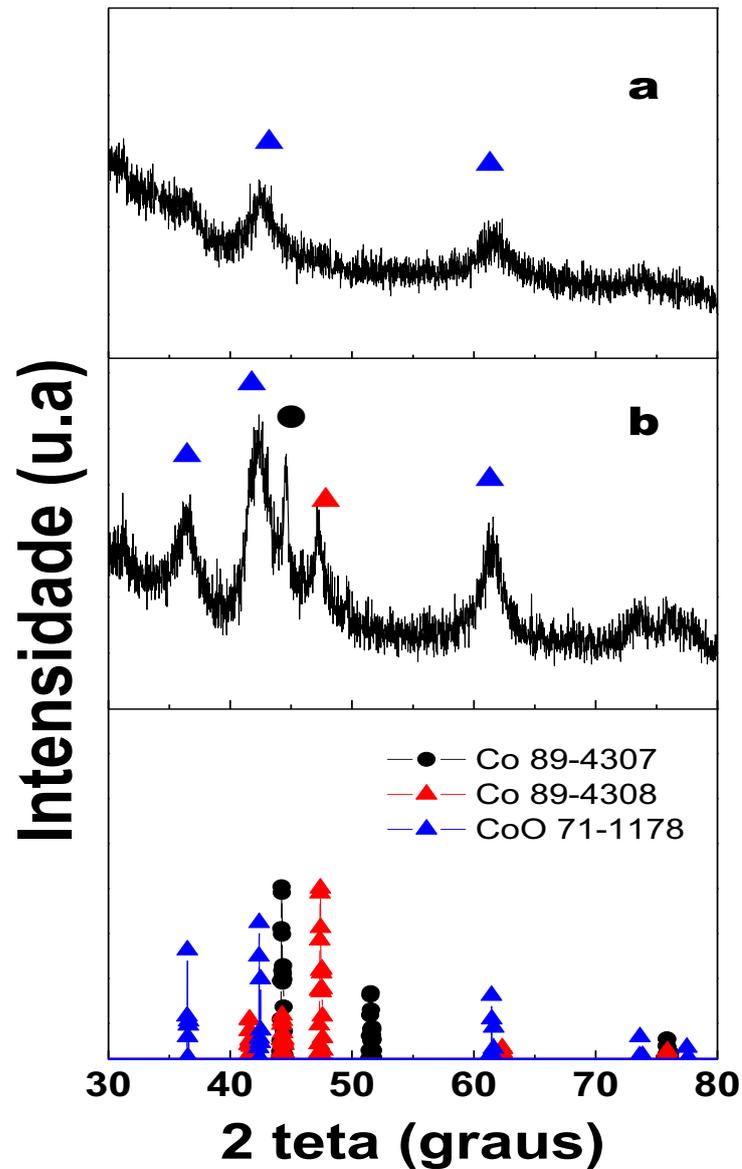
trietilborohidreto de lítio, buscando a cristalização do cobalto na estrutura cúbica de face centrada, não houve mudança nos padrões de difração, figura 18. Apesar da presença de planos de reflexão característicos ao óxido de cobalto (JCPDS 71-1178), estes podem ser atribuídos à oxidação das nanopartículas durante a análise por difração de raios X. Ao analisar a amostra quando submetida ao processo de crescimento descrito na parte experimental 3.2.2.2, figura 18b, verificou-se que além da presença dos planos de reflexões oriundos do óxido de cobalto, a presença de picos característicos das fases hexagonal e cúbica do cobalto.

Ao contrário do obtido originalmente por Sun e Murray³⁹ não foram obtidos sólidos apresentando alta cristalinidade, detectável através da análise de difração de raios X. A baixa temperatura utilizada durante a síntese neste trabalho, 240 °C, em relação às outras sínteses descritas na literatura e a utilização de oleilamina como protetor no lugar de fosfinas podem ser os fatores responsáveis pela ausência de cristais de ϵ -Co ou mesmo das fase hcp e fcc do cobalto.^{39,120}

A obtenção de nanopartículas de cobalto com baixa cristalinidade pode ser consequência da rápida reação de redução pelo trietilborohidreto de lítio, que pode ser comparada à redução com borohidreto de sódio utilizada por Kobayashi e colaboradores⁶⁵. Nanopartículas de cobalto não cristalinas também foram obtidas por Robinson e colaboradores¹⁰⁰, mediante a decomposição de precursores organometálicos de Co^0 assistida por laser.

Portanto a rápida formação das nanopartículas quando utilizado o trietilborohidreto de lítio como redutor, a utilização de oleilamina e não fosfinas e a utilização de temperaturas inferiores comparada às sínteses de nanopartículas de cobalto em solventes orgânicos descritos na literatura, podem contribuir para a baixa cristalinidade e a obtenção de nanopartículas de cobalto pouco cristalinas.

Figura 18. Difratogramas de raios X das nanopartículas sintetizadas utilizando trietilborohidreto de lítio como redutor na presença de precursor de paládio: a) amostra CoPd-01 e b) amostra CoPd-01c.

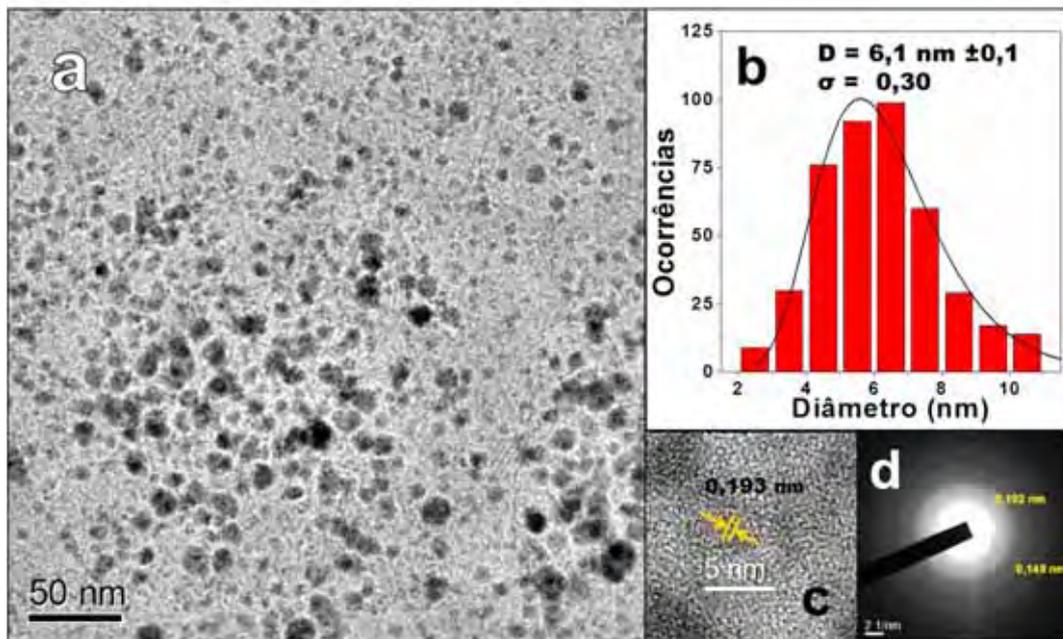


Fonte: Elaborado pelo Autor

A investigação das amostras Co-01 e Co-02 por microscopia eletrônica de transmissão não foi possível. A amostra Co-03, sintetizada de maneira semelhante, foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão. É esperada reprodutibilidade dos resultados, assim como foi obtido para as amostras contendo paládio como semente de nucleação, as amostras CoPd-01 e a amostra CoPd-02, (sintetizadas de maneira análoga e mostrada adiante) apresentaram semelhança na morfologia, tamanho e distribuição de tamanhos.

A figura 19 apresenta a micrografia da amostra Co-03 sintetizada sem adição de metal nobre, a figura 19a mostra a imagem de baixa magnificação permitindo observar nanopartículas esféricas com distribuição de tamanhos relativamente alta.

Figura 19. MET da amostra Co-03: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas, c) HR-TEM e d) difração de elétrons.



Fonte: Elaborado pelo autor

O histograma com o diâmetro médio (D_{TEM}) e a distribuição de tamanhos é apresentado na figura 19b, diâmetro obtido foi de $6,1 \text{ nm} \pm 0,1$ com $\sigma = 0,30$, a imagem de alta resolução (HR-TEM) é apresentada na figura 19c, nela podemos ver halos de difração e seus respectivos espaçamentos interplanares. O primeiro halo com espaçamento interplanar de $0,193 \text{ nm}$ pode ser atribuído ao do plano (1 0 1) do hcp-Co. A difração de elétrons mostra halos de difração com espaçamento interplanar de $0,192 \text{ nm}$ e $0,148 \text{ nm}$ que podem ser atribuídos respectivamente aos planos (1 0 1) e (1 0 2) do hcp-Co.

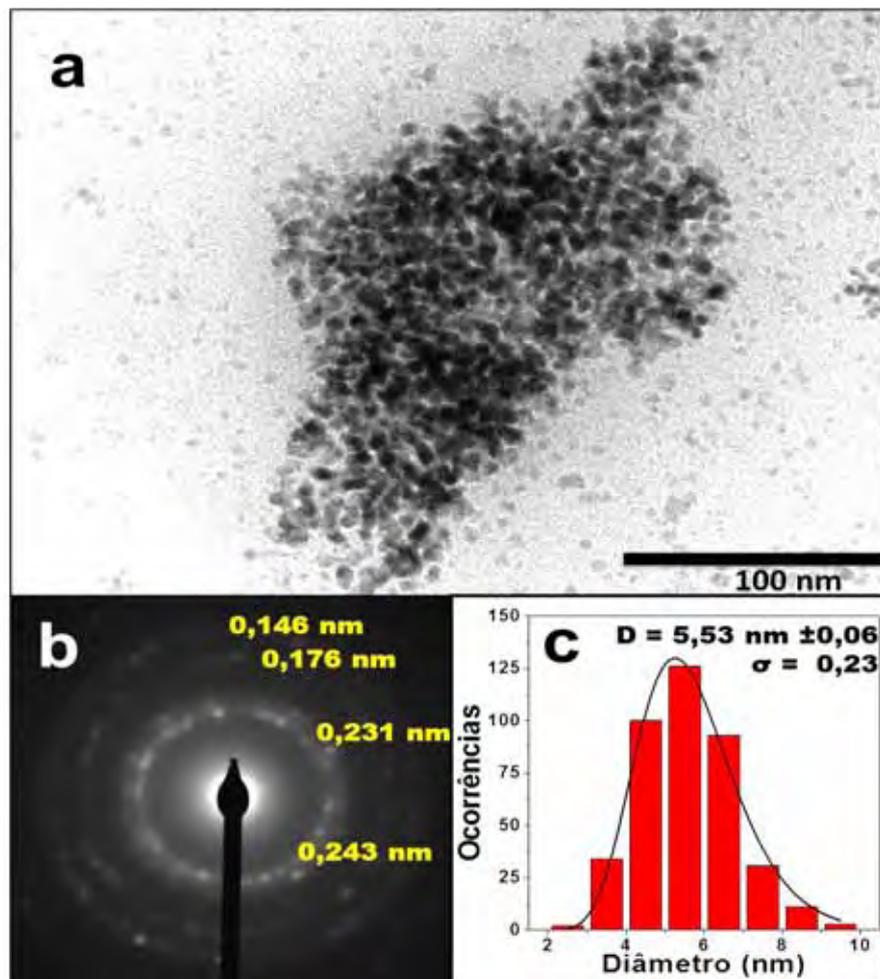
Comparando os valores de diâmetro médio obtidos da amostra Co-03 com a Co401-05T podemos notar a redução do tamanho das nanopartículas de cobalto obtidas pelo método da redução com trietilborohidreto de lítio em relação ao método da decomposição térmica assistida por redutor utilizando alcanodiol.

Neste caso a rápida formação de um grande número de clusters de Co^0 devido à adição do trietilborohidreto de lítio atua criando uma quantidade maior de

núcleos simultaneamente, reduzindo assim a disponibilidade de espécies em solução e conseqüentemente desfavorecendo o crescimento destes núcleos formados e reduzindo o tamanho final das nanopartículas⁵⁵, o que não ocorre quando utilizamos o diol como redutor nas condições analisadas neste trabalho.

As figura 20 e figura 21, comparam duas amostras de cobalto sintetizadas na presença de precursor de paládio, CoPd-01 e CoPd-02. Nas figuras 20a e figura21a, onde são apresentadas as imagens de baixa magnificação é possível observar, em ambas as amostras a presença de nanopartículas esféricas. Os diâmetros médios obtidos através dos histogramas, figura 20c e figura 21b, foram $5,53 \text{ nm} \pm 0,06$ e $\sigma = 0,23$ para a amostra CoPd-01 e $5,7 \text{ nm} \pm 0,1$ e $\sigma = 0,22$ para a amostra CoPd-02.

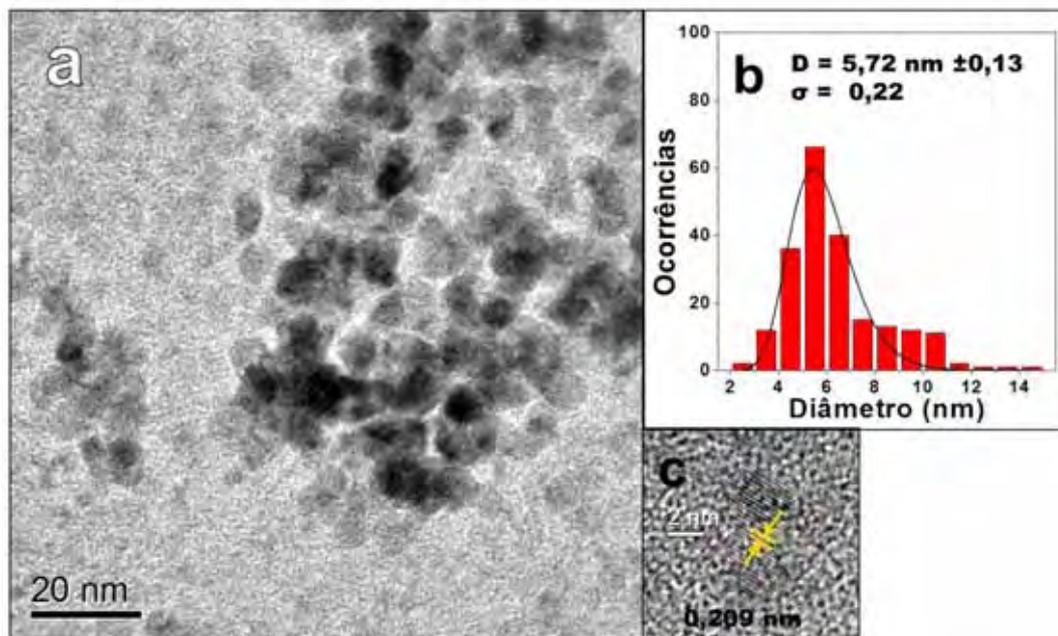
Figura 20. MET da amostra CoPd-01: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A figura 20b apresenta a difração de elétrons da amostra CoPd-01, onde podemos observar halos de difração com seus respectivos espaçamentos interplanares assinalados. Cada halo pode ser correlacionado a um plano cristalino pelo seu espaçamento interplanar. O valor 0,243 nm que pode ser atribuído ao plano (3 1 1) do Co_3O_4 (JCPDS 73-1701), 0,231 nm é atribuído ao plano (1 1 1) do paládio cúbico (JCPDS 87-637), 0,176 nm atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Co e 0,146 nm atribuído ao plano (2 2 0) do paládio cúbico. O paládio pode ser oriundo dos *clusters* utilizados como semente de nucleação, a presença de óxido pode ser proveniente da exposição ao ar que a que as nanopartículas foram submetidas durante a preparação das telas de microscopia.

Figura 21. MET da amostra CoPd-02: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c) HR-TEM.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na figura 21c onde é mostrada a imagem de alta resolução é possível observar um espaçamento interplanar de 0,209 nm que pode ser atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Co, mesma fase de cobalto metálico presente na difração de elétrons da amostra CoPd-01, figura 20b.

Comparando as imagens de difração de elétrons e alta resolução das amostras Co-03, CoPd-01 e CoPd-02 podemos inferir que a presença do paládio durante a etapa de redução favorece a cristalização da fase cúbica do cobalto, em

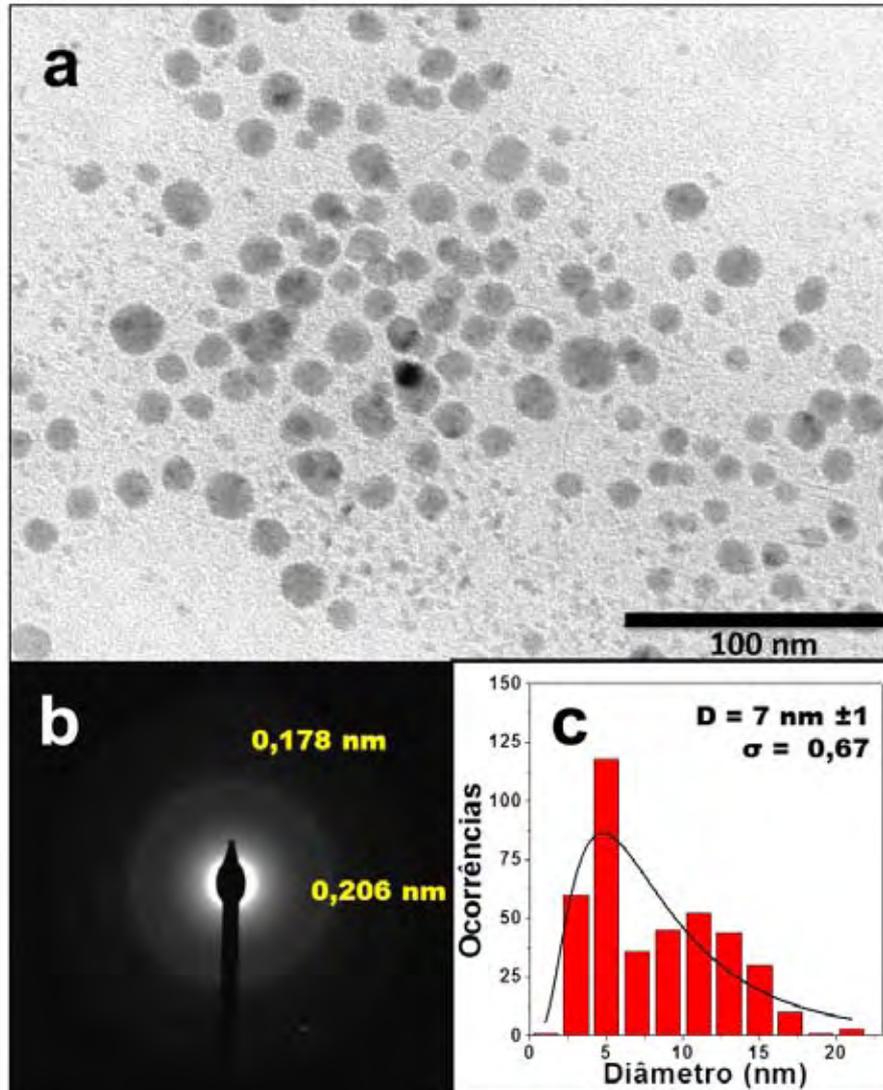
contrapartida, quando sintetizamos as nanopartículas de cobalto sem a presença do paládio estas tendem de se cristalizar na fase hexagonal. Sendo assim, podemos supor que o paládio formado durante a síntese, possa estar favorecendo o crescimento do cobalto na sua forma cúbica.

A amostra CoPd-01c foi obtida a partir da amostra CoPd-01. Esta última foi submetida a um processo de crescimento mediado por semente, onde a amostra CoPd-01 atuaria como sementes de crescimento heterogêneo com a intenção de obter nanopartículas maiores e mais cristalinas. Este crescimento se daria através da redução e deposição de camadas de cobalto nas partículas já existentes, similarmente ao que foi proposto por Park e colaboradores.¹²¹

A figura 22 apresenta a imagem de microscopia de transmissão da amostra CoPd-01c, podemos observar na figura 22a a presença de partículas esféricas e duas distribuições de tamanhos, a difração de elétrons não apresenta halos correspondentes a fases hexagonal facilmente observáveis como observado no difratograma de raios X, apenas os halos referentes a fase cúbica foram assinalados com segurança, a ausência de halos de difração da fase hexagonal pode ser decorrente da baixa cristalinidade das nanopartículas e da proximidade entre os halos. O histograma, figura 22c, mostra uma distribuição de tamanhos larga o diâmetro médio obtido foi de $7 \text{ nm} \pm 1$ com $\sigma = 0,67$, o diâmetro médio é superior ao diâmetro da partículas precursora CoPd-01, mas a distribuição de tamanhos é muito larga, novamente esta larga distribuição pode ser relacionada ao mecanismo de redução do alcanodiol de cadeia orgânica longa utilizado como redutor neste caso.

Mesmo utilizando núcleos pré-formados para tentar estreitar a distribuição de tamanho, a ação redutora do alcanodiol gerou partículas maiores que as desejadas para a obtenção das nanopartículas caroço@casca.

Figura 22. MET da amostra CoPd-01c: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma das nanopartículas.



Fonte: Elaborado pelo Autor

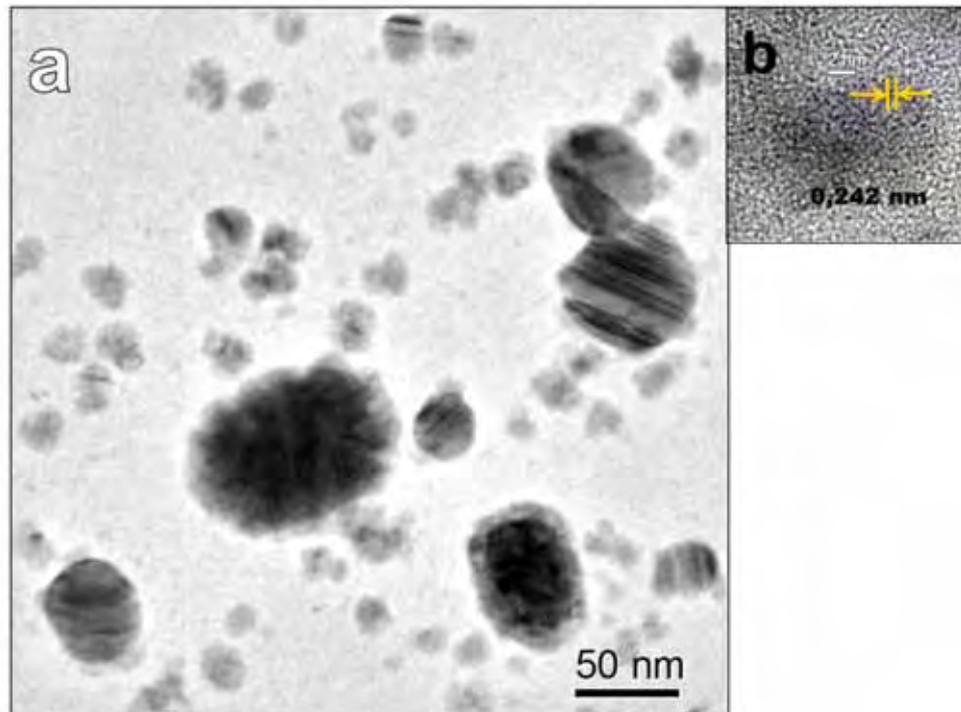
Também foram caracterizadas as nanopartículas obtidas através das sínteses utilizando precursores de prata, platina e ouro. Foram utilizados como precursor de prata o acetilacetonato de prata(I), para a platina foi utilizado acetilacetonato de platina(II) e como precursor de ouro foi utilizado o acetato de ouro(III).

As figuras 23, 24 e 25, apresentam micrografias de nanopartículas de cobalto sintetizadas utilizando precursores de prata, platina e ouro, respectivamente.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoAg-01 é apresentada na figura 23. É possível observar que houve segregação da prata. Nesta amostra não foi possível realizar a contagem de partículas com segurança, uma vez que os agregados eram muito densos. A figura 23b mostra a imagem de alta

resolução de uma partícula isolada, nela podemos observar um espaçamento interplanar na ordem de 0,242 nm que pode ser atribuído ao plano (3 1 1) da cobaltita Co_3O_4 . A amostra pode ser composta por grandes partículas de prata e partículas menores de cobalto e óxido de cobalto

Figura 23. MET da amostra CoAg-01: a) imagem de baixa magnificação; b) imagem de alta resolução.



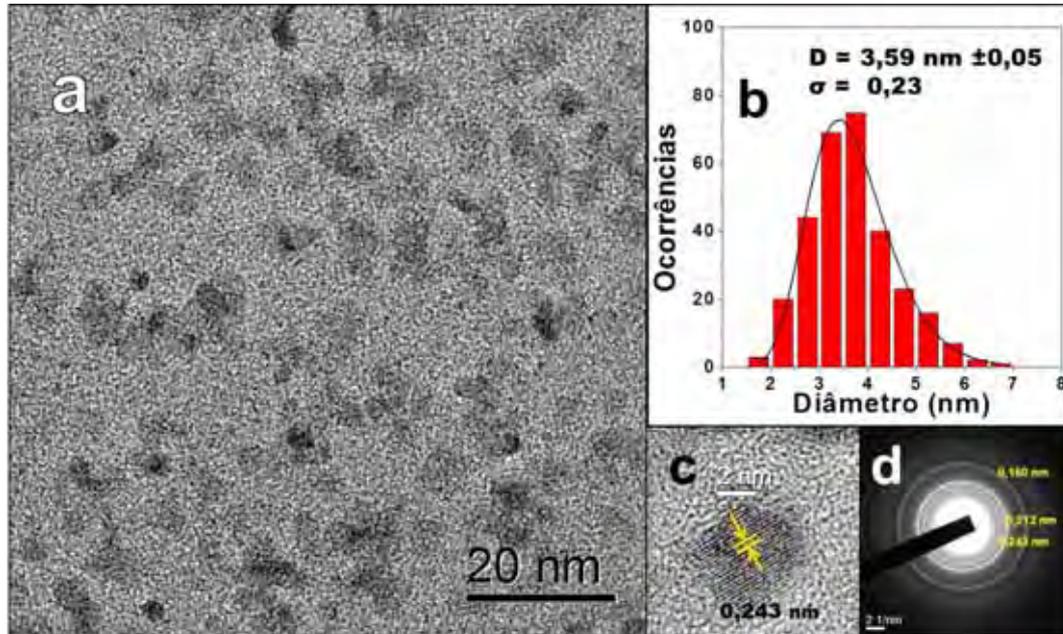
Fonte: Elaborado pelo Autor

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoPt-01 é apresentada na figura 24

Neste caso a utilização do precursor de platina permitiu uma redução no diâmetro médio das nanopartículas de cobalto como pode ser observado na imagem de baixa magnificação e na análise dos dados contidos no histograma, figura 24b, o diâmetro médio obtido foi de $3,59 \text{ nm} \pm 0,05$ e $\sigma = 0,23$. Tanto na imagem de alta resolução, figura 24c e na difração de elétrons figura 24d, é possível observar halos de difração com espaçamentos interplanares referentes a planos cristalinos de óxidos de cobalto 0,243 nm e 0,212 nm, não se observa a formação de ligas com a platina nem espaçamentos característicos da platina segregada. Há um halo em que o espaçamento interplanar, 0,150 nm, pode ser atribuído ao plano (1 0 2) do hcp-Co. Neste caso o tamanho reduzido das partículas pode ter favorecido a formação de

óxido durante a preparação da amostra para a realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 24. MET da amostra CoPt-01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas; c) HR-TEM e d) difração de elétrons.

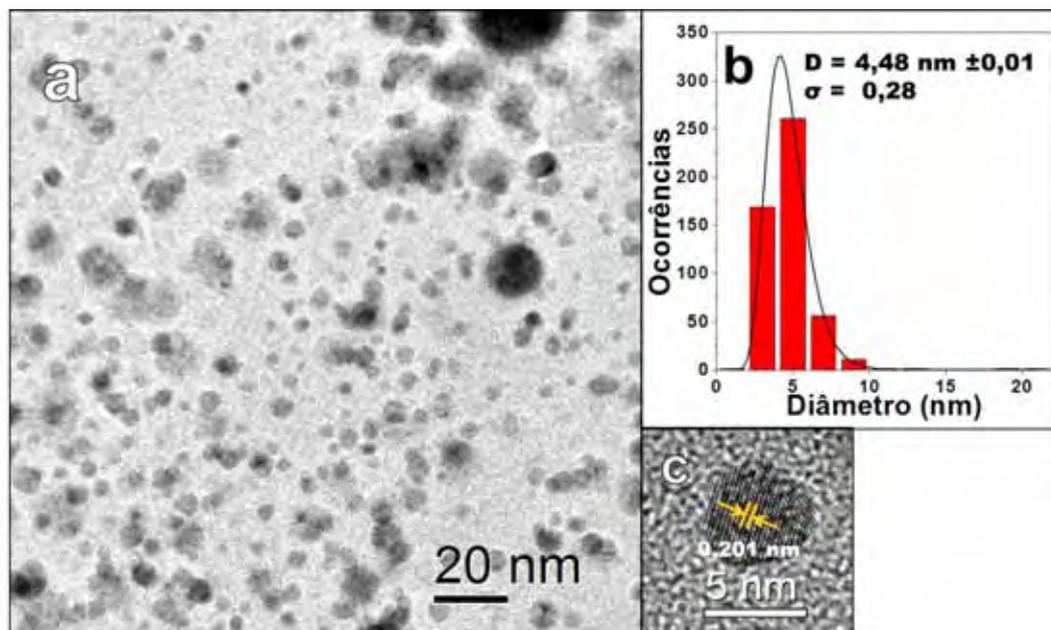


Fonte: Elaborado pelo autor

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra CoAu-01 é apresentada na figura 25. Assim como quando utilizamos a prata como precursor de metal nobre, a amostra CoAu-01, na qual foi utilizado precursor de ouro, apresenta indícios de segregação de ouro metálico. Indicando que os precursores utilizados em ambos os casos podem não ser ideias para a redução concomitante do precursor de cobalto e o precursor de metal nobre quando se utiliza trietilborohidreto de lítio como redutor.

Pela análise da figura 25a, podemos perceber que a amostra é composta de partículas esféricas com algumas partículas apresentando diâmetros maiores, o diâmetro médio obtido foi de $4,48 \text{ nm} \pm 0,01$ com $\sigma = 0,28$. A imagem de alta resolução nos mostra um espaçamento interplanar de $0,201 \text{ nm}$ valor próximo ao espaçamento do plano (1 1 1) do fcc-Co.

Figura 25. MET da amostra CoAu-01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c)HR-TEM.



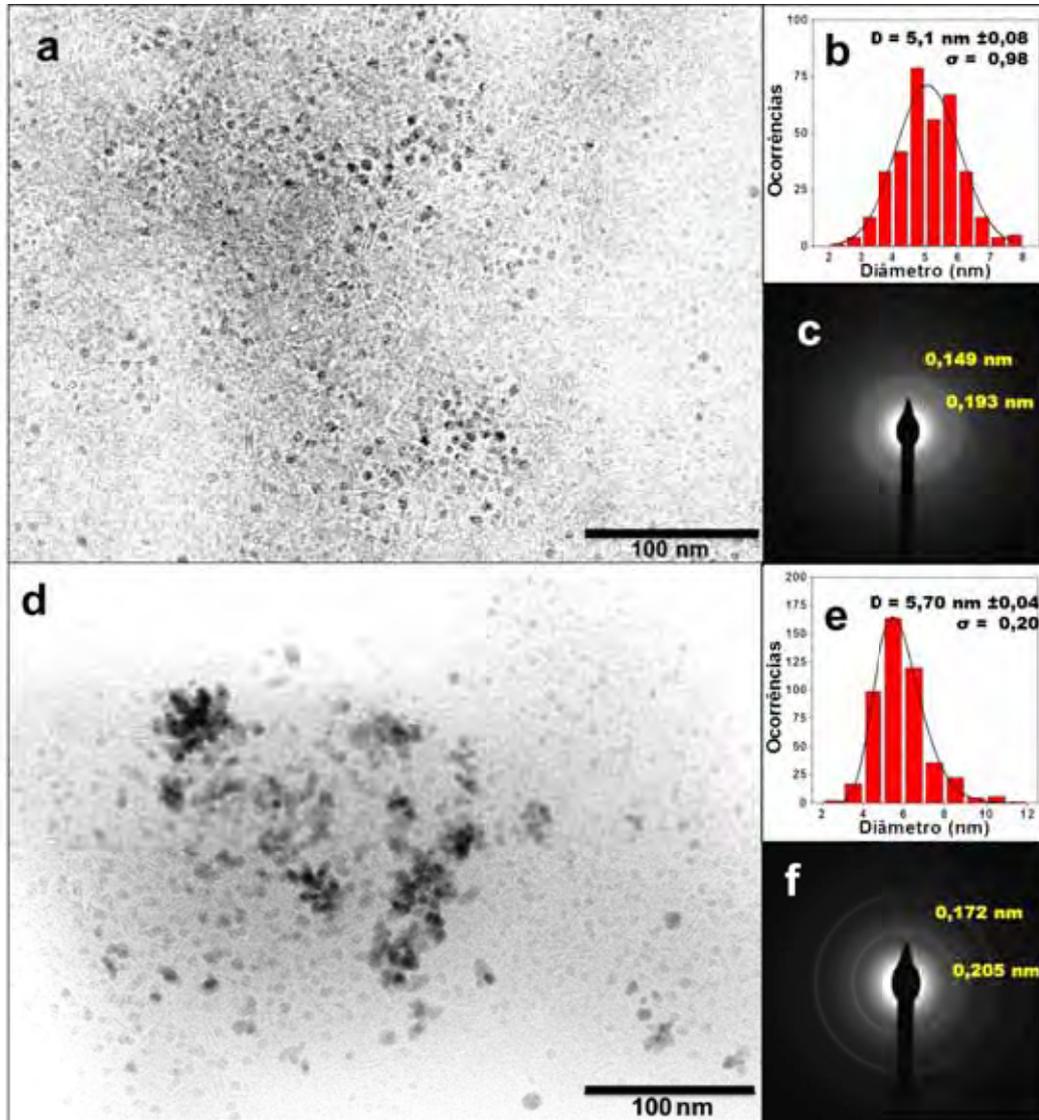
Fonte: Elaborado pelo Autor

Além das sínteses previamente descritas, foram realizadas sínteses utilizando metodologia similar às sínteses das amostras Co-03, CoPd-02, CoAg-01, CoPt-01 e CoAu-01, utilizando um aparato de Dean-Stark, para ver a influência da remoção do THF presente na solução de trietilborohidreto de lítio, durante a formação das nanopartículas de cobalto. O diferencial neste lote de amostra foi a utilização de um aparato de Dean-Stark cuja finalidade era a pronta remoção do THF presente na solução redutora de trietilborohidreto de lítio do meio reacional. A remoção do THF foi satisfatória, uma vez que após a adição da alíquota da solução redutora o THF era recolhido no aparato de Dean-Stark quase que instantaneamente sem ocasionar queda de temperatura no sistema reacional.

As sínteses realizadas sem o aparato de Dean-Stark necessitavam após a adição da solução redutora aproximadamente 3 minutos para alcançar novamente a temperatura de 240 °C, enquanto as sínteses utilizando o aparato de Dean-Stark em questão de alguns segundos retornava a temperatura de 240 °C.

Na figura 26 estão as amostras sintetizadas na ausência do segundo metal, Co-04 e na presença de paládio como segundo metal, CoPd-03.

Figura 26. MET das amostra Co-04 e CoPd-03: a) imagem de baixa magnificação da Co-04; b) histograma da Co-04; c) difração de elétrons Co-04; d) imagem de baixa magnificação da CoPd-03; e) histograma da CoPd-03 e f) difração de elétrons da CoPd-03.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como observado nas figuras 26a e 26d, não foi notada nenhuma mudança na morfologia entre as amostras Co-04 e CoPd-03 em relação as amostras sintetizadas sem o aparato de Dean-Stark, amostras Co-03 e CoPd-02. Pela análise dos padrões de difração de elétrons, figura 26c e figura 26f, podemos observar que a amostra Co-04 apresenta halos de difração característicos da fase hexagonal do cobalto enquanto a amostra CoPd-03, sintetizada na presença de precursor de paládio, apresenta halos de difração que podem ser atribuídos à fase cubica do cobalto. Assim como ocorreu com as amostras Co-03, CoPd-01 e CoPd-02.

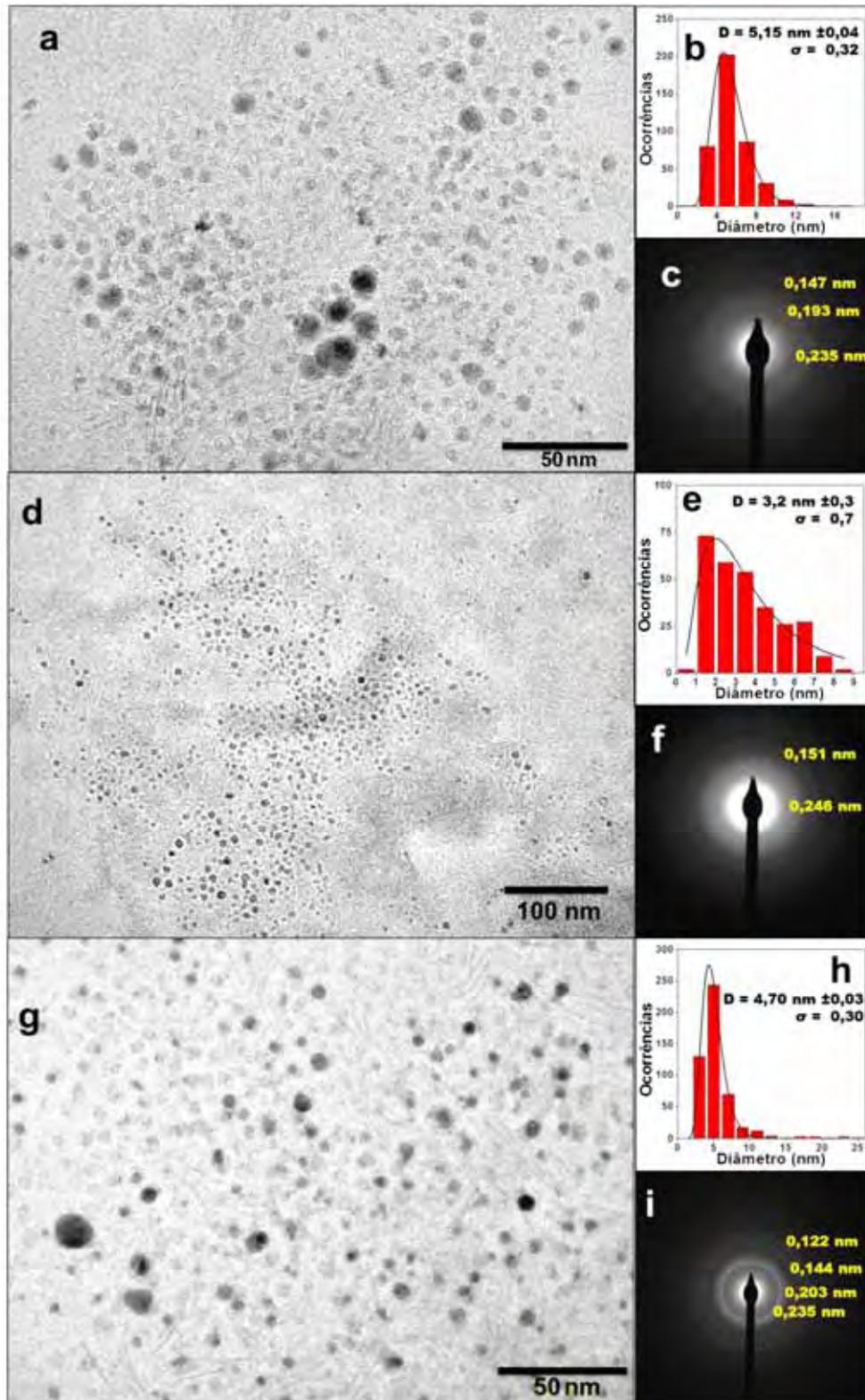
Quando comparamos o diâmetro médio (D_{TEM}) da amostra Co-04, $5,1 \text{ nm} \pm 0,08$ com a amostra Co-03, $D_{\text{TEM}} = 6,1 \text{ nm} \pm 0,1$, podemos supor que a presença do aparato de Dean-Stark pode ter influenciado na redução do tamanho das nanopartículas de cobalto.

Já a amostra CoPd-03 apresenta $D_{\text{TEM}} = 5,70 \text{ nm} \pm 0,04$, valor próximo ao obtido para as amostras CoPd-01 e CoPd-02, $5,53 \text{ nm} \pm 0,06$ e $5,7 \text{ nm} \pm 0,1$, respectivamente. Neste caso podemos inferir que a rápida remoção do THF do meio reacional não é determinante para a distribuição de tamanhos das partículas, sendo a influência da presença do precursor de paládio mais preponderante no diâmetro médio das nanopartículas obtidas.

Na figura 27 estão as micrografias das amostras sintetizadas utilizando o aparato de Dean-Stark na presença de precursor dos demais metais nobres estudados. Amostra CoAg-02 sintetizada na presença de precursor de prata, CoPt-02 sintetizada na presença de precursor de platina e CoAu-02 sintetizada na presença de precursor de ouro.

Quando comparamos as imagens da amostra CoAg-02, figuras 27a, com a imagem da amostra CoAg-01 é possível notar a redução dos agregados anteriormente formados. Os halos presentes na imagem de difração de elétrons sugerem a presença de óxido de cobalto e a fase hexagonal do cobalto metálico. O diâmetro médio foi de $5,15 \text{ nm} \pm 0,04$. Neste caso podemos inferir que o THF pode estar favorecendo indireta ou diretamente a formação de agregados de prata, já que os mesmos não foram observados na amostra CoAg-02, enquanto estavam presentes na amostra CoAg-01.

Figura 27. MET das amostras CoAg-02, CoPt-02 e CoAu-02: a) imagem de baixa magnificação da CoAg-02; b) histograma da CoAg-02; c) difração de elétrons CoAg-02; d) imagem de baixa magnificação da CoPt-02; e) histograma da CoPt-02; f) difração de elétrons da CoPt-02, g) imagem de baixa magnificação da CoAu-02; h) histograma da CoAu-02; i) difração de elétrons da CoAu-02.



Fonte: Elaborado pelo autor

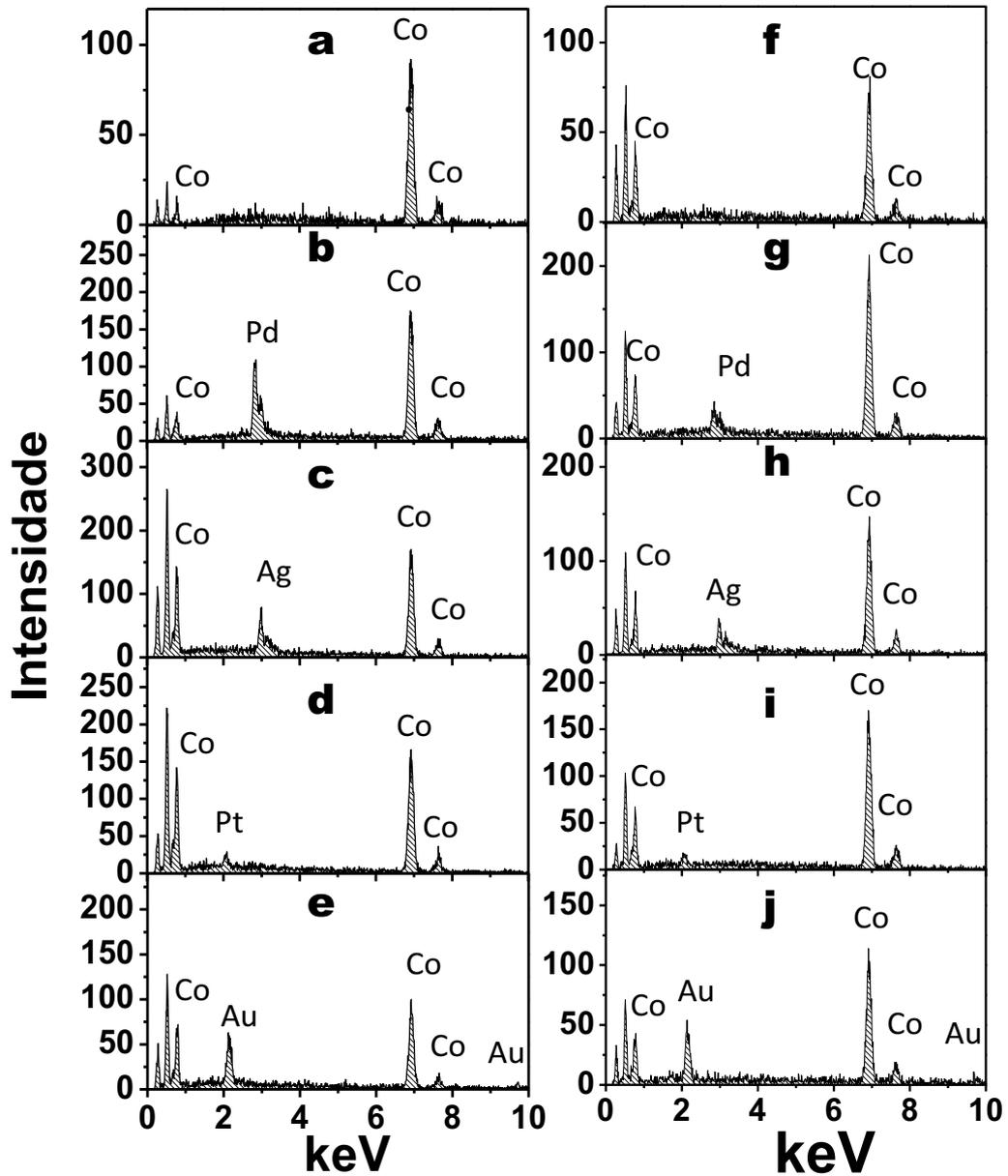
A amostra CoPt-02 não apresentou comportamento distinto da amostra CoPt-01, os valores de diâmetro médio obtidos das imagens de microscopia eletrônica, figura 24d, foram próximos, $3,2 \text{ nm} \pm 0,3$ para a amostra CoPt-02 contra $3,59 \text{ nm} \pm 0,05$ para amostra CoPt-01. A imagem de difração de elétrons, figura 27f, revela halos característicos de óxido de cobalto e também um halo com espaçamento interplanar de $0,151 \text{ nm}$ que pode ser atribuído ao plano (1 0 2) do hcp-Co. Podemos assim inferir que a remoção do THF do meio reacional utilizando o aparato de Dean-Stark, também não influencia muito nas características morfológicas e estruturais de nanopartículas de cobalto reduzidas na presença de precursor de platina.

Pela análise das imagens da amostra CoAu-02, figura 27g, podemos notar que a presença do aparato de Dean-Stark, não alterou as características morfológicas e estruturais, quando foi utilizado precursor de ouro como segundo metal na síntese das nanopartículas de cobalto. O diâmetro médio obtido foi de $4,70 \text{ nm} \pm 0,03$, próximo do diâmetro da amostra CoAu-01. Os halos de difração presentes na imagem de difração de elétrons indicam a presença de óxido de cobalto e da fase fcc-Co, esta última também pode ser verificada pelo espaçamento interplanar observado na imagem de alta resolução da amostra CoAu-01.

A presença de óxido nestas partículas pode ser atribuída à oxidação das nanopartículas de cobalto durante preparação das amostras para a realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão

As amostras Co-03, CoPd-02, CoAg-01, CoPt-01, CoAu-01, Co-04, CoPd-03, CoAg-02, CoPt-02 e CoAu-01 tiveram sua composição determinada semi-quantitativamente por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, os espectros obtidos são apresentados na figura 28.

Figura 28. Espectro de EDS das nanopartículas de cobalto sintetizadas: a) CoO₃; b) CoPd-02; c) CoAg-01; d) CoPt-01; e) CoAu-01; f) Co-04; g) CoPd-03; h) CoAg-02, i) CoPt-02 e j) CoAu-02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os valores composicionais semi-quantitativos assim como o resumo dos valores referente a diâmetro médio, desvio padrão são apresentados na tabela 7

Tabela 7. Dados estruturais e composicionais das nanopartículas de cobalto.

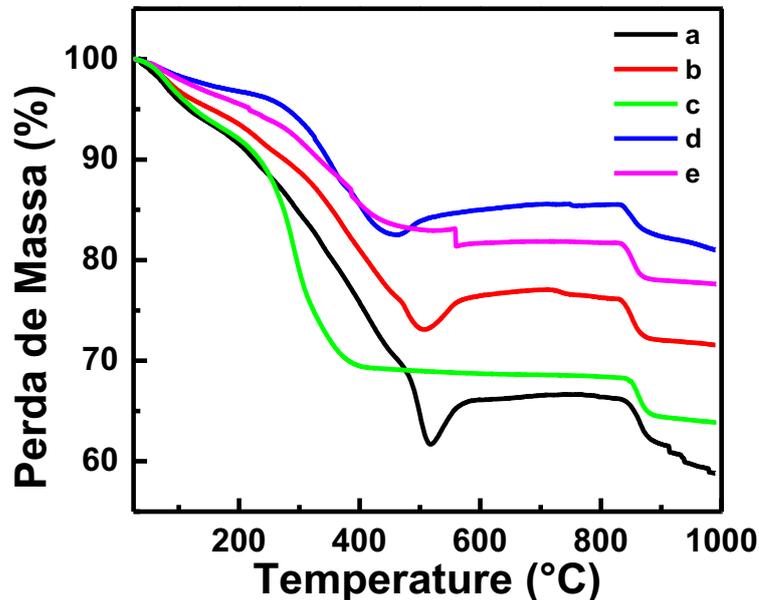
Amostra de NPs	Diâmetro médio			Metal Nobre (MN)	Estrutura Cristalina	Composição Química (%)	
	D _{TEM} (nm)	Erro	σ			Co	MN
Co401-05T	11	1	4	-	-	-	-
Co-01	-	-	-	-	-	-	-
Co-02	-	-	-	-	-	-	-
Co-03	6,1	0,1	0,28	-	hcp-Co	100,0	0,0
Co-04	5,10	0,08	0,98	-	hcp-Co	100,0	0
CoPd-01	5,53	0,06	0,23	Pd	fcc-Co	90,6	9,4
CoPd-01c	7	1	0,67	Pd	fcc-Co	96,5	3,5
CoPd-02	5,7	0,1	0,22	Pd	fcc-Co	81,8	18,2
CoPd-03	5,70	0,04	0,26	Pd	fcc-Co	95,3	4,7
CoAg-01	-	-	-	Ag	-	88,9	11,1
CoAg-02	5,2	0,4	0,32	Ag	hcp-Co	93,5	6,9
CoPt-01	3,59	0,05	0,23	Pt	hcp-Co	98,5	1,5
CoPt-02	3,2	0,3	0,7	Pt	hcp-Co	99,4	0,6
CoAu-01	4,48	0,01	0,28	Au	fcc-Co	89,5	10,5
CoAu-02	4,70	0,03	0,30	Au	fcc-Co	91,9	8,1

Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise dos percentuais composicionais podemos inferir que a utilização do aparato de Dean-Stark aumenta o teor de cobalto nas nanopartículas sintetizadas. As amostras sintetizadas na presença de platina apresentaram quantidades do metal nobre menores do que a nominal, enquanto os demais metais apresentaram quantidades maiores que as nominais.

As amostras Co-03, CoPd-02, CoAg-01, CoPt-01 e CoAu-01 tiveram seu teor de revestimento orgânico quantificado através de análise termogravimétrica, a figura 29 mostra as curvas termogravimétricas destas amostras.

Figura 29. Curvas de análise termogravimétrica das amostras: a) Co-03; b) CoPd-02; c) CoAg-01; d) CoPt-01 e e) CoAu-01.



Fonte: Elaborado pelo autor

Podemos notar perfis de perda de massa semelhantes para as amostras Co-03, CoPd-02 e CoPt-01, onde ocorre uma etapa de decomposição de matéria orgânica, seguida por uma etapa de ganho de massa, e em temperaturas acima de 900 °C ocorre nova perda de massa. As amostras CoAg-01 e CoAu-01 apresentam perfil diferente das anteriores, esta diferença pode estar associada a presença de agregados e ou partículas maiores nestas amostras.¹²²

A decomposição da matéria orgânica ocorre em dois eventos, um primeiro de 25 °C até 200 °C, e outro que ocorre de 200 °C até 570 °C, após isso ocorre um ganho de massa até a temperatura de 870 °C, o qual é seguido de uma perda de massa até 1000 °C.

Nas amostras Co-03, CoPd-02 e CoPt-01, a soma das duas etapas de decomposição e do resíduo varia entre 98-99%, implicando em erros mínimos ao utilizar a perda de massa de ambos eventos para corrigir as curvas de magnetização das amostras, enquanto nas amostras. CoAg-01 e CoAu-01, a soma das etapas de decomposição e o resíduo varia entre 95-96%, indicando que o ganho de massa ocorre antes que todo o revestimento possa ser decomposto. A porcentagem de resíduo foi utilizada para a correção da massa de material magnético nas curvas de

magnetização das amostras Co-03 e CoPd-02, removendo a contribuição da massa dos protetores das medidas de magnetização.

A tabela 8 apresenta a porcentagem de resíduo presente na amostra após aquecimento a 1000 °C em atmosfera inerte.

Tabela 8. Perdas de massa das nanopartículas de cobalto.

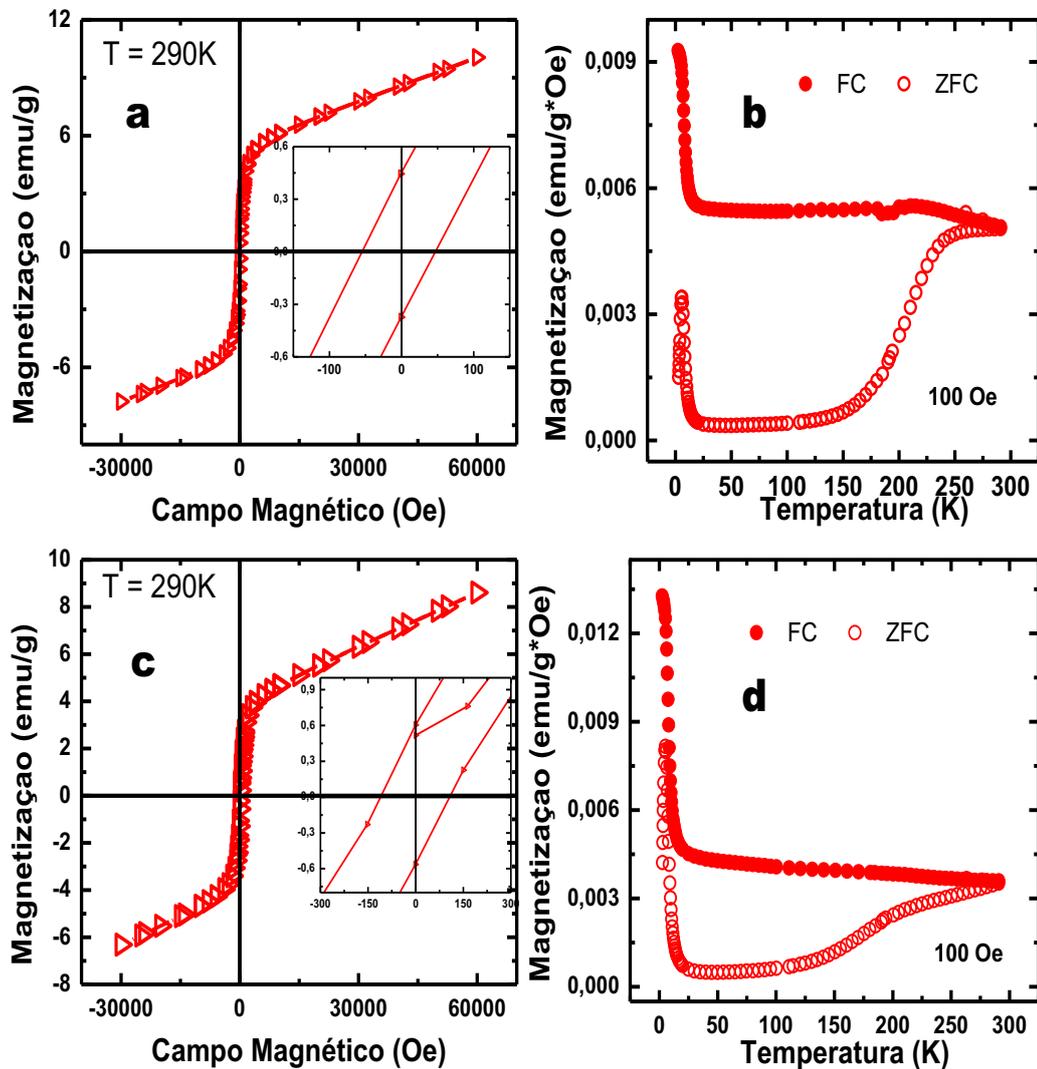
Amostra de NPs	Perda de massa (%)		Resíduo (%)
	Evento I	Evento II	
Co-03	8	33	58
CoPd-02	4	23	71
CoAg-01	8	23	64
CoPt-01	5	13	81
CoAu-01	7	12	77

Fonte: Elaborado pelo Autor

As amostras Co-03 e CoPd-02 tiveram seu comportamento magnético caracterizado através de medidas de magnetização em função do campo aplicado e medidas de magnetização em função da temperatura, através das curvas de FC e ZFC. As curvas de magnetização em função do campo e de magnetização em função da temperatura são apresentadas na figura 30. Devido a dificuldades técnicas não foi possível caracterizar outras nanopartículas de cobalto utilizadas como caroços magnéticos, nas estruturas caroço@casca.

Em uma primeira análise das curvas de $M \times H$, figura 30a e figura 30c, os dados inferem que ambas as amostras, Co-03 e CoPd-02 apresentam características próximas às superparamagnéticas na temperatura analisada, 290 K. A magnetização aumenta rapidamente em campos baixos até um máximo, seguindo de um aumento menos gradativo com o campo aplicado. A magnetização de saturação (M_s) medida no campo aplicado de 60000 Oe apresentou valores de 10,1 emu.g^{-1} e 8,7 emu.g^{-1} , para as amostras Co-03 e CoPd-02 respectivamente nesta temperatura.

Figura 30. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co-03 e CoPd-02: a) Curva MxH da Co-03; b) Curvas ZFC-FC da Co-03; c) Curva MxH da CoPd-02 e d) Curvas ZFC-FC da CoPd-02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Apesar do comportamento próximo ao superparamagnético, ainda é possível observar valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) apresentados por estas nanopartículas, mas estes podem ser considerados inexpressivos. A realização de medidas de magnetização em função do campo em temperaturas inferiores possibilitaria uma melhor caracterização do comportamento superparamagnético destas nanopartículas.

Os valores baixos para a magnetização de saturação destas amostras, em contrastes com os valores do bulk ($162,5 \text{ emu.g}^{-1}$)²⁸ podem ser atribuídos a não cristalinidade dessas nanopartículas, além disso, como reportado na literatura, é comum a redução nos valores de magnetização de saturação com a redução do

diâmetro médio das partículas⁹⁹, este comportamento pode ser atribuído a efeitos de superfície como, desordem superficial e *spin canting*³².

A diferença nos valores de magnetização de saturação entre as amostras Co-03 e CoPd-02 pode ser atribuída majoritariamente à presença do paládio na amostra CoPd-02, uma vez que os diâmetros médios destas nanopartículas não foram muito diferentes.

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 30b e figura 30d, exibem comportamento semelhante, dois máximos nas curvas de ZFC, um próximo à temperatura de 260 K para a amostra Co-03 e outro próximo à temperatura de 5 K. Para a amostra CoPd-02 o primeiro máximo na curva de ZFC está localizado próximo a 240 K e o segundo máximo também está próximo a 5 K.

Nestas amostras este primeiro máximo, próximo à temperatura ambiente pode ser atribuído a temperatura de bloqueio (T_B) de partículas grandes ou agregados de partículas. Como não observamos através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão partículas maiores que 15 nm podemos correlacionar este máximo a formação de agregados magnéticos através das interações dipolares magnéticas devido à proximidade das nanopartículas durante a realização medida. O segundo máximo próximo a 5 K pode ser atribuído a uma componente paramagnética presente na amostras, como o revestimento orgânico ou óxido de cobalto formado durante a manipulação da amostra para a realização das medidas.¹²³

Os valores das propriedades magnéticas obtidas são sumarizados na tabela 9.

Tabela 9. Propriedades magnéticas das amostras Co-03 e CoPd-02.

Amostra de NP	M_S 290K (emu/g)	M_R 290K (emu/g)	H_C 298K (Oe)	T_B (K)	
				I	II
Co-03	10,1	0,41	51	255	5,6
CoPd-02	8,7	0,58	110	254	5,3

Fonte: Elaborado pelo Autor

Por dificuldades instrumentais e disponibilidade de equipamento não foi possível realizar a caracterização magnética das outras amostras de cobalto sintetizadas nesta etapa do trabalho.

4.2. Síntese das nanopartículas caroço@casca de Co@Pd

A metodologia proposta para a síntese das partículas Co@Pd, com estruturas do tipo caroço@casca, baseia-se no método de crescimento mediado via sementes no qual nanopartículas funcionam como núcleos de crescimento durante a síntese. Este método utiliza nucleações heterogêneas para evitar a formação de núcleos adicionais por nucleações homogêneas^{55,121}. Neste método os núcleos pré-formados, nanopartículas de cobalto ou nanopartículas de Co@Pd previamente obtidas, são adicionados ao meio reacional e então os precursores gerados, com a redução dos íons metálicos formadores da cascas, precipitam sobre a superfície dos núcleos já existentes.^{75,118}

A concentração do precursores deve ser mantida baixa durante todo o processo de crescimento para suprimir subseqüentes nucleações homogêneas e evitar a formação de fases metálicas não desejadas.⁵⁵

Nesta etapa do trabalho, as nanopartículas de Co foram utilizadas como sementes e o paládio metálico, gerado da redução do acetilacetonato de paládio pelo 1,2-dodecanodiol, é depositado sobre a superfície destas partículas, na presença de protetores em temperatura entre 85 – 105 °C .

O controle da temperatura de reação durante a etapa de formação da casca de metal nobre é um elemento chave para a obtenção de nanopartículas caroço@casca. O controle da temperatura reacional atua permitindo o processo de formação das estruturas caroço@casca, através das etapas de dessorção parcial, ativada termicamente, da camada dos agentes protetores sobre a superfície do caroço magnético, seguida da deposição do complexo de paládio protetor, gerado in situ, sobre a superfície da partícula exposta e a sua subseqüente redução a paládio metálico pelo agente redutor formando uma nova superfície de metal nobre sobre a superfície do caroço magnético.^{75,124,125}

Além de permitir e controlar o mecanismo de formação das nanopartículas caroço@casca o controle da temperatura é importante pois permite evitar a decomposição do precursor de paládio(II) no meio reacional, antes da sua deposição

sobre os núcleos magnéticos, gerando assim *clusters* de Pd⁰ que possam vir a formar nanopartículas de paládio segregadas, em detrimento das nanopartículas caroço@casca.⁷⁵

Nesta etapa do trabalho foram avaliados a influência dos seguintes fatores na obtenção das nanoestruturas caro@casca de Co@Pd:

- i) Efeito da utilização de nanopartículas obtidas através do método da decomposição térmica assistida por alcanodiol e trietilborohidreto de lítio como redutor;
- ii) Efeito da concentração de precursor de paládio na obtenção e o número de etapas sintéticas;
- iii) Efeito da utilização de núcleos magnéticos submetidos a etapa de crescimento;
- iv) Efeito da utilização de núcleos magnéticos sintetizados utilizando precursores de metal nobre.

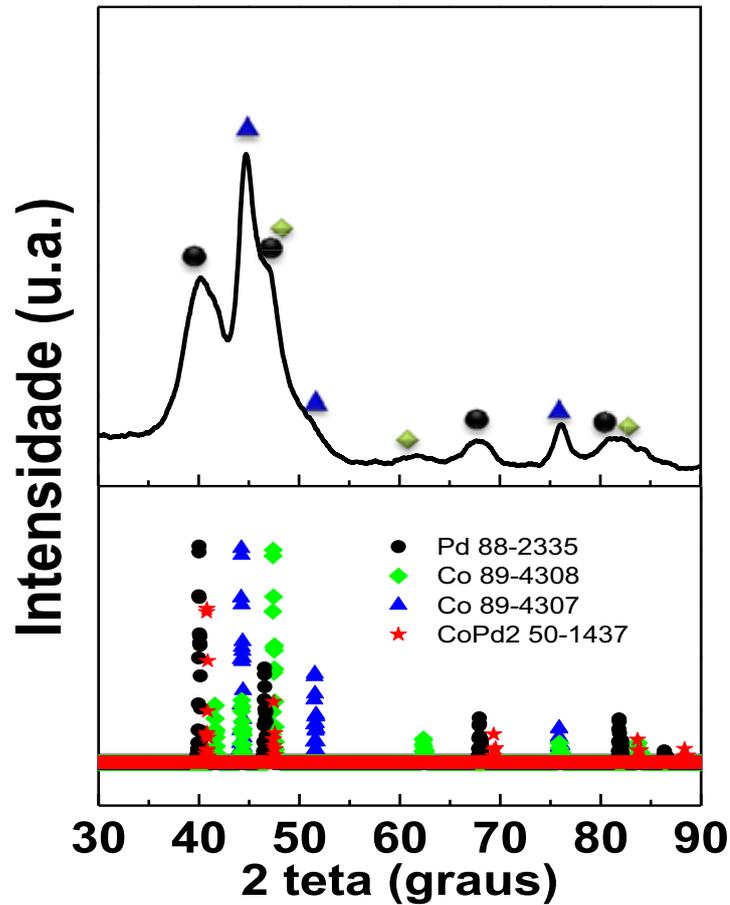
4.2.1. Síntese das nanopartículas de Co@Pd utilizando núcleos magnéticos reduzidos utilizando alcanodiol.

Nesta etapa foi realizada a síntese da nanoestrutura Co@Pd-D01, utilizando como núcleo magnético a nanopartícula de Co401-05T, que apresentou menor diâmetro médio de cristalitos (D_{DRX}) entre as amostras sintetizadas por esta rota sintética. As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e medida magnéticas, curvas de magnetização em função do campo e magnetização em função da temperatura.

Esta amostra foi sintetizada com a finalidade de se comparar as nanopartículas obtidas utilizando núcleos magnéticos obtidos utilizando o diol como redutor com os núcleos magnéticos obtidos pelo método da redução com trietilborohidreto de lítio. Foi utilizada a proporção de 1,0 mmol de precursor de paládio para cada 2,0 mmol de precursor de cobalto utilizado na obtenção das nanopartículas de cobalto utilizadas como núcleo.

A figura 31 apresenta o difratograma de raios X da amostra Co@Pd-D01, onde além de picos de reflexão característicos do fcc-Pd (JCPDS 88-2535), podemos constatar a presença de picos característicos do fcc-Co (JCPDS 89-4307) e do hcp-Co (JCPDS 89-4307)

Figura 31. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca Co@Pd-D01.

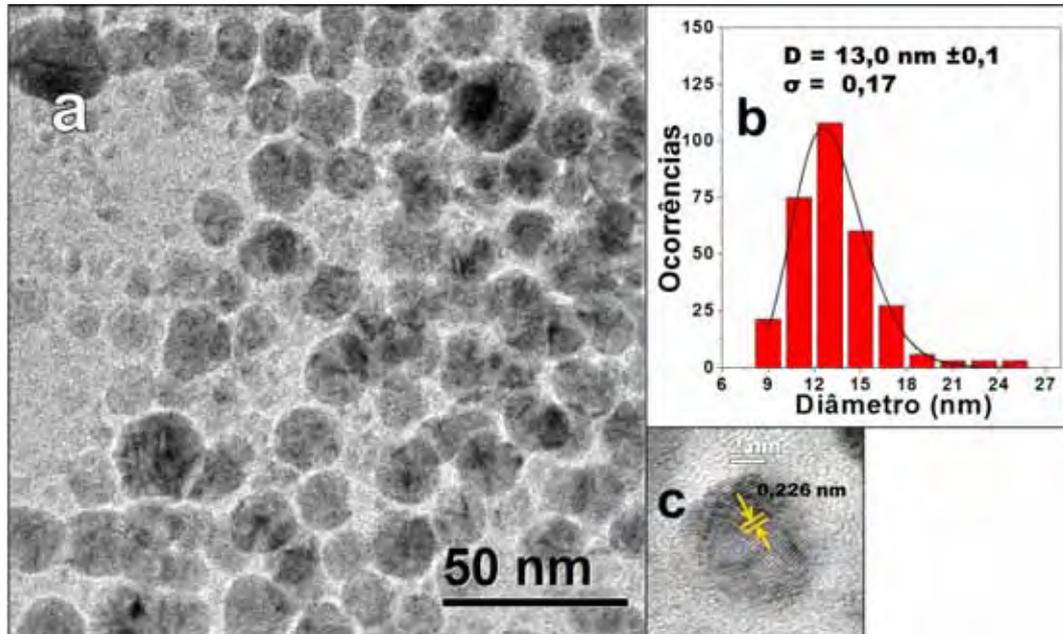


Fonte: Elaborado pelo Autor

É possível observar no difratograma, figura 28, a presença de picos de difração característicos dos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) do fcc-Pd, os picos dos planos (1 1 1) e (2 2 0) do fcc-Co e os indícios da presença dos planos (1 0 1), (1 0 2) do hcp-Co.

A determinação dos diâmetros médios de cristalito através da equação de Sherrer¹¹⁹ não foi realizada nas nanopartículas caroço@casca, sob o risco de um valor não real, devido a natureza estrutural das partículas caroço@casca. Esta amostra de nanopartículas caroço@casca, assim como todas as demais, teve seu diâmetro médio e morfologia determinados por microscopia eletrônica de transmissão, apresentada na figura 32.

Figura 32. MET da amostra Co@Pd-D01: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma das nanopartículas e c) HR-TEM.



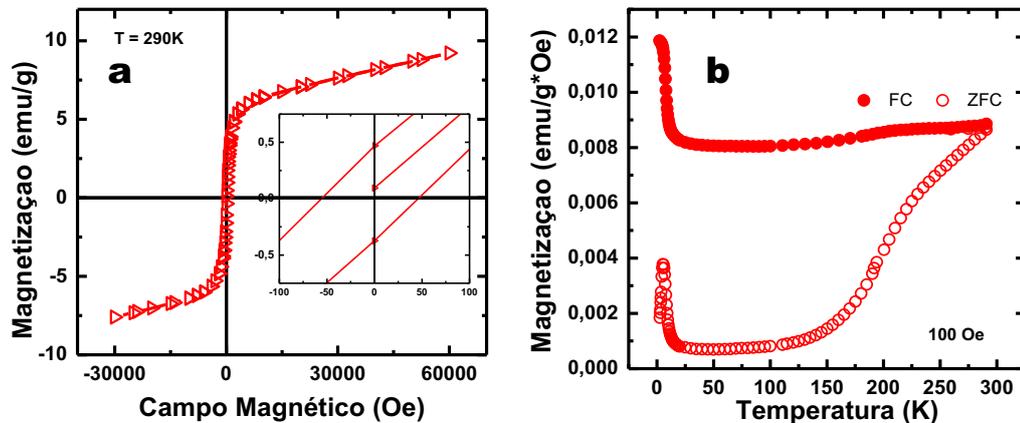
Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise da imagem de microscopia eletrônica de baixa magnificação, figura 32a, podemos notar a presença de partículas quase esféricas, pela análise do histograma, figura 32b, nota-se um aumento do valor de diâmetro médio (D_{TEM}) 13,0 nm \pm 0,1 e um estreitamento na distribuição, $\sigma = 0,17$, de tamanhos quando comparamos esta amostra com o seu caroço precursor. A imagem de alta resolução mostra espaçamento interplanar de 0,226 nm próximo ao valor do espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd.

Diferente de sua amostra precursora que apresentou partículas com diâmetros inferiores a 5 nm, não foi notado na amostra Co@Pd-D01 nanopartículas nesta faixa, o que sugere ou o recobrimento das mesmas, ou mesmo a redissolução destas durante a síntese da casca de metal nobre.¹²⁴

O comportamento magnético desta amostra foi avaliado em função das curvas de magnetização em função do campo ($M \times H$) e curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC), que são apresentadas na figura 33.

Figura 33. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC da amostra Co@Pd-D01: a) Curva MxH e b) Curvas ZFC-FC.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Analisando a curva de MxH, figura 33a, os dados sugerem que na temperatura analisada, 290 K, a amostra Co@Pd-D01 tem um comportamento próximo ao superparamagnético. A magnetização de saturação medida no campo máximo 60000 Oe foi de 9,2 emu.g⁻¹. A magnetização remanente foi de 0,421 emu.g⁻¹ e o campo coercivo foi de 78,9 Oe e podem ser considerados irrelevantes. Para as estruturas caroço@casca, a baixa magnetização de saturação pode ser atribuída ao efeito da diluição magnética provocada pela casca de metal nobre.¹³

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 33b, exibem dois máximos nas curvas de ZFC, um próximo à temperatura de 290 K outro próximo à temperatura de 5,5 K.

Assim como nas amostras de nanopartículas de cobalto Co-03 e CoPd-02, este primeiro máximo, próximo à temperatura ambiente pode ser atribuído à temperatura de bloqueio (T_B) de partículas grandes ou agregados de partículas. Neste caso foi observado nas microscopias do caroço utilizado como núcleo magnético e também na nanopartícula caroço@casca a presença de partículas com diâmetros maiores que o diâmetro crítico de monodomínio magnético do fcc-Co e do hcp-Co.¹³ O segundo máximo próximo a 5 K pode ser atribuído a partículas menores e não interagentes entre si de caráter paramagnético presente na amostra, como partículas com elevado teor de paládio ou até mesmo ao revestimento orgânico superficial das nanopartículas.

4.2.2. Efeito da concentração do precursor de paládio na obtenção de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd

Nesta etapa foram realizadas sínteses de nanopartículas caroço@casca, utilizando como núcleo magnético as nanopartículas de Co-01 e Co-02. Foi investigado o efeito da concentração do precursor de paládio durante a síntese da casca de metal nobre. Foram realizadas sínteses com a razão molar entre Co e Pd de 2:1 e 4:1, em uma e duas etapas.

No primeiro caso o caroço magnético Co-01 foi submetido ao crescimento da casca de metal nobre em uma única etapa através de duas rotas sintéticas:

- a) Utilizando a razão molar entre mol de cobalto presente nas nanopartículas e precursor de paládio 4:1, denominada Co@Pd-0101
- b) Utilizando a razão molar entre mol de cobalto presente nas nanopartículas e precursor de paládio na razão 2:1, a partícula resultante foi denominada Co@Pd-0102

Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, comportamento magnético e composição química.

No segundo caso o caroço magnético Co-02 foi submetido ao crescimento da casca de metal nobre por etapas consecutivas:

- a) Utilizando a razão molar entre mol de cobalto presente nas nanopartículas e precursor de paládio 4:1, denominada Co@Pd-0201
- b) Para chegar a razão molar entre cobalto presente nas nanopartículas e o precursor de paládio de 2:1, foi utilizado como caroço a partículas Co@Pd-0201, a partícula obtida foi denominada Co@Pd-0202.

Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, comportamento magnético e composição química.

A tabela 10, resume os dados estruturais e composicionais das nanoestruturas acima citadas

Pela análise da composição química por ICP-AES, podemos notar desvios da razão molar nominal, este desvio é mais pronunciado na amostra Co@Pd-0102 as demais amostras tem uma composição química mais próxima ao valor nominal. Outro dado importante é a proximidade dos valores composicionais obtidos por ICP-AES dos obtidos por EDS.

Tabela 10. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas em função da concentração de precursor de paládio.

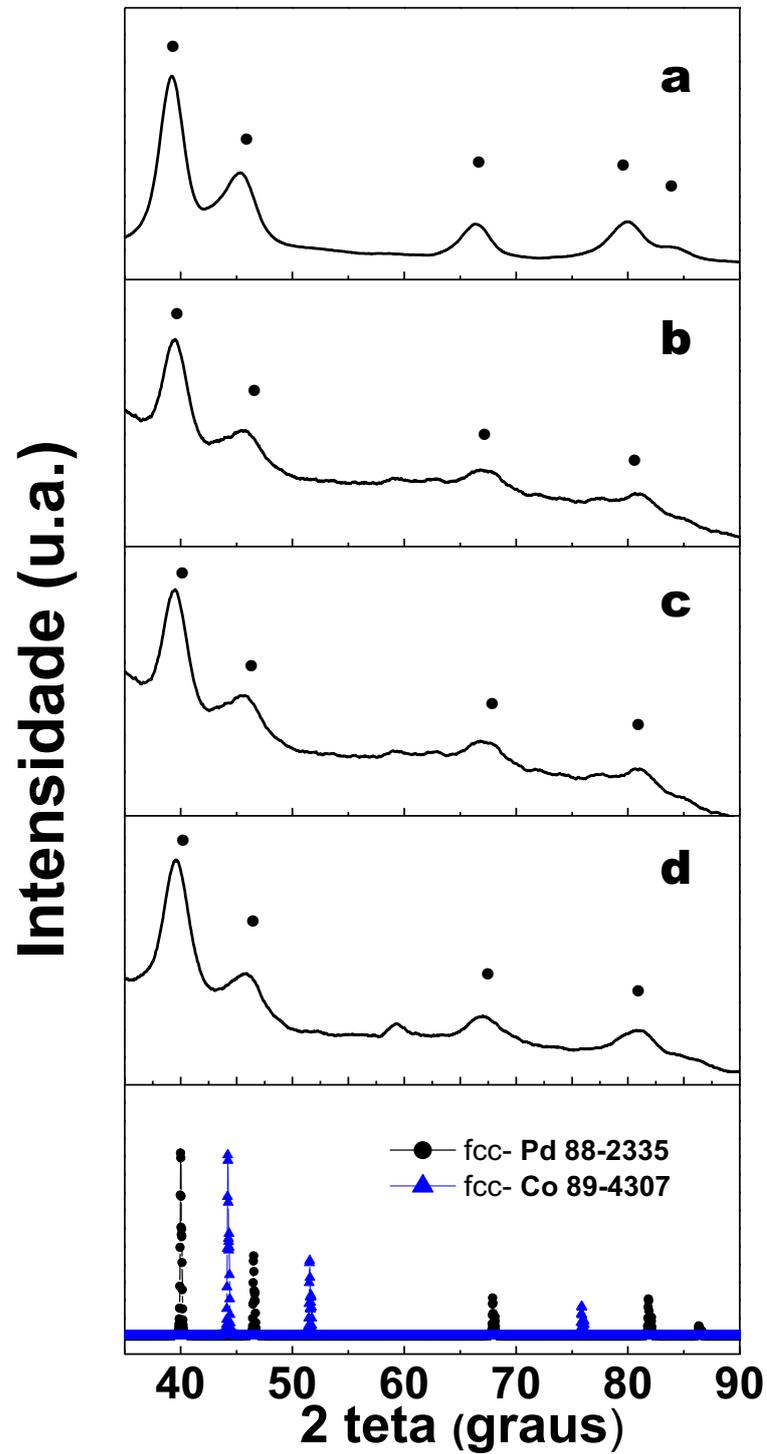
Amostra de NPs	Diâmetro médio			Razão Co:Pd _{ICP-AES} (mol)		Composição Química EDS (%)	
	D _{TEM} (nm)	erro	σ	Teórico (%Co)	Medido (% Co)	Co	Pd
Co@Pd-0101	4,55	0,04	0,20	4:1 (80)	2,38:1 (70)	80,4	19,6
Co@Pd-0102	5,19	0,07	0,20	2:1 (67)	0,67:1 (40)	39,6	60,4
Co@Pd-0201	4,84	0,05	0,20	4:1 (80)	3,57:1 (78)	74,3	25,7
Co@Pd-0202	6,0	0,1	0,15	2:1 (67)	1,88:1 (65)	66,7	33,2

Fonte: Elaborado pelo Autor

A figura 34 apresenta os difratogramas de raios X das amostras Co@Pd-0101, Co@Pd-0102, Co@Pd-0201 e Co@Pd02-02. Os padrões de reflexões dos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) do fcc-Pd (JCPDS 88-2335), podem ser observados.

A ausência de picos referentes aos planos cristalinos do cobalto é condizente com o fato dos núcleos magnéticos serem pouco cristalinos, mesmo que ocorresse uma cristalização destes núcleos durante a etapa de formação da casca de metal nobre, o efeito do átomo pesado (*heavy atom effect*)¹¹⁸ pode estar contribuindo para o não aparecimento destes padrões de difração nestas amostras.

Figura 34. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) Co@Pd-0101; b) Co@Pd-0102; c) Co@Pd-0201 e d) Co@Pd-0202.

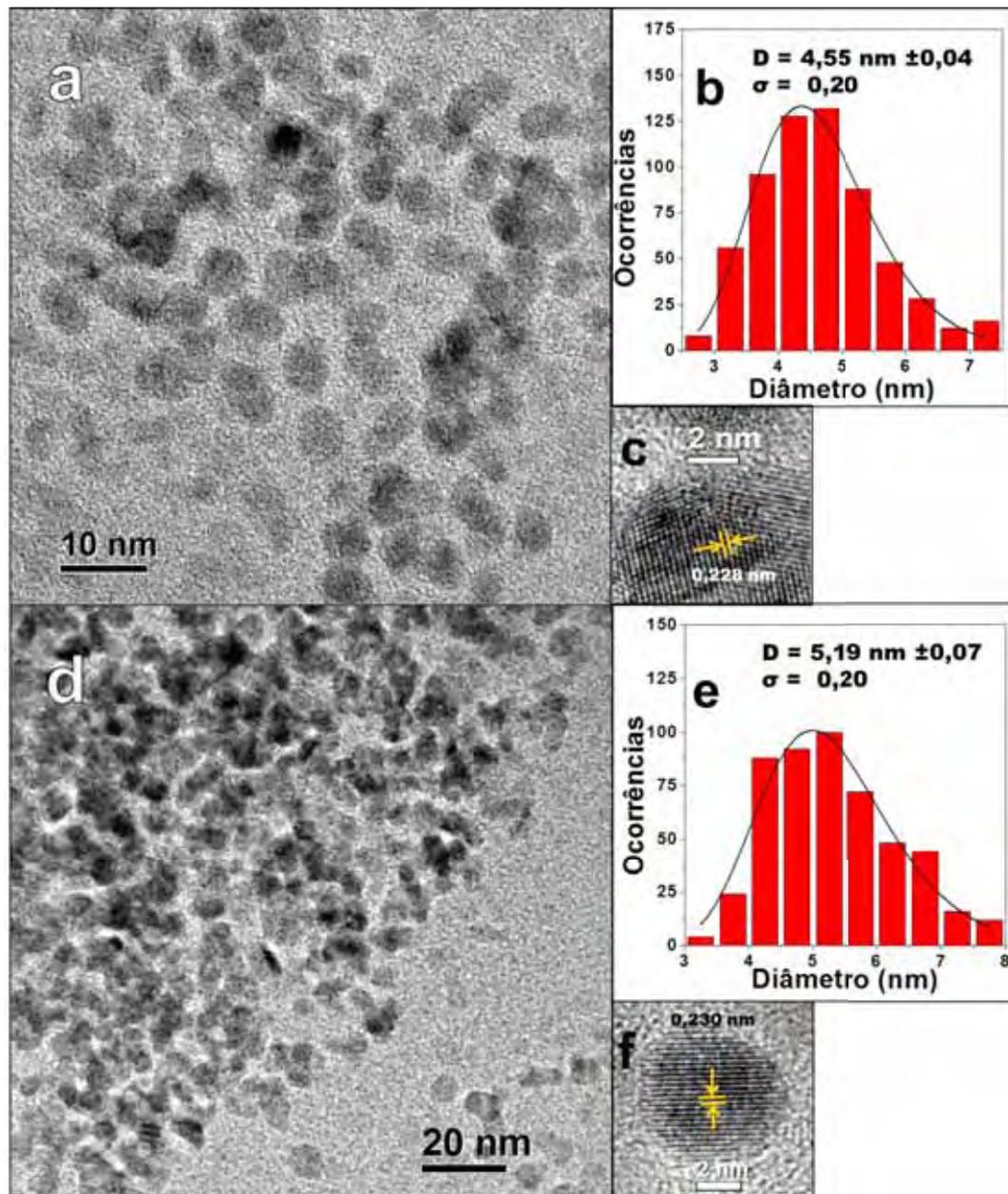


Fonte: Elaborado pelo Autor

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível determinar a morfologia, diâmetro médio e distribuição de tamanhos destas

nanoestruturas caroço@casca. As micrografias das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0102 são apresentadas na figura 35

Figura 35. MET das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0102: a) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0101; b) histograma da Co@Pd-0101; c) Co@Pd-0101 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0102; e) histograma da Co@Pd-0102 e f) Co@Pd-0102 HR-TEM.



Fonte: Elaborado pelo Autor

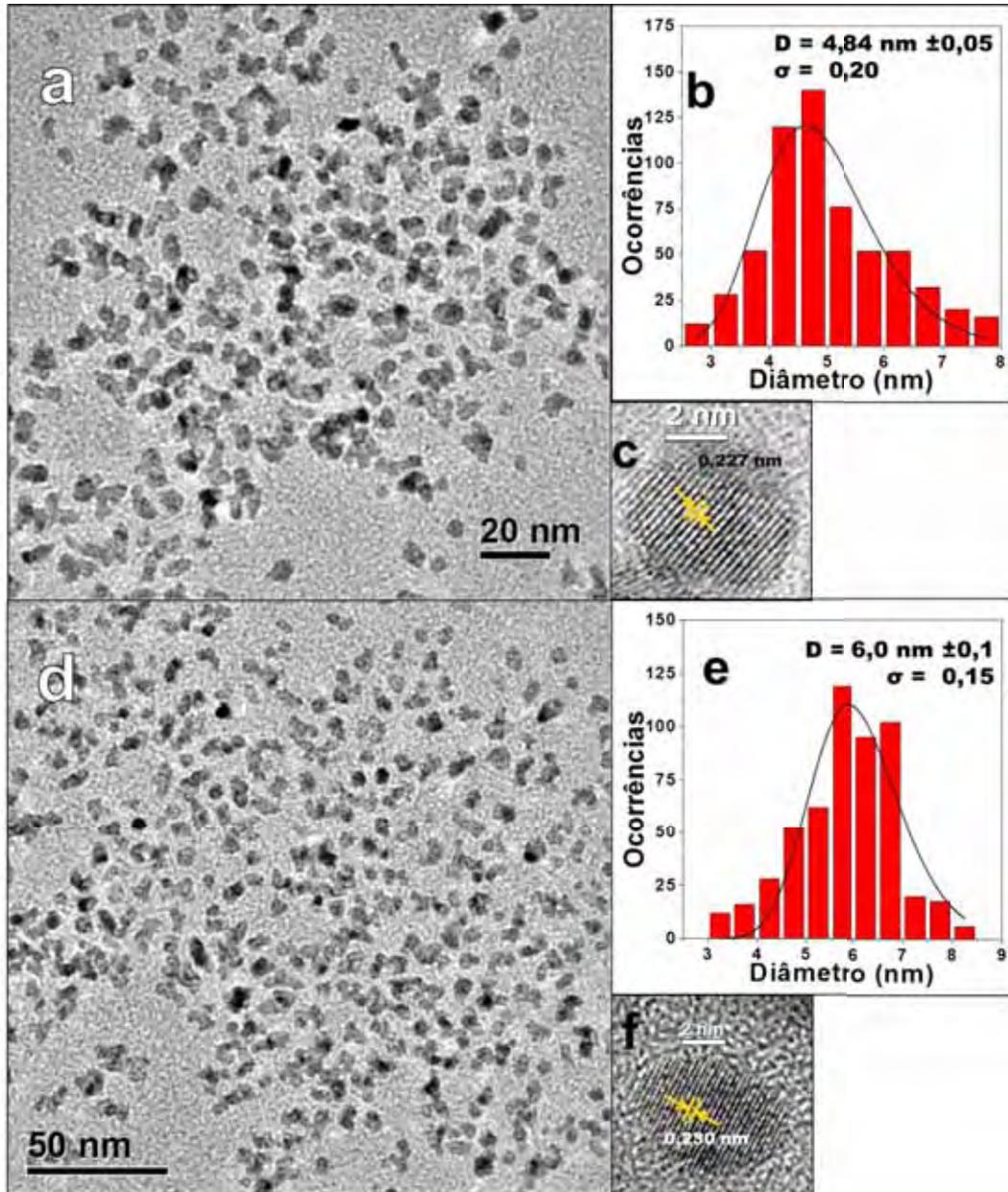
Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, figura 35a e 35d, podemos notar a presença de partículas quase esféricas, pela análise dos histogramas, figura 35b e 35e, nota-se um aumento do valor de diâmetro

médio (D_{TEM}) $4,55 \text{ nm} \pm 0,04$ da amostra Co@Pd-0101 para $5,19 \text{ nm} \pm 0,07$ para a amostra Co@Pd-0102. O desvio padrão é semelhante para ambas as amostras $\sigma = 0,20$. Esse aumento é esperado uma vez que a amostra Co@Pd-0102 foi sintetizada com uma maior concentração de precursor de paládio. As imagens de alta resolução figura 35 c e 35f, exibem espaçamentos interplanares da ordem $0,228 \text{ nm}$ e $0,230 \text{ nm}$ para as amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0102 respectivamente, valores esses próximos ao valor do espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd, evidenciando a presença de paládio na superfície das nanoestruturas.

As micrografias das amostras Co@Pd-0201 e Co@Pd0202 são apresentadas na figura 36.

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, figura 36a e 36d, podemos notar a presença de partículas quase esféricas, pela análise dos histogramas, figura 36b e 36e, nota-se um aumento do valor de diâmetro médio (D_{TEM}) $4,84 \text{ nm} \pm 0,05$ da amostra Co@Pd-0201 para $6,0 \text{ nm} \pm 0,1$ para a amostra Co@Pd-0202. O desvio padrão (σ) sofreu um decréscimo de $0,20$ para $0,15$. Esse aumento no diâmetro médio no diâmetro médio da amostra Co@Pd0202 é neste caso esperado uma vez que esta foi sintetizada utilizando como caroço magnético a amostra Co@Pd-0201 e não diretamente de um núcleo de cobalto. As imagens de alta resolução figura 36c e 36f, mostram espaçamentos interplanares da ordem $0,227 \text{ nm}$ e $0,230 \text{ nm}$ para as amostras Co@Pd-0201 e Co@Pd-0202 respectivamente, valores esses próximos ao valor do espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd, evidenciando mais uma vez a presença de paládio na superfície das nanoestruturas.⁷³

Figura 36. MET das amostras Co@Pd-0201 e Co@Pd0202: a) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0201; b) histograma da Co@Pd-0201; c) Co@Pd-0201 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da Co@Pd-0202; e) histograma da Co@Pd-0202 e f) Co@Pd 0202 HR-TEM.



Fonte: Elaborado pelo autor

Não foi possível comparar o valor destas nanoestruturas com o caroço Co-01 e Co-02, uma vez que estes estavam oxidados quando a técnica de microscopia foi disponibilizada, mas se compararmos com o caroço Co-03, sintetizado de maneira semelhante, notamos uma redução nos valores de diâmetro médio nas nanoestruturas caroço@casca realizadas assim como relatado na literatura ^{73,124},

excetuando-se a amostra crescida em duas etapas consecutivas como obtido por Song e colaboradores¹¹⁸.

Podemos inferir a partir desta redução no diâmetro das nanoestruturas caroço@casca em relação aos caroços magnéticos utilizados como núcleos, que a formação da camada protetora de metal nobre ocorre através de um mecanismo inicial gerido por um par redox, entre o complexo do precursor metálico e a superfície do caroço magnético. Quando íons do precursor (Pd^{2+}) do metal, um complexo metal-ligante, com o metal no estado de oxidação positivo ($\text{Pd}^{2+}\text{-L}_2^{-1}$), se aproxima da superfície de um outro metal (Co^0), zero-valente, as moléculas do complexo Pd-L_2 podem ser reduzidas através da oxidação sacrificial dos átomos superficiais da nanopartícula de Co para produzir a deposição do Pd sobre a superfície do Co, via um processo de transmetalização redox.⁷³

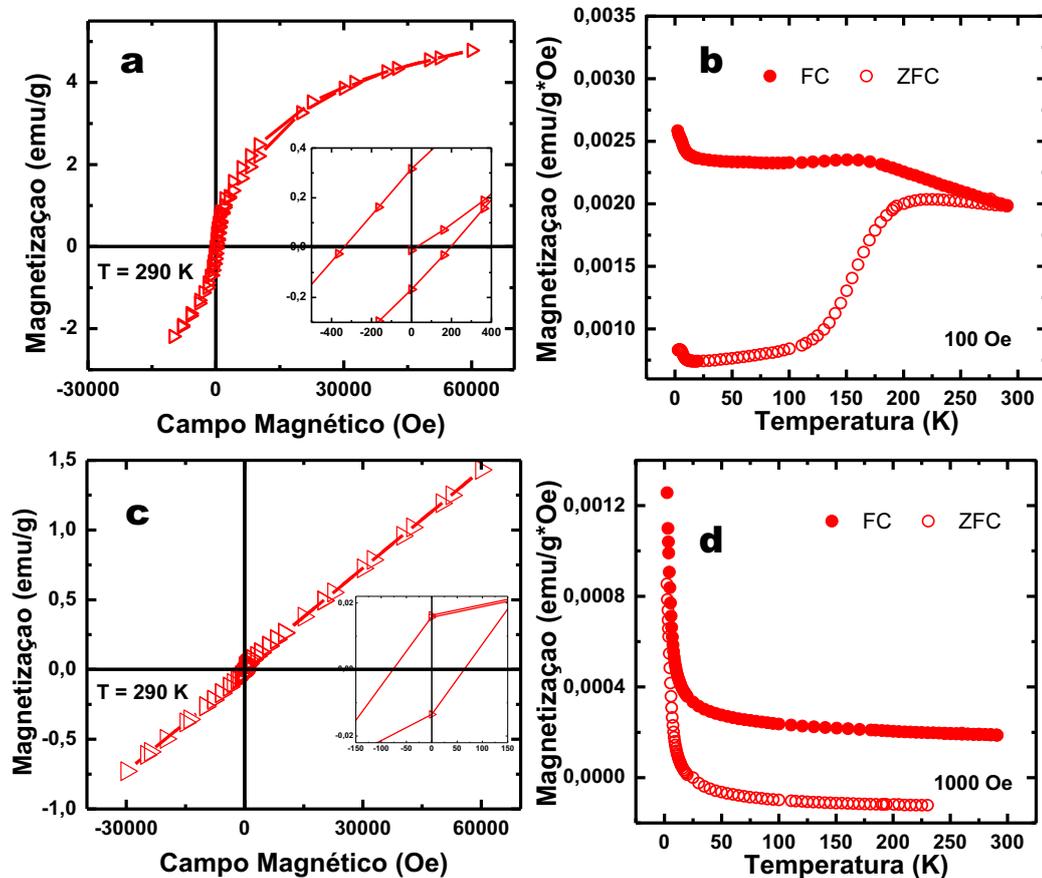
Os valores composicionais corroboram com o mecanismo proposto, uma vez que foi observado um teor menor de cobalto nas nanoestruturas caroço@casca em relação aos valores nominais e essa redução é mais pronunciada para a amostra sintetizada com maior quantidade de precursor de paládio em etapa única, amostra Co@Pd-0102 (teor de cobalto \rightarrow 67% teórico, 40% experimental). A amostra Co@Pd-0202 a qual foi sintetizada em duas etapas apresenta valores composicionais próximos do esperado (teor de cobalto \rightarrow 67% teórico, 65% experimental).

O comportamento magnético das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd01-02 foi avaliado em função das curvas de magnetização em função do campo ($M \times H$) e curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC), que são apresentadas na figura 37.

Analisando a curva de $M \times H$, figura 37a, os dados sugerem que na temperatura analisada, 290 K, a amostra Co@Pd-0101 tem um comportamento próximo ao superparamagnético. A magnetização de saturação medida no campo máximo 60000 Oe foi de $4,8 \text{ emu.g}^{-1}$. A magnetização remanente foi de $0,24 \text{ emu.g}^{-1}$ e o campo coercivo foi de 242 Oe.

Os valores das propriedades magnéticas obtidas são sumarizados na tabela 11.

Figura 37. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0102: a) Curva MxH da Co@Pd-0101; b) Curvas ZFC-FC da Co@Pd-0101; c) Curva MxH da Co@Pd-0102 e d) curvas ZFC-FC da Co@Pd-0102.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11 .Propriedades magnéticas das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0102.

Amostra de NP	M_S 290K (emu/g)	M_R 290K (emu/g)	H_C 298K (Oe)	T_B (K)	
				I	II
Co@Pd-0101	4,8	0,24	242	220	4,6
Co@Pd-0102	1,4	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo Autor

Analisando a curva de MxH da amostra Co@Pd-0102, figura 37c, nota-se um comportamento paramagnético com magnetização muito baixa. Pode haver alguma contribuição do cobalto nestas nanoestruturas, mas os dados não nos permitem separar e quantificar tal contribuição.

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 37b da amostra Co@Pd-0101, exibem dois máximos nas curvas de ZFC, um próximo à temperatura de 290 K outro próximo à temperatura de 4,6 K. Quando confrontamos estes valores com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, podemos correlacionar o primeiro máximo à interação dipolar magnética entre as nanopartículas caroço@casca, o segundo máximo pode ser atribuído a alguma componente paramagnética presente na amostras, como o revestimento orgânico ou nanopartículas com maior teor de paládio. As curvas ZFC-FC da amostra Co@Pd-0102 são características de material paramagnético²⁸, ocorre um aumento da magnetização com a diminuição da temperatura, sem a presença de uma temperatura de bloqueio detectável, caracterizando ausência de um núcleo magnético nestas nanoestruturas.

A análise dos dados da tabela 10, aliada ao comportamento magnético exibido pelas amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0102, nos fornece indícios de que para aumentar a espessura da casca de metal nobre, sem perder as propriedades composicionais e magnéticas do núcleo, o processo de crescimento em etapas é o mais adequado. Sendo assim inferimos que o crescimento da camada de metal nobre em etapas consecutivas, gerando estruturas do tipo cebola (*onion like structures*), evita uma lixiviação agressiva do núcleo magnético e assim pode evitar a degradação do mesmo por dissolução envolvendo processos redox, durante a etapa de formação da casca de metal nobre.

4.2.3. Efeito da utilização de caroços magnéticos sintetizados na presença de precursores de paládio na obtenção de nanopartículas caroço@casca de Co@Pd

Nesta etapa foram realizada sínteses de nanopartículas caroço@casca, utilizando como núcleo magnético as nanopartículas de CoPd-01. Assim como na etapa anterior, foram obtidas nanoestruturas em etapa única e em duas etapas:

- a) Utilizando a razão molar entre mol das nanopartículas utilizadas no núcleo e o precursor de paládio 4:1, denominada CoPd@Pd-0101
- b) Para chegar a razão molar entre cobalto presente nas nanopartículas e o precursor de paládio de 2:1, foi utilizado como caroço a

partículas CoPd@Pd-0101, a partícula resultante foi denominada CoPd@Pd-0102.

Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, comportamento magnético e composição química.

A tabela 12, resume os dados estruturais e composicionais das nanoestruturas acima citadas.

Tabela 12. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas caroço@casca, utilizando caroços contendo paládio.

Amostra de NPs	Diâmetro médio			Co	Pd	Composição Química	
	D _{TEM} (nm)	erro	σ	Teórico	Teórico	EDS (%)	
				(%)	(%)	Co	Pd
CoPd@Pd-0101	4,95	0,05	0,9	76	24	65	35
CoPd@Pd-0102	5,92	0,09	0,15	65	35	40,5	59,5

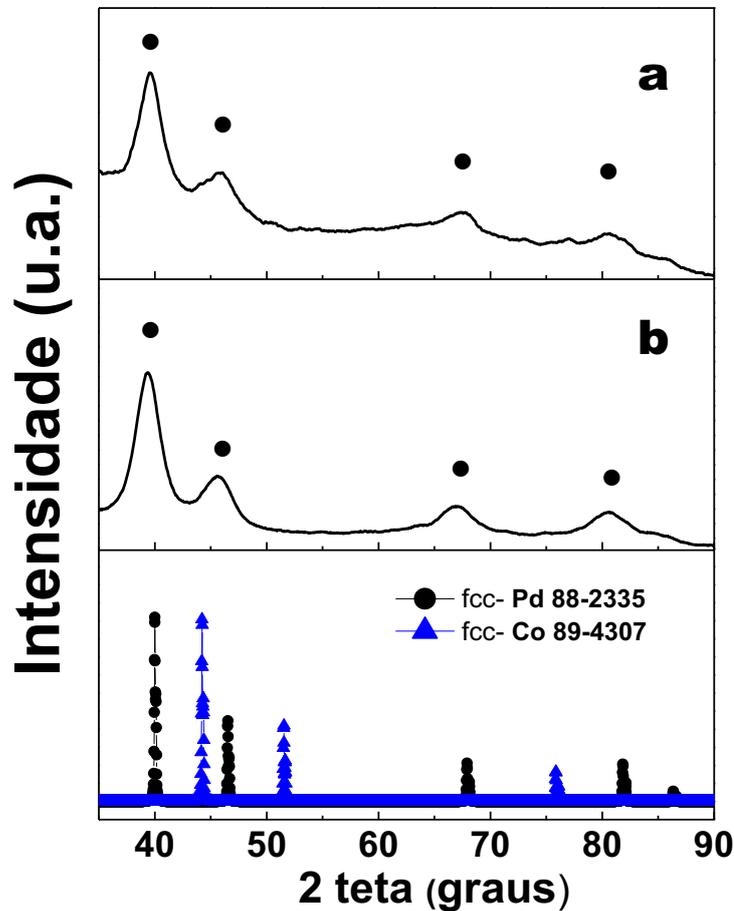
Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise da composição química semi-quantitativamente por EDS, podemos notar desvios dos valores teóricos em relação aos obtidos. Estes desvios podem ser explicados utilizando o mecanismo de transmetalização redox como mecanismo inicial da formação das nanoestruturas caroço@casca. Como ocorre uma lixiviação parcial dos átomos superficiais é esperado uma redução dos teores experimentais de cobalto, neste caso como o núcleo magnético já possui uma fração de paládio, espera-se que o teor global de cobalto nas nanoestruturas caroço@casca realmente seja menor, como foi observado na amostra CoPd@Pd-0101.

No caso da amostra CoPd@Pd-0102 a diferença nos teores de Co e Pd teórico e experimental é propagada uma vez que a mesma utiliza como núcleo formador do caroço magnético a amostra Co@Pd-0101.

A figura 38 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 é possível apenas observar picos característicos do fcc-Pd (JCPDS 88-2535), novamente a ausência de picos referentes aos planos cristalinos do cobalto, como explicado na seção anterior.

Figura 38. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) CoPd@Pd-0101 e b) CoPd@Pd-0102.

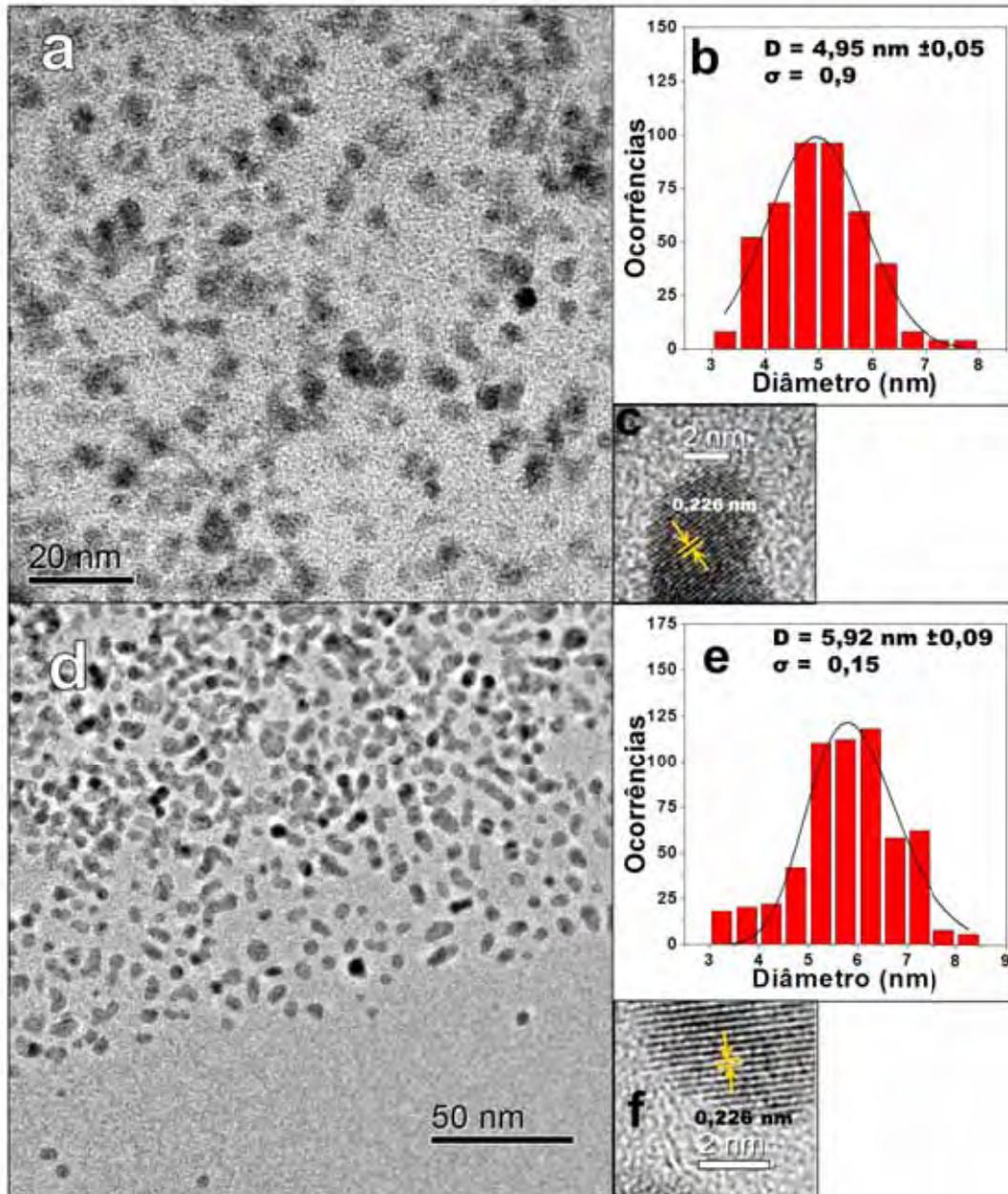


Fonte: Elaborado pelo Autor

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível determinar a morfologia, diâmetro médio e distribuição de tamanhos destas nanoestruturas caroço@casca. As micrografias das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 são apresentadas na figura 39.

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, figura 39a e 39d, podemos notar a presença de partículas esféricas em ambas as amostras, pela análise dos histogramas, figura 39b e 39e, nota-se um aumento do valor de diâmetro médio (D_{TEM}) $4,95 \text{ nm} \pm 0,05$ da amostra CoPd@Pd-0101 para $5,92 \text{ nm} \pm 0,09$ para a amostra CoPd@Pd-0102. O desvio padrão é semelhante para a amostra CoPd@Pd-0101 foi de 0,9, enquanto na amostra Co@Pd-0102 foi de 0,15.

Figura 39. MET da amostra CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102: a) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-0101; b) histograma da CoPd@Pd-0101; c) CoPd@Pd-0101 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-0102; e) histograma da CoPd@Pd-0102 e f) CoPd@Pd-0102 HR-TEM.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Como ocorreu com as amostras Co@Pd-0201 e Co@Pd-0202, o aumento observado no diâmetro médio quando comparamos as amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 é consequência das obtenção desta última nanoestrutura através de duas etapas de crescimento da camada de metal nobre.

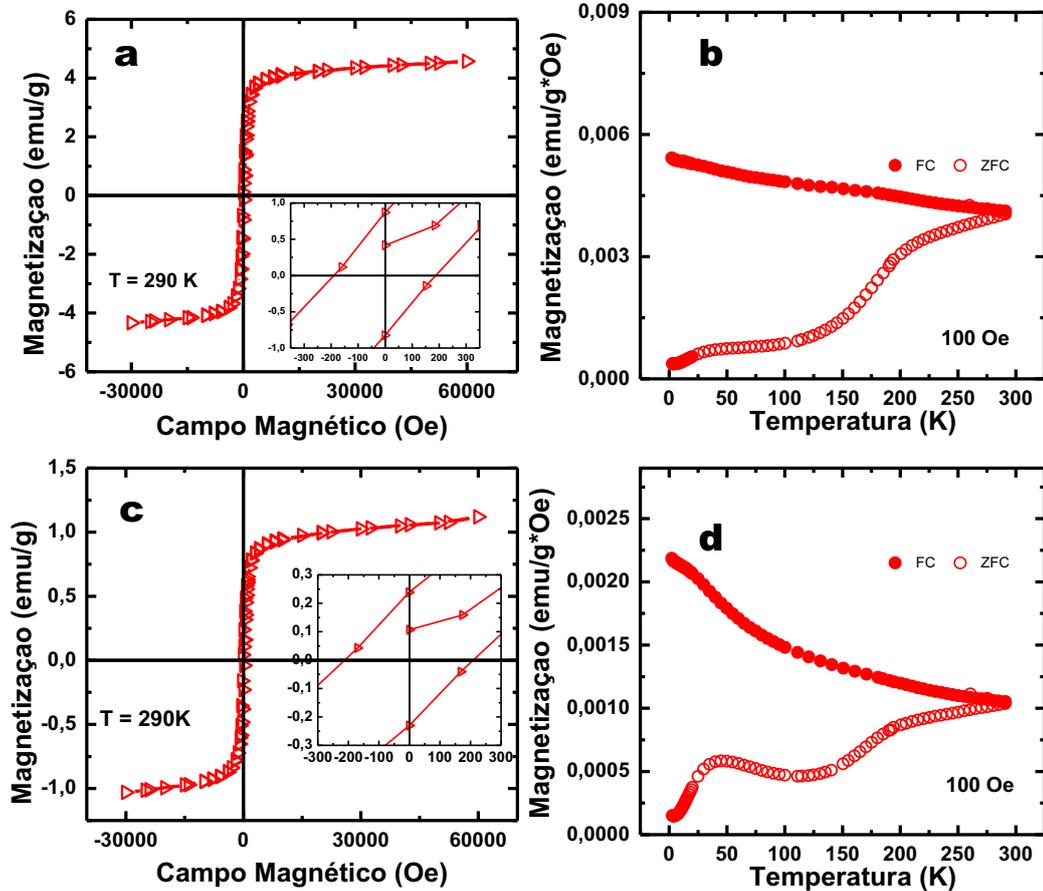
Nas imagens de alta resolução figura 39c e 39f, os espaçamentos interplanares medidos são da ordem de 0,226 nm para as duas amostras e esses valores são próximos ao valor do espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd, evidenciando novamente a presença de paládio na superfície das nanoestruturas.

Quando comparamos estas duas nanoestruturas com o caroço magnético utilizado CoPd-01, notamos uma variação menor do diâmetro médio nas nanoestruturas caroço@casca. Podemos inferir que o paládio presente no núcleo possa estar corroborando para esta redução mais branda do núcleo magnético durante a formação da casca de metal nobre.

O comportamento magnético das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 foi avaliado em função das curvas de magnetização em função do campo (MxH) e curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC), que são apresentadas na figura 40.

Analisando as curvas de MxH, figura 40a e 40c, os dados sugerem que na temperatura analisada, 290 K, as amostras apresentam comportamento próximo ao superparamagnético. A magnetização de saturação medida no campo máximo 60000 Oe foi de 4,6 emu.g⁻¹ para a amostra CoPd@Pd-0101 e 1,1 emu.g⁻¹ para a amostra CoPd@-0102. Os valores das propriedades magnéticas obtidas para estas amostras são sumarizados na tabela 13.

Figura 40. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102: a) Curva MxH da CoPd@Pd-0101; b) Curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-0101; c) Curva MxH da CoPd@Pd-0102 e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-0102.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 13. Propriedades magnéticas das nanoestruturas utilizando carcos contendo paládio.

Amostra de NP	M_S 290K (emu/g)	M_R 290K (emu/g)	H_C 298K (Oe)	T_B (K)	
				I	II
CoPd@Pd-0101	4,6	0,85	70	240	50
CoPd@Pd-0102	1,1	0,24	209	225	45

Fonte: Elaborado pelo Autor

A redução dos valores de magnetização de saturação quando comparamos as amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 são creditadas a diluição magnética, ocasionada pelo aumento do teor de paládio nesta amostra decorrente da etapa de

crescimento da casca de metal nobre e pela presença do paládio nos núcleos magnéticos.

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 40b e 40d das amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-0102 respectivamente, exibem dois máximos nas curvas de ZFC. O primeiro está localizado em 240 K para a amostra CoPd@Pd-0101 e em 225 K para a amostra CoPd@Pd-0102. Esta redução na interação em relação às amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0102, pode ser reflexo da redução da interação dipolar magnéticas devido a diluição magnética induzida pelo aumento da quantidade de paládio na camada de metal nobre.¹²⁶ O outro máximo exibido localiza-se em 50 K para a amostra CoPd@Pd-0101 e em 45 K para a amostra CoPd@Pd-0102. Este máximo pode indicar interações dipolares magnéticas mais fracas entre as partículas.

Os resultados obtidos indicam que a utilização de nanopartículas de cobalto contendo paládio para a obtenção das nanoestruturas caroço@casca acarreta em uma redução na magnetização dessas nanoestruturas. A realização do crescimento da casca de metal nobre realizada em duas etapas se mostra eficiente também quando o núcleo magnético é obtido na presença de metal nobre, no caso o paládio.

4.2.4. Efeito da utilização de caroços magnéticos submetidos a etapa de crescimento na obtenção de nanopartículas caroço@casca de CoPd@Pd

Nesta etapa foram realizadas sínteses de nanopartículas caroço@casca, utilizando como núcleo magnético as nanopartículas de CoPd-01c, a qual foi submetida a uma etapa de crescimento através da deposição e redução de precursores de cobalto sobre nanopartículas previamente obtidas (crescimento de sementes). Assim como na etapa anterior, foram obtidas nanoestruturas em etapa única e em duas etapas:

a) Utilizando a razão molar entre mol das nanopartículas utilizadas no núcleo e o precursor de paládio 8:1, denominada CoPd@Pd-01c01

b) Para chegar a razão molar entre cobalto presente nas nanopartículas e o precursor de paládio de 4:1, foi utilizado como caroço a partículas CoPd@Pd-01c01, esta amostra foi denominada CoPd@Pd-01c02.

Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, comportamento magnético e composição química.

A Tabela 14, resume os dados estruturais e composicionais das nanoestruturas acima citadas.

Tabela 14. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas em utilizando caroços submetidos à etapa de crescimento.

Amostra de NPs	Diâmetro médio			Co	Pd	Composição Química	
	D _{TEM} (nm)	erro	Σ	Teórico	Teórico	EDS (%)	
				(%)	(%)	Co	Pd
CoPd@Pd-01c01	4,65	0,07	0,75	85	15	65	35
	18,2	0,4					
CoPd@Pd-01c02	4,96	0,09	0,15	70	30	31	69

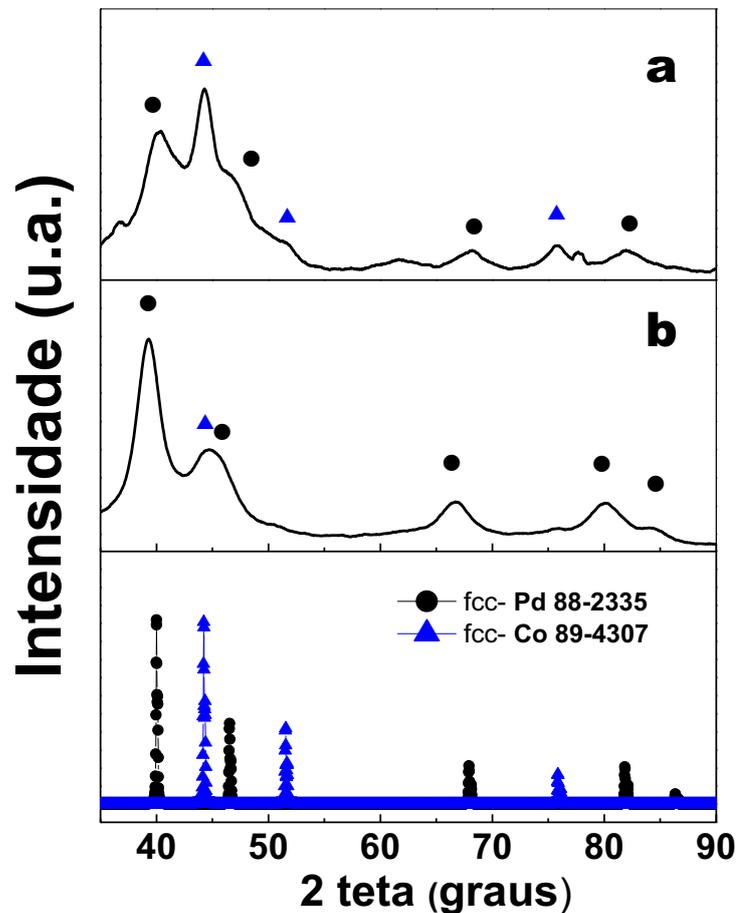
Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise da composição química semi-quantitativamente por EDS, podemos notar desvios entre os teores teóricos dos obtidos. Mais uma vez podemos atribuir estes desvios ao mecanismo de transmetalção redox atuante na formação das nanoestruturas caroço@casca.

No caso da amostra CoPd@Pd-01c02 a diferença nos teores de Co e Pd teórico e experimental é muito alta, além de ser propagada, uma vez que a mesma utiliza como núcleo formador do caroço magnético a amostra Co@Pd-01c01, outro fator deve ser considerado para explicar tal diferença, que será explicada a seguir.

A figura 41 apresenta os difratogramas de raios X das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd-01c02 é possível observar picos característicos do fcc-Pd (JCPDS 88-2535) e da fase fcc-Co (JCPDS 89-4307) na amostra CoPd@Pd-01c01, enquanto na amostra CoPd@Pd-01c02 há apenas planos de reflexão característicos do paládio.

Figura 41. Difratoograma de raios X da nanopartículas caroço@casca: a) CoPd@Pd-01c01 e b) CoPd@Pd-01c02.

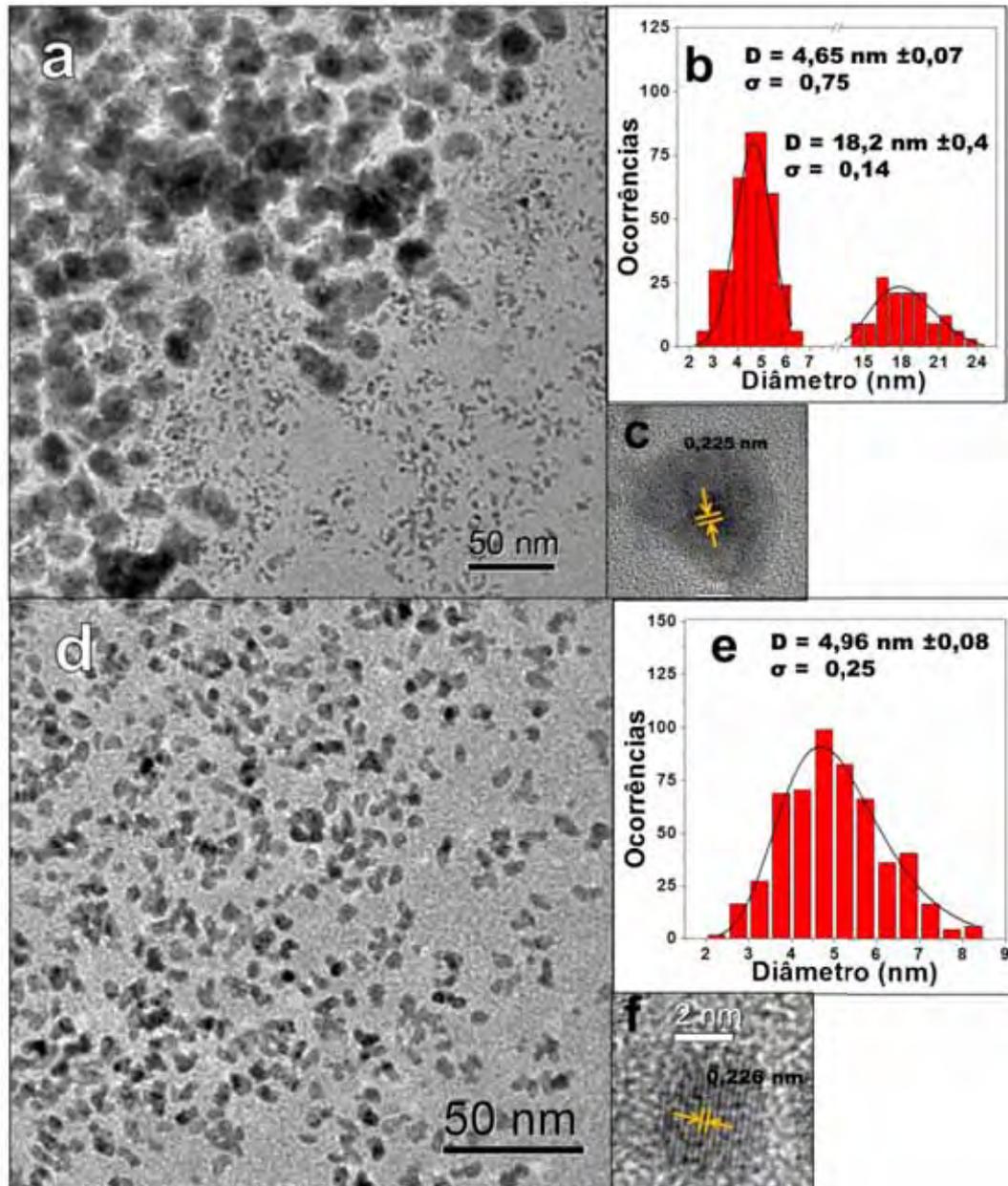


Fonte: Elaborado pelo Autor

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível uma investigação mais detalhada e determinar a morfologia, diâmetro médio e distribuição de tamanhos destas nanoestruturas caroço@casca. As micrografias das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd01c02 são apresentadas na figura 42.

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, figura 42a da amostra CoPd@Pd-01c01 podemos notar a presença de partículas quase esféricas e duas distribuições de tamanho. A distribuição de tamanhos obtida pela análise das partículas indica uma população com diâmetro médio $4,65 \text{ nm} \pm 0,07$ e outra com diâmetro médio $18,2 \text{ nm} \pm 0,4$. Ao observar a imagem de alta resolução, figura 42c, de uma partícula maior, é possível observar uma estrutura caroço@casca@casca, neste caso provavelmente composta por uma estrutura Co@Pd@Co, os espaçamentos interplanares do núcleo desta estrutura são próximos ao plano (1 1 1) do fcc-Pd, $0,225 \text{ nm}$.

Figura 42. MET das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd0-1c02: a) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-01c01; b) histograma da CoPd@Pd-01c01; c) CoPd@Pd-01c01 HR-TEM; d) imagem de baixa magnificação da CoPd@Pd-01c02; e) histograma da CoPd@Pd-01c02 e f) CoPd@Pd-01c02 HR-TEM.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Analisando a imagem de baixa magnificação da amostra CoPd@Pd-01c02, figura 42d, podemos notar a presença de partículas esféricas e com diâmetros médios menores, $D_{\text{TEM}} = 4,96 \text{ nm} \pm 0,08$ quando comparada com o seu núcleo magnético, neste caso a amostra CoPd@Pd-01c01. A imagem de alta resolução desta amostra, figura 42f, mais uma vez revela espaçamento interplanar que pode ser atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Pd.

Podemos supor que a presença das partículas maiores na amostra CoPd@Pd-01c01 pode ser devido a deposição de íons de cobalto dissolvidos do caroço original (CoPd-01c) durante a formação da casca de paládio. Estes íons podem ter sido depositados e reduzidos nas condições de obtenção da camada de metal nobre, resultando em nanoestruturas do tipo Co@Pd@Co. A ausência de partículas maiores na amostra CoPd@Pd-01c02 não pode ser explicada com base nos dados disponíveis, mas se supõem uma dissolução da casca de cobalto presente na nanoestrutura anterior por mecanismos de lixiviação redox durante a etapa de crescimento da casca de paládio.

O comportamento magnético das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd-01c02 foi avaliado em função das curvas de magnetização em função do campo ($M \times H$) e curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC), que são apresentadas na figura 43.

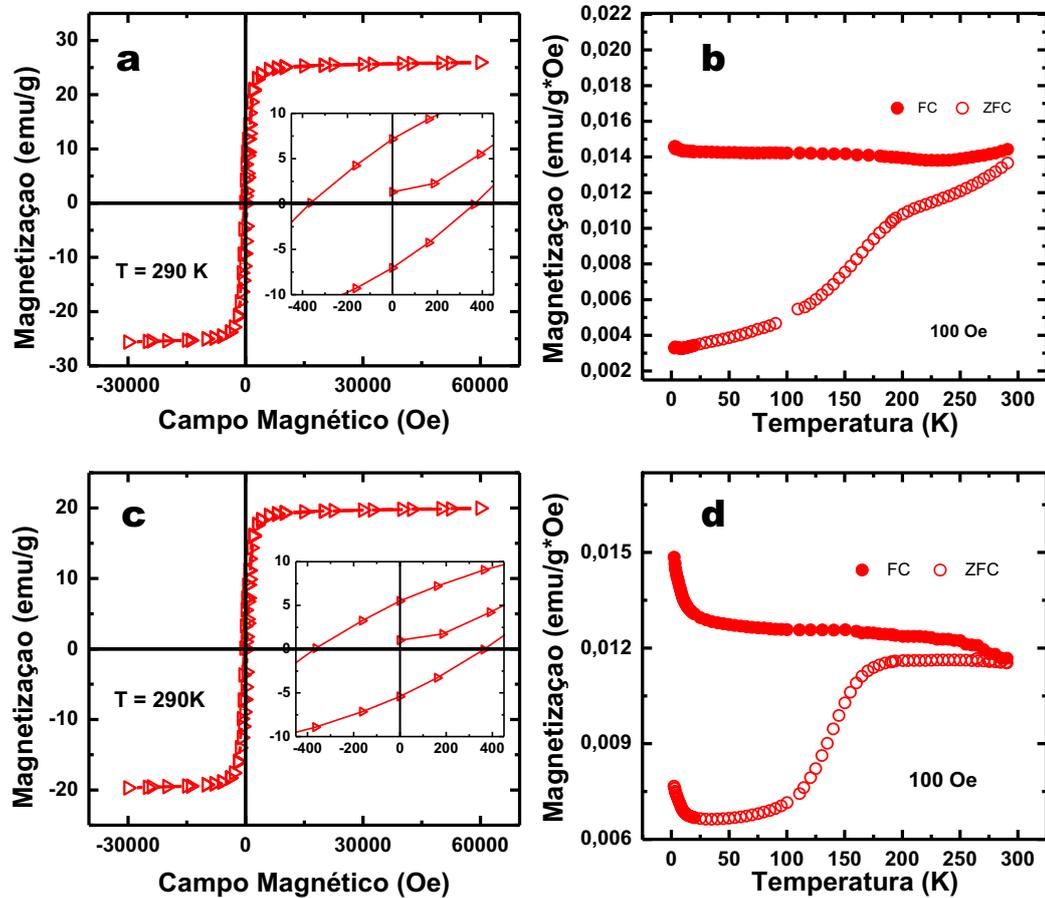
Analisando as curvas de $M \times H$, figura 43a e 43c, os dados sugerem que na temperatura analisada, 290 K, as amostras apresentam comportamento próximo ao superparamagnético, não foi possível realizar medidas magnéticas do caroço CoPd-01c para comparar com as nanoestruturas obtidas. Os valores de magnetização de saturação medidos no campo máximo 60000 Oe foram de 25,9 emu g⁻¹ para a amostra CoPd@Pd-01c01 e 20 emu g⁻¹ para a amostra CoPd@Pd-01c02. A magnetização remanente foi de 7,1 emu g⁻¹ e 6,9 emu g⁻¹ respectivamente. Os valores das propriedades magnéticas obtidas para estas amostras são sumarizados na tabela 15

Tabela 15. Propriedades magnéticas das nanoestruturas utilizando caroços submetidos à etapa de crescimento.

Amostra de NP	M_S 290K (emu/g)	M_R 290K (emu/g)	H_C 298K (Oe)	T_B (K)	
				I	II
CoPd@Pd-0101	25,9	7,1	365	220	4,7
CoPd@Pd-0102	20,0	5,47	365	194	3,7

Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 43. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd-01c02: a) Curva MxH da CoPd@Pd-01c01; b) Curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-01c01; c) Curva MxH da CoPd@Pd-01c02 e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-01c02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A redução dos valores de magnetização de saturação da amostra CoPd@Pd-01c02 quando comparamos com a amostras CoPd@Pd-01c01 e é creditada neste caso a ausência de partícula com diâmetros superiores a 10 nm e à diluição magnética decorrente da etapa de crescimento da camada de metal nobre.

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 43b e 43d das amostras CoPd@Pd-01c01 e CoPd@Pd-01c02, respectivamente, exibem dois máximos nas curvas de ZFC, um deles localizado em 220 K para a amostra CoPd@Pd-01c01 e em 194 K para a amostra CoPd@Pd-01c02. Esta redução no máximo pode ser consequência da redução nas interações dipolares magnéticas, seja pela ausência das estruturas Co@Pd@Co, presentes na amostra CoPd@Pd-01c01 seja pela diluição magnética resultante da etapa de crescimento da camada de metal nobre. O outro máximo na

curva de ZFC localiza-se em 4,7 K para a amostra CoPd@Pd-01c01 e em 3,7 K para a amostra CoPd@Pd-01c02. Este máximo pode indicar interações dipolares magnéticas mais fracas entre as partículas.

Os resultados obtidos não são favoráveis a utilização de caroços magnéticos submetidos à etapa de crescimento da camada de cobalto devido as dificuldades encontradas para o controle da morfologia e composição. A obtenção de estruturas caroço@casca inversas também contribui desfavoravelmente para a não utilização destes caroços.

4.2.5. Outras estruturas caroço@casca obtidas

Nesta etapa foram realizadas sínteses de nanopartículas caroço@casca, utilizando como núcleo magnético as nanopartículas de cobalto com e sem presença de metal nobre. Também foi avaliada a influência da utilização de núcleos sintetizados com o aparato de Dean-Stark na obtenção das nanoestruturas caroço casca. A síntese da casca de metal nobre foi realizada em uma única etapa e a razão molar entre cobalto presente nas nanopartículas e o precursor de paládio de 4:1, exceto nas nanoestruturas onde o núcleo foi reduzido na presença de metal nobre, para estas últimas a razão entre cobalto e o precursor de paládio foi de 3,98:1.

Estas amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, composição química, grau de revestimento orgânico e comportamento magnético.

A Tabela 16, resume os dados estruturais e composicionais das nanoestruturas acima citadas.

Tabela 16. Dados estruturais e composicionais das nanoestruturas caroço@casca.

Amostra de NPs	Diâmetro médio			Pd Teórico (%)	Metal Nobre	Composição Química		
	D _{TEM} (nm)	erro	σ			EDS (%)		
						Co	Pd	MN
Co@Pd-03	5,3	0,1	0,3	20	-	69	31	-
CoPd@Pd-02	4,99	0,03	0,25	25	Pd	65	35	-
CoAg@Pd-01	6,7	0,3	0,40	20	Ag	66	27	7
CoPt@Pd-01	3,00	0,05	0,32	20	Pt	41	54	5
CoAu@Pd-01	7,7	0,2	0,32	20	Au	45	37	18
Co@Pd-04	4,27	0,05	0,17	20	-	73	27	-
CoPd@Pd-03	5,97	0,06	1	25	Pd	63	37	-
CoAg@Pd-02	5,15	0,09	0,24	20	Ag	53	34	13
CoPt@Pd-02	3,5	0,9	0,78	20	Pt	52	46	2
CoAu@Pd-02	6,9	0,2	0,5	20	Au	33	39	28

Fonte: Elaborado pelo Autor

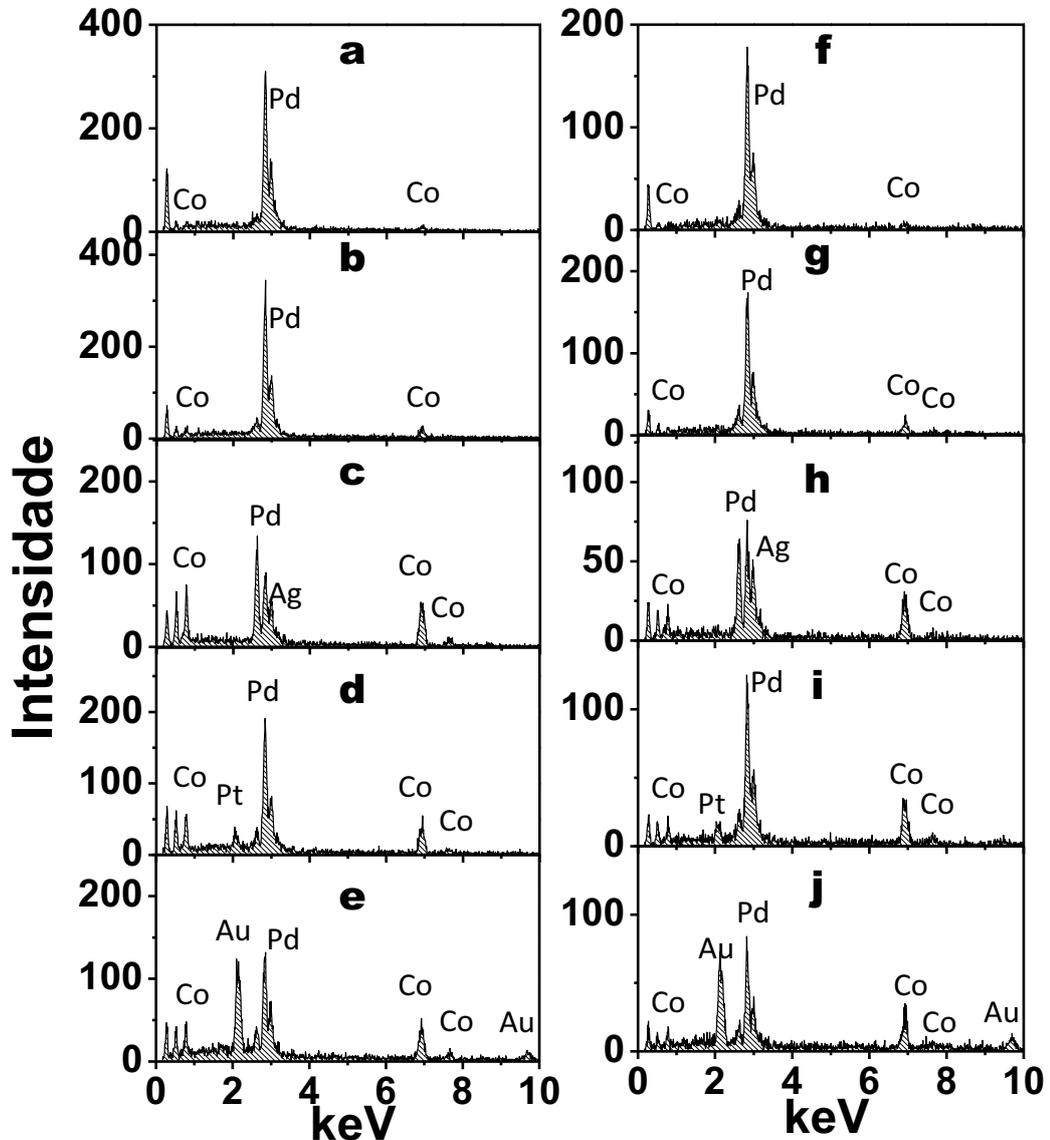
A composição química semi-quantitativa destas amostras foi obtida por EDS, e os espectros são apresentados na figura 44. Os valores obtidos estão listados na tabela 16.

Podemos constatar que os teores dos elementos sofreram desvios dos teores teóricos, principalmente nas amostras onde ocorreu segregação na formação do caroço magnético, como as amostras onde o caroço magnético possuía em sua composição ouro e prata (CoAg@Pd-01, CoAg@Pd-02, CoAu@Pd-01 e CoAu@Pd-02), bem como nas amostras onde o caroço magnético continha platina (CoPt@Pd-01 e CoPt@Pd-02) O desvio nestas amostras, com caroços contendo platina, pode ser devido a uma lixiviação mais rigorosa, na etapa de formação da casca de metal nobre, uma vez que os caroços precursores apresentaram diâmetros médios inferiores a 5 nm.

As amostras Co@Pd-03 e Co@Pd-04 se comportaram como as suas análogas Co@Pd-0101 e Co@Pd-0201, em relação aos teores composicionais.

As amostras CoPd@Pd-02 e Co@Pd-03, também apresentaram teores composicionais semelhante à amostra CoPd@Pd-01. Indicando boa reprodutibilidade do método utilizado para a obtenção das nanoestruturas.

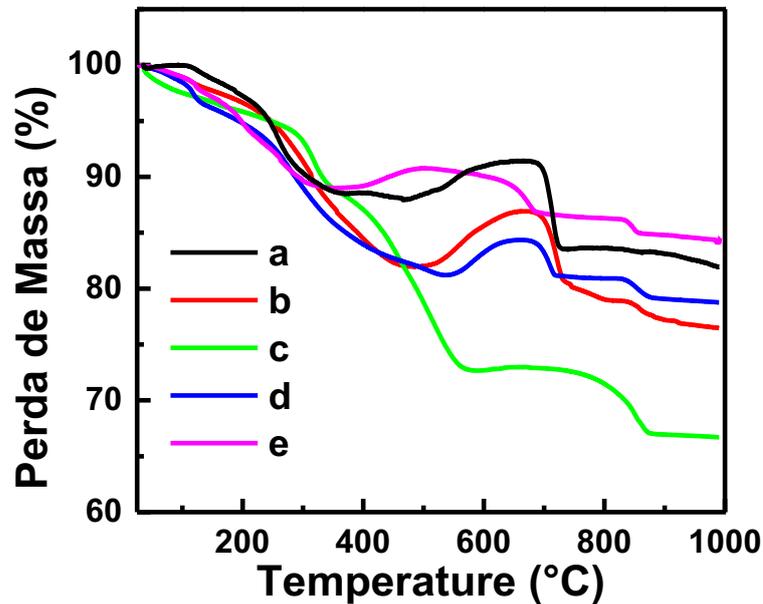
Figura 44. Espectro de EDS das nanoestruturas caroço@casca sintetizadas: a) Co@Pd-03; b) CoPd@Pd-02; c) CoAg@Pd-01; d) CoPt@Pd-01; e) CoAu@Pd-01; f) Co@Pd-04; g) Co@PdPd-03; h) CoAg@Pd-02, i) CoPt@Pd-02 e j) CoAu@Pd-02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

As amostras Co@Pd-03, CoPd@Pd-02, CoAg@Pd-01, CoPt@Pd-01 e CoAu@Pd-01 tiveram seu teor de revestimento orgânico quantificado através de análise termogravimétrica, a figura 45 mostra as curvas termogravimétricas destas amostras.

Figura 45. Curvas de análise termogravimétrica das amostras a) Co@Pd-03; b) CoPd@Pd-02; c) CoAg@Pd-01; d)CoPt@Pd-01 e e) CoAu@Ps-01.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Podemos notar perfis de perda de massa semelhantes para as amostras Co@Pd-03, CoPd@Pd-02, CoPt@Pd-01 e CoAu@Pd-01, onde uma etapa de decomposição de matéria orgânica é seguida por uma etapa de ganho de massa, e em temperaturas acima de 800 °C ocorre nova perda de massa. As amostras CoAg@Pd-01 apresentou perfil diferente.

Na decomposição da matéria orgânica para as amostras Co@Pd-03, CoPd@Pd-02, CoPt@Pd-01 e CoAu@Pd-01, ocorrem dois eventos de perda de massa o primeiro até a temperatura de 570 °C, seguido de outra perda de massa até a temperatura de 870 °C. A porcentagem de resíduo foi utilizada para a correção da massa de material magnético nas curvas de magnetização das amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02, removendo a contribuição da massa dos protetores nas medidas de magnetização.

A tabela 17 mostra a porcentagem de resíduo presente na amostra após aquecimento a 1000 °C em atmosfera inerte de nitrogênio.

Tabela 17. Resíduo obtido por análise termogravimétrica das nanoestruturas caroço@casca.

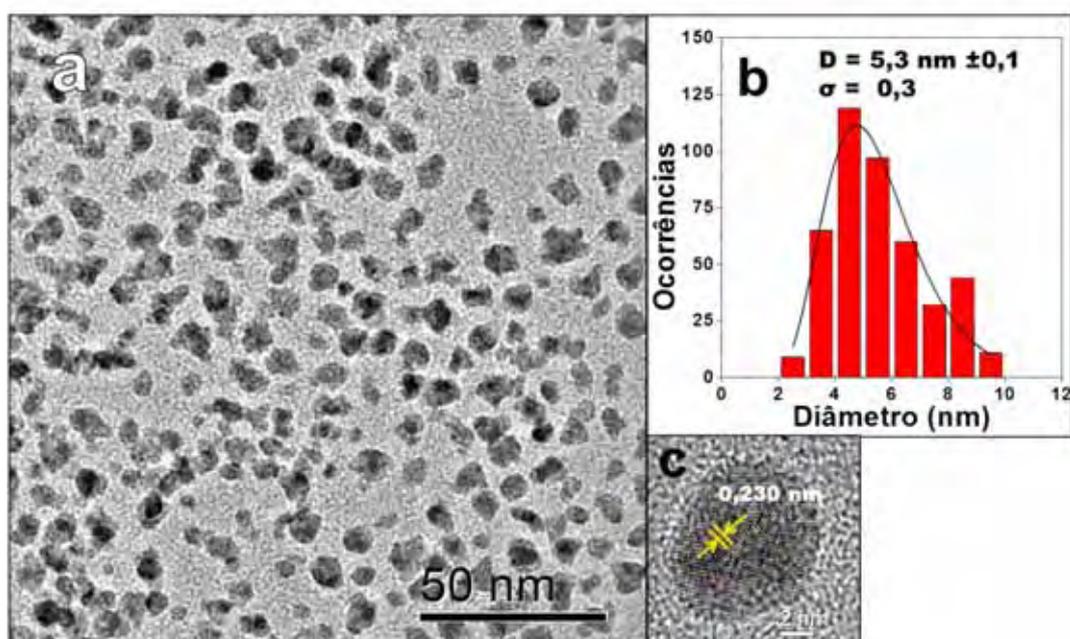
Amostra de NPs	Resíduo (%)
Co@Pd-03	82
CoPd@Pd-02	77
CoAg@Pd-01	67
CoPt@Pd-01	79
CoAu@Pd-01	84

Fonte: Elaborado pelo Autor

Estas amostras tiveram sua morfologia e distribuição de tamanhos caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão, os diâmetros médio (D_{TEM}) e desvio padrão foram retirados dos dados de contagem das nanopartículas contidas nos histogramas.

A figura 46, mostra a micrografia da amostra Co@Pd-03 que apresentou características morfológicas aproximadas a das amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0201.

Figura 46. MET de transmissão da amostra Co@Pd-03: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma e c) HR-TEM.

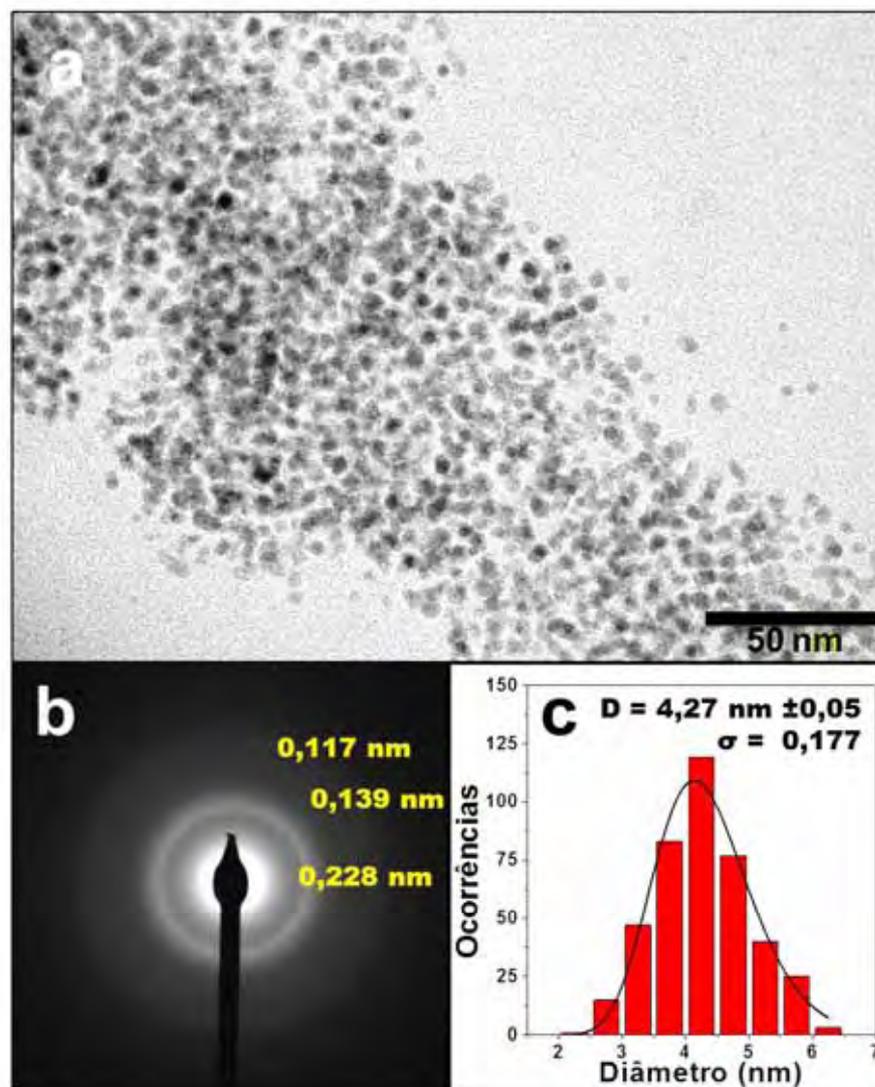


Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, podemos notar que a morfologia foi similar à encontrada nas amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd0201. A amostra Co@Pd-03 é composta de partículas quase esféricas, com uma população distinta de partículas. Pela análise dos histogramas o valor de diâmetro médio encontrado foi de $5,3 \text{ nm} \pm 0,1$ e o desvio padrão foi de 0,3. A imagem de alta resolução, mostra espaçamentos interplanares da ordem 0,230 nm condizente com o espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd.

A figura 47, apresenta a micrografia da amostra Co@Pd-04, onde as nanopartículas de cobalto utilizadas como caroços foram sintetizadas utilizando um aparato de Dean-Stark.

Figura 47. MET da amostra Co@Pd-04: a) imagem de baixa magnificação; b) difração de elétrons e c) histograma.

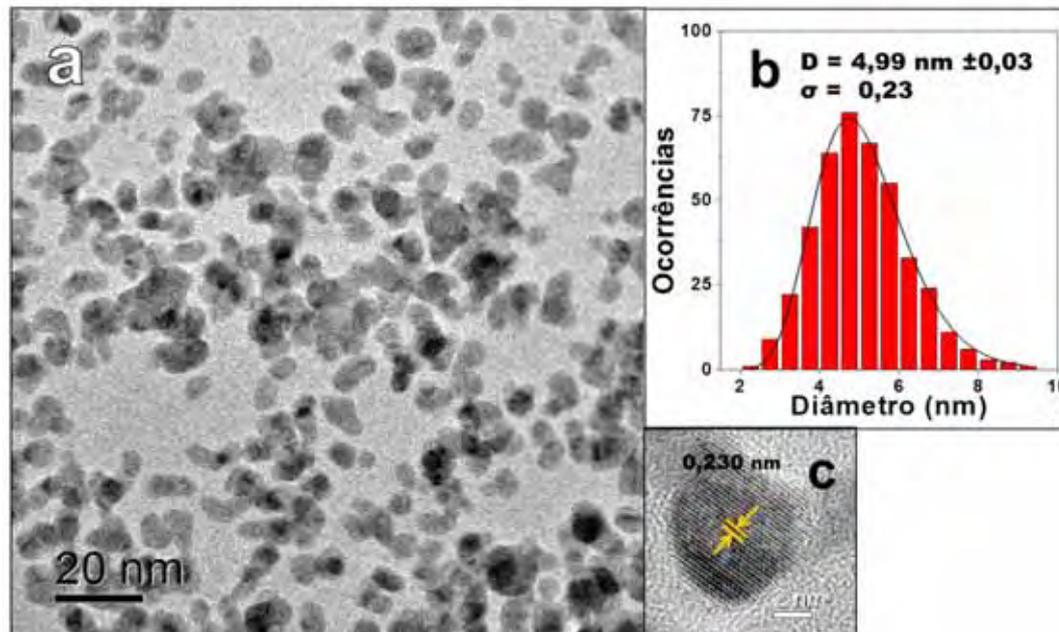


Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, podemos notar que a morfologia foi similar à encontrada nas amostras Co@Pd-0101 e Co@Pd-0201 e Co@Pd-03. Pela análise dos histogramas o valor de diâmetro médio encontrado foi de $4,3 \text{ nm} \pm 0,05$ e o desvio padrão foi de 0,1. Assim como a imagem de alta resolução da amostra Co@Pd-03, a difração de elétrons de área selecionada mostra halos de difração que podem ser atribuídos aos planos (1 1 1), (2 2 0) e (2 2 2) do fcc-Pd, não foi possível assinalar com precisão devido a característica difusa da imagem, halos provenientes das fases do cobalto metálico.

A figura 48, mostra a micrografia da amostra CoPd@Pd-02 que apresentou características morfológicas aproximadas a das amostras CoPd@Pd-01, uma vez que são sintetizadas de maneira idêntica.

Figura 48. MET da amostra CoPd@Pd-02: a) imagem de baixa magnificação; b) histograma e c) HR-TEM.



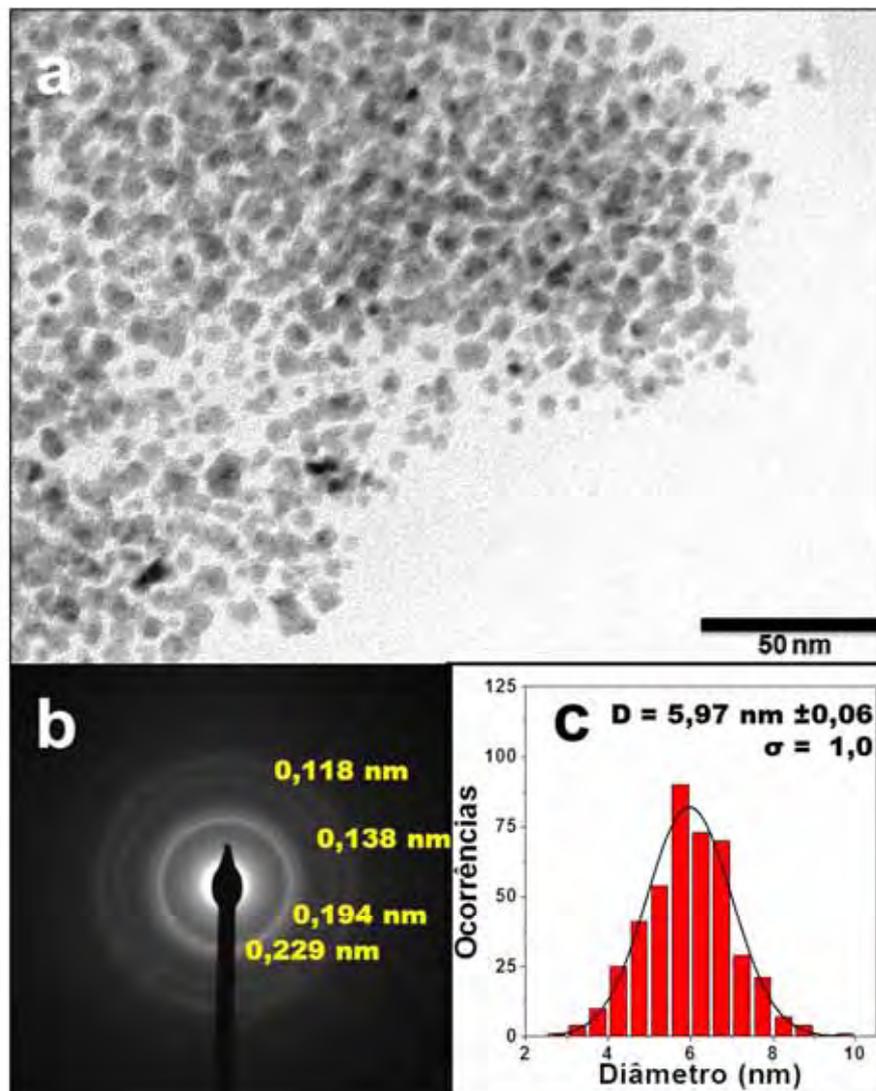
Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, podemos notar que a morfologia foi similar à encontrada nas amostras CoPd@Pd-0101. A amostra CoPd@Pd-02 é composta de partículas esféricas quase em sua totalidade. Pela análise dos histogramas o valor de diâmetro médio encontrado foi de $4,99 \text{ nm} \pm 0,03$ e o desvio padrão foi de 0,23. A imagem de alta resolução, mostra

espaçamentos interplanares da ordem 0,230 nm condizente com o espaçamento interplanar do plano (1 1 1) do fcc-Pd.

A figura 49, apresenta a micrografia da amostra CoPd@Pd-03, onde as nanopartículas de cobalto utilizadas como caroços foram sintetizadas utilizando um aparato de Dean-Stark.

Figura 49. MET da amostra CoPd@Pd-03: a) imagem de baixa magnificação; b) Difração de elétrons e c) histograma.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação, podemos notar que a morfologia foi similar à encontrada nas amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-02. A amostra CoPd@Pd-03 é composta de partículas quase esféricas, com uma população distinta de partículas. Pela análise dos histogramas o

valor de diâmetro médio encontrado foi de 5,97 nm \pm 0,06 e o desvio padrão foi de 1,0, maior que o obtido para as amostras CoPd@Pd-0101 e CoPd@Pd-02. Este aumento no diâmetro médio pode ser decorrente de uma maior estabilidade do núcleo magnético utilizado frente a lixiviação devido a utilização do aparato de Dean-Stark na síntese destes núcleos.

Assim como a imagem de alta resolução da amostra Co@Pd-03, a difração de elétrons de área selecionada mostra halos de difração que podem ser atribuídos aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (2 2 2) do fcc-Pd, e um halo com espaçamento interplanar de 0,194 nm que pode ser atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Co.

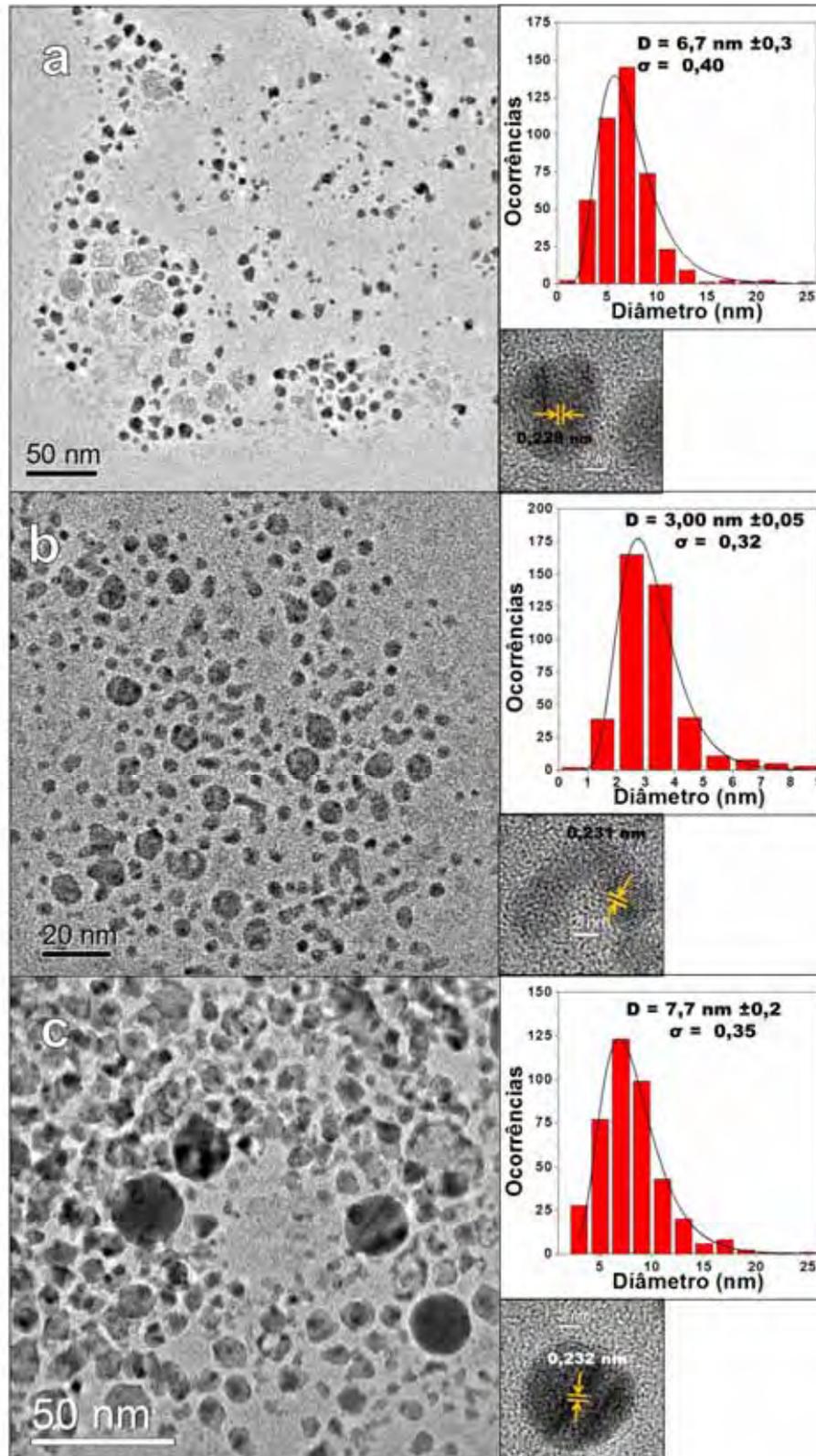
A figura 50, apresenta a micrografia da amostra CoAg@Pd-01, CoPt@Pd-01 e CoAu@Pd-01

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação da amostra CoAg@Pd-01, figura 50a, podemos notar a presença de partículas não esféricas provavelmente oriundas dos agregados presente na partícula CoAg-01, o valor de diâmetro médio encontrado foi de 6,7 nm \pm 0,3 e o desvio padrão foi de 0,4. A imagem de alta resolução mostra planos com espaçamento interplanar de 0,229 nm, indicando a presença de partículas recobertas com paládio ou de paládio segregado.

A micrografia da amostra CoPt@Pd-01 é apresentada na figura 50b, neste caso observamos partículas com morfologia esférica, apresentando uma larga distribuição de tamanhos. O valor de diâmetro médio encontrado foi de 3,00 nm \pm 0,05 e o desvio padrão foi de 0,32. O detalhe da imagem de resolução mostra um conjunto de planos com espaçamento de 0,231 nm que pode ser atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Pd.

A micrografia da amostra CoAu@Pd-01 é apresentada na figura 50c, neste caso observamos partículas esféricas com uma larga distribuição de tamanhos, esta larga distribuição pode ser resultado dos agregados presente no caroço utilizado. O valor de diâmetro médio encontrado foi de 7,7 nm \pm 0,2 e o desvio padrão foi de 0,35. O detalhe da imagem de alta resolução mostra um conjunto de planos com espaçamento de 0,232 nm que pode ser atribuído ao plano (1 1 1) do fcc-Pd.

Figura 50. MET da amostra de imagem de baixa magnificação; alta resolução e histograma das amostras a) CoAg@Pd-01, b) CoPt@Pd-01 e c) CoAu@Pd-01.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A figura 51, apresenta a micrografia da amostra CoAg@Pd-02, CoPt@Pd-02 e CoAu@Pd-02, para efeito de comparação com as amostras CoAg@Pd-01, CoPt@Pd-01 e CoAu@Pd-01, verificando o efeito da síntese utilizando o aparato de Dean-Stark na obtenção de nanoestruturas caroço@casca.

Pela análise das imagens de microscopia eletrônica de baixa magnificação da amostra CoAg@Pd-02, figura 51a, podemos notar a presença de partículas não esféricas provavelmente oriundas dos agregados presentes na partícula CoAg-02, mesmo este apresentando agregados menores que o caroço CoAg-01, o valor de diâmetro médio encontrado foi de $5,15 \text{ nm} \pm 0,09$ e o desvio padrão foi de 0,24, um valor menor do que o obtido para a amostra CoAg@Pd-01.

A micrografia da amostra CoPt@Pd-02 é apresentada na figura 51b, neste caso observamos partículas com morfologia esférica e foi notado uma aumento no valor de diâmetro médio, em contraste com a diminuição do diâmetro médio de seu caroço, quando comparado a amostra CoPt@Pd-01 e seu caroço CoPt-01, o valor médio de diâmetro foi de $3,5 \text{ nm} \pm 0,9$ e o desvio padrão foi de 0,78.

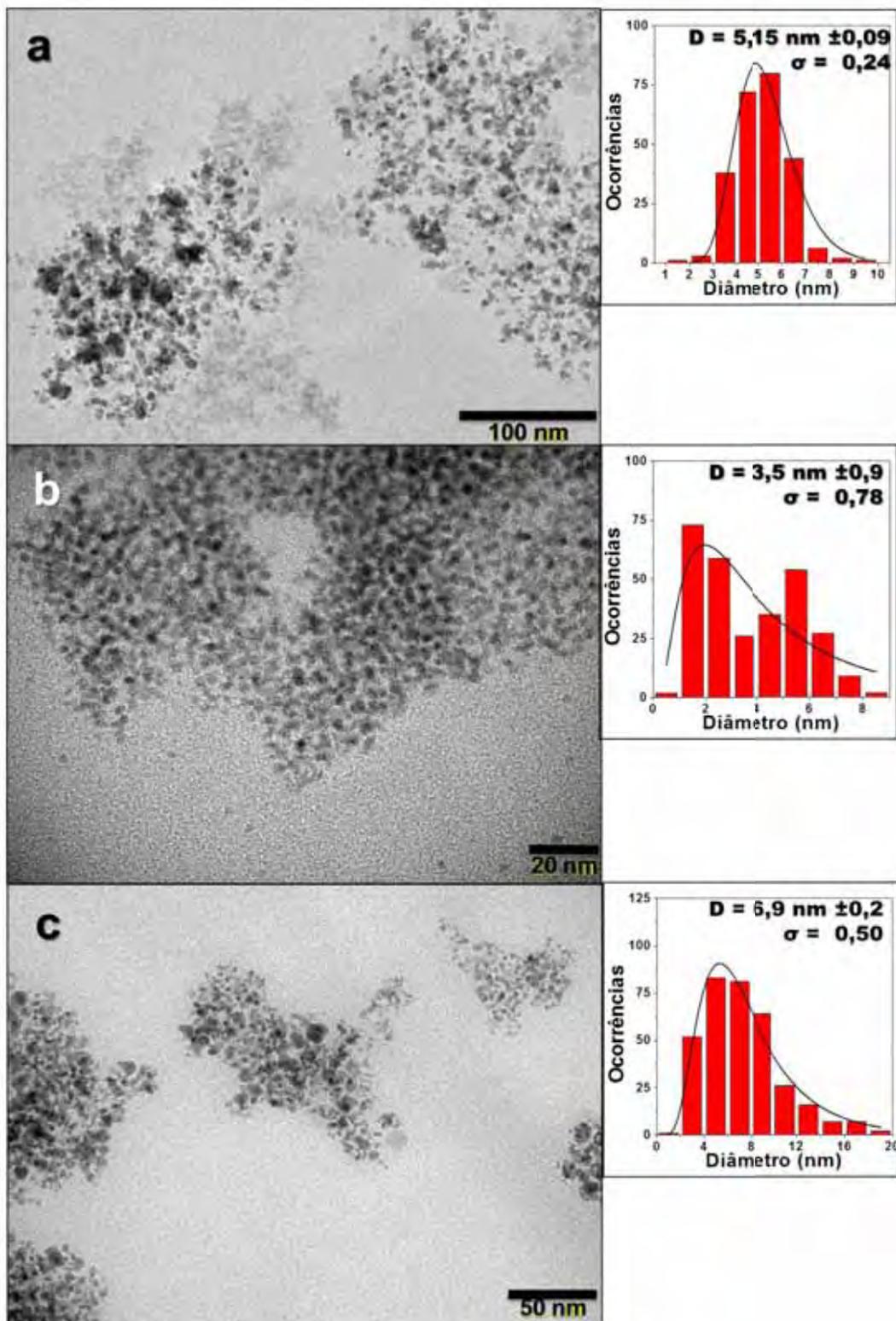
A micrografia da amostra CoAu@Pd-02 é apresentada na figura 51c, neste caso observamos partículas quase esféricas. O valor de diâmetro médio encontrado foi de $6,9 \text{ nm} \pm 0,2$ e o desvio padrão foi de 0,50. Para esta amostra ocorreu uma redução do diâmetro médio quando comparada com a amostra CoAu@Pd-01, mesmo seus caroços tendo diâmetros muito próximos.

As diferenças nos valores de diâmetro médio nas nanoestruturas caroço@casca sintetizadas utilizando núcleos magnéticos sintetizados com o aparato de Dean-Stark não podem ser atribuídas somente ao efeito do tamanho do caroço utilizado.

No caso da síntese envolvendo precursor de prata e ouro foi observada uma redução nos agregados formados na obtenção dos caroços magnéticos. Nas estruturas caroço@casca também foi observado uma redução no diâmetro médio.

Para as partículas magnéticas sintetizadas utilizando precursores de platina foi observada uma redução no diâmetro médio do caroço, enquanto ocorreu um aumento do diâmetro médio das nanoestrutura caroço@casca.

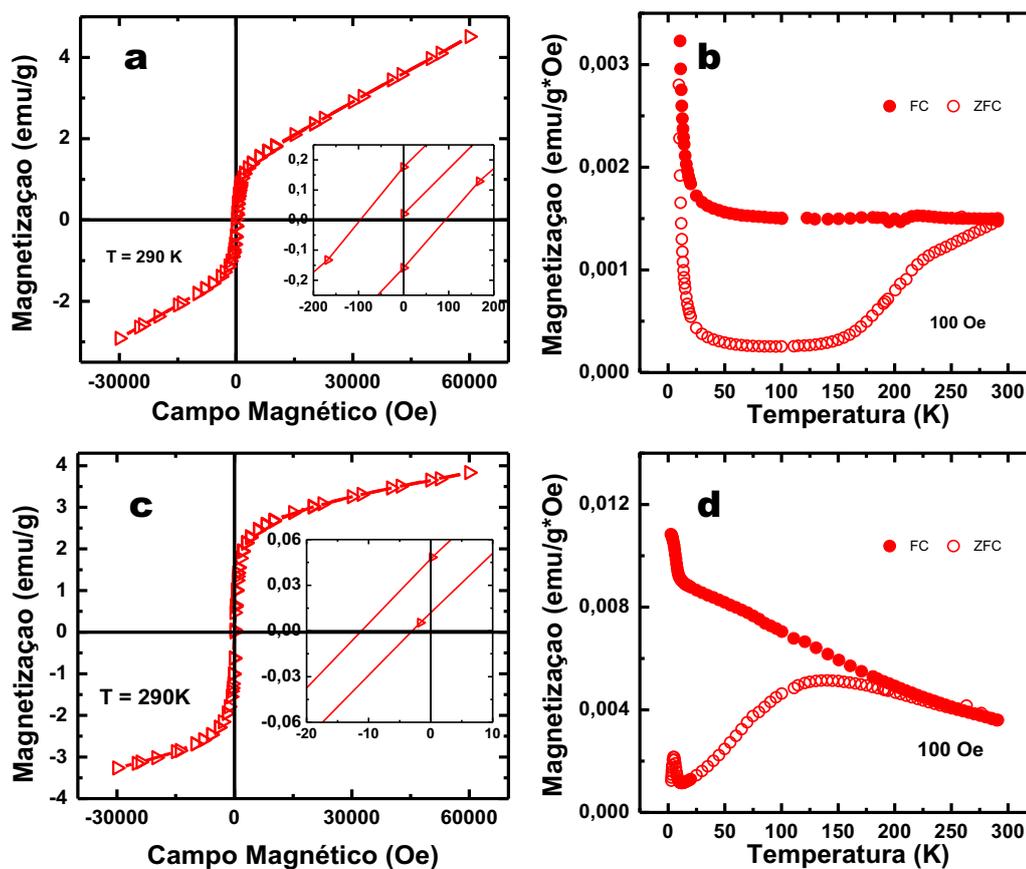
Figura 51. MET da amostra de imagem de baixa magnificação e histograma das amostras: a) CoAg@Pd-02, b) CoPt@Pd-02 e c) CoAu@Pd-02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

As amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02 tiveram seu comportamento magnético avaliado em função das curvas de magnetização em função do campo (MxH) e curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC), que são apresentadas na figura 52.

Figura 52. Curvas de magnetização em função do campo magnético e curvas ZFC e FC das amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02: a) Curva MxH da Co@Pd-03; b) Curvas ZFC-FC da Co@Pd-03; c) Curva MxH da CoPd@Pd-02e d) curvas ZFC-FC da CoPd@Pd-02.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Analisando as curvas de MxH, figura 52a e 52c, os dados sugerem que, assim como as amostras Co@Pd-0101 e CoPd@Pd-0101, na temperatura analisada, 290 K, as amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02 apresentam comportamento próximo ao superparamagnético. Os valores de magnetização de saturação medido no campo máximo 60000 Oe foram $4,5 \text{ emu g}^{-1}$ para a amostra Co@Pd-03 e $3,8 \text{ emu g}^{-1}$ para a amostra CoPd@Pd02. Os valores das propriedades magnéticas obtidas para estas amostras são sumarizados na tabela 18.

Tabela 18. Propriedades magnéticas das nanoestruturas Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02.

Amostra de NP	M_S 290K (emu/g)	M_R 290K (emu/g)	H_C 298K (Oe)	T_B (K)	
				I	II
Co@Pd-03	4,5	0,168	94	9,7	245
CoPd@Pd-02	3,9	0,03	11	4,8	140

Fonte: Elaborado pelo Autor

Os resultados de magnetização em função da temperatura obtidos através das curvas ZFC e FC, figura 52b e 52d das amostras Co@Pd-03 e CoPd@Pd-02 respectivamente, exibem dois máximos nas curvas de ZFC, o primeiro localiza-se em 245 K para a amostra Co@Pd-03 e em 140 K para a amostra CoPd@Pd-02.

Para a amostra Co@Pd-03 este máximo próximo a temperatura ambiente pode ser devido a interações dipolares magnéticas interpartículas.

Para a amostra CoPd@Pd-02 o máximo em 140 K é resultante de interações dipolares magnéticas mais fracas nesta amostra, em relação a amostra Co@Pd-03.

Os máximos em 9,7 K e 4,8 K podem ser associados a componente paramagnética do revestimento de paládio e ou do revestimento de matéria orgânica

As propriedades magnéticas são semelhantes às encontradas em partículas sintetizadas de maneira análoga, A amostra Co@Pd-03 apresenta comportamento magnético semelhante a amostra Co@Pd-0101 enquanto a amostra CoPd@Pd-02 apresenta comportamento semelhante a amostra CoPd@Pd-0101.

Os resultados obtidos corroboram com a reprodutibilidade do método utilizado para obtenção das nanoestruturas caroço@casca.

SÚMARIO DOS RESULTADOS

Os núcleos magnéticos de cobalto obtidos pelo método da redução utilizando alcanodiol não se mostraram adequados para sua utilização como caroços magnéticos. Além de apresentar propriedades magnéticas não desejáveis para sua utilização como núcleos em estruturas caroço@casca, evidenciam o papel fundamental do mecanismo de redução através do alcanodiol de cadeia longa no tamanho final dos cristalitos. A redução no diâmetro médio de cristalito não foi significativa dentro das variações de parâmetros utilizadas, como concentração do precursor de paládio, taxa de aquecimento, concentração dos protetores e alcanodiol utilizado.

A realização da síntese através do método de injeção a quente, não surtiu efeito significativo para a redução do diâmetro dos cristalitos como esperado, apesar de ser um método que possibilite uma nucleação mais rápida e homogênea.

As nanopartículas de cobalto obtidas através do método da decomposição térmica assistida por alcanodiol se mostraram muito polidispersas e com características magnéticas indesejáveis para a utilização das mesmas como caroços magnéticos em estruturas caroço@casca.

A obtenção de nanopartículas de cobalto utilizando trietilborohidreto de lítio possibilitou uma redução do tamanho médio e na polidispersão das nanopartículas. A redução no diâmetro médio e a baixa cristalinidade das nanopartículas sintetizadas por este método, foram responsáveis por um comportamento magnético próximo ao superparamagnético, o qual é adequado para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca.

A utilização de precursor de paládio junto com o precursor de cobalto, levou a obtenção de nanopartículas com polidispersão menor e com empacotamento preferencialmente cúbico de face centrada, mesmo apresentando baixa cristalinidade, enquanto as sínteses sem a presença de paládio o empacotamento preferencial era hexagonal.

A utilização de precursor de platina durante a redução das nanopartículas de cobalto resultou em partículas menores e mais suscetíveis a oxidação e lixiviação durante a formação da casca de metal nobre.

A utilização de precursores de prata e ouro durante a redução das nanopartículas de cobalto, resultou em indícios de segregação do metal nobre e

formação de agregados dos mesmos. A utilização do aparato de Dean-Stark pode ter diminuído a segregação e formação de agregados quando foram utilizados precursores de prata e ouro, no entanto ainda há a presença de agregados nestas amostras.

A utilização de nanopartículas polidispersas como caroços resultou na obtenção de nanoestruturas caroço@casca também polidispersas.

As nanopartículas de cobalto se mostraram bons núcleos para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca com paládio, assim como previsto nos cálculos teóricos, no entanto a formação de nanoestruturas caroço@casca ocorre através de um mecanismo inicial gerido por um par redox, entre o complexo do precursor metálico e a superfície do caroço magnético e não somente pela deposição e redução do precursor de paládio. Este mecanismo inicial acarreta em uma lixiviação do núcleo magnético, reduzindo as propriedades magnéticas do mesmo.

A realização do crescimento da casca de metal nobre realizada em duas etapas se mostrou eficiente para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca, gerando estruturas do tipo cebola, reduzindo os efeitos de lixiviação do núcleo magnético assim evitando a degradação do mesmo por dissolução envolvendo processos redox durante a etapa de formação da casca de metal nobre.

O comportamento magnético das nanoestruturas caroço@casca é semelhante ao do caroço magnético, ambos, caroço e nanoestrutura, apresentam comportamento próximo ao superparamagnético na temperatura ambiente. Contudo as nanoestruturas apresentam magnetização menor devido aos efeitos de diluição magnética, seja esta induzida pela presença do metal nobre no caroço magnético, em alguns casos, ou pela casca de metal nobre paramagnético, protegendo o caroço.

A utilização de caroços magnéticos submetidos à etapa de crescimento da camada de cobalto não resultou em estruturas caroço@casca bem definidas, em alguns casos ocorreu a formação de estruturas caroço@casca@casca, Co@Pd@Co onde a casca era formada por uma camada de cobalto, provavelmente oriundo dos processos de lixiviação dos caroços magnéticos.

Estruturas caroço@casca obtidas a partir de núcleos magnéticos onde foram utilizados precursores de prata e ouro apresentaram problemas semelhantes a seus núcleos, como formação de agregados e segregação do metal nobre constituinte do núcleo magnético. Quando foi utilizado precursor de platina na formação dos

núcleos magnéticos não foi notado a presença de agregados, mas o núcleo magnético reduzido pode ter sofrido maior degradação em relação aos núcleos contendo paládio durante a etapa de formação da casca de metal nobre, podendo ter reduzido as propriedades magnéticas das nanoestruturas caroço@casca geradas.

De uma maneira geral o procedimento para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca de Co@Pd se mostrou eficiente e reprodutível. Problemas decorrentes dos processos redox como a lixiviação da superfície dos caroços magnéticos foram minimizados através do ajuste das condições de síntese permitindo uma modulação da camada de metal nobre.

CONCLUSÕES

A obtenção de nanopartículas de cobalto para a utilização como núcleos magnéticos de nanoestruturas caroço@casca é mais eficaz quando é utilizando como redutor o trietilborohidreto de lítio na presença de paládio. As nanopartículas de cobalto sintetizadas nestas condições além de sofrerem uma redução do tamanho médio e da polidispersão das nanopartículas, apresentaram comportamento magnético próximo ao superparamagnetismo.

A utilização de precursor de paládio junto com o precursor de cobalto, levou a obtenção de nanopartículas com empacotamento preferencialmente cúbico de face centrada, enquanto as sínteses sem a presença de paládio o empacotamento preferencial era hexagonal. Portanto, as nanopartículas sintetizadas na presença de paládio podem ser consideradas núcleos mais adequados para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca, uma vez que ambas, nanopartículas e nanoestruturas apresentam empacotamento cristalino semelhante, favorecendo o crescimento da casca de paládio. A utilização do aparato de Dean-Stark pode ter aumentado os teores de paládio nestes núcleos, aumentando assim a magnetização do núcleo magnético e respectivamente da nanoestrutura caroço@casca.

As nanopartículas de cobalto se mostraram bons núcleos para a obtenção de nanoestruturas caroço@casca com paládio, assim como previsto nos cálculos teóricos, no entanto a formação de nanoestruturas caroço@casca ocorre através de um mecanismo inicial gerido por um par redox, entre o complexo do precursor metálico e a superfície do caroço magnético e não somente pela deposição e redução do precursor de paládio. Este mecanismo inicial acarreta em uma lixiviação do núcleo magnético, reduzindo as propriedades magnéticas do mesmo. Sendo assim é preferível a realização do aumento no teor de paládio da casca de metal nobre em etapas sintéticas consecutivas, gerando estruturas do tipo cebola, reduzindo os efeitos de lixiviação do núcleo magnético. Assim a degradação do mesmo por dissolução envolvendo processos redox durante a etapa de formação da casca de metal nobre é evitada. As nanoestruturas caroço@casca apresentam comportamento magnético semelhante ao do caroço magnético utilizado embora em menor magnitude devido a efeitos de diluição magnética.

REFERÊNCIAS

- 1 PARAK, W. J. et al. Quantum dots. In: SCHMID, G. (Ed.). **Nanoparticles**. New York: Wiley-VCH, 2005. Cap. 6, p. 4-49.
- 2 BRIEN, P. O.; PICKETT, N. Strategies for the scalable synthesis of quantum dots and related nanodimensional materials. In: RAO, C. N. R.; MÜLLER, CHEETHAN, A. A. K. (Ed.). **The chemistry of nanomaterials**. New York: Wiley-VCH, 2005. Cap. 2, p. 12-30.
- 3 RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006.
- 4 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. R15-R42, 2002.
- 5 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, 1996.
- 6 LESLIEPELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, 1996.
- 7 KLEIN, D. L. et al. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. **Nature**, v. 389, n. 6652, p. 699-701, 1997.
- 8 KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 32, p. 7729-7744, 2002.
- 9 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.
- 10 SAMPAIO, J. F.; BEVERLY, K. C.; HEATH, J. R. DC transport in self-assembled 2D layers of Ag nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 37, p. 8797-8800, 2001.
- 11 NOGUES, J. et al. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports: Review Section of Physics Letters**, v. 422, n. 3, p. 65-117, 2005.
- 12 SUN, S. H. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- 13 LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- 14 REISS, P.; PROTIERE, M.; LI, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. **Small**, v. 5, n. 2, p. 154-168, 2009.

- 15 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.
- 16 GAO, J. H.; GU, H. W.; XU, B. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 8, p. 1097-1107, 2009.
- 17 WANG, L. Y. et al. Monodispersed core-shell Fe₃O₄@Au nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21593-21601, 2005.
- 18 PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R167-R181, 2003.
- 19 OTSUKA, H.; NAGASAKI, Y.; KATAOKA, K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 55, n. 3, p. 403-419, 2003.
- 20 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.
- 21 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.
- 22 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. 2532-2542, 2009.
- 23 HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927-934, 2003.
- 24 XU, Z. C.; HOU, Y. L.; SUN, S. H. Magnetic core/shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 28, p. 8698-8699, 2007.
- 25 QUINZLER, D.; MECKING, S. Renewable resource-based poly(dodecyloate) by carbonylation polymerization. **Chemical Communications**, n. 36, p. 5400-5402, 2009.
- 26 KRICHLER, M.; ODENBACH, S. Thermal conductivity measurements on ferrofluids with special reference to measuring arrangement. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 326, p. 85-90, 2013.
- 27 ODENBACH, S. Recent progress in magnetic fluid research. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 32, p. R1135-R1150, 2004.
- 28 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Piscataway: IEEE Press, 2009. 544 p.

- 29 SORENSEN, C. M. Magnetism. In: KLABUNDE, K. J. (Ed.). **Nanoscale materials in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. Cap. 6, p. 169-221.
- 30 ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. Mineola: Dover, 1985. 344 p.
- 31 ALCANTARA, G. B. **Nanopartículas de maguemita complexadas com ácido oléico**. 2007. 140 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- 32 GUIMARÃES, A. P. **Principles of nanomagnetism**. New York: Springer, 2009. 230 p.
- 33 GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation methods, structure and properties. **Uspekhi Khimii**, v. 74, n. 6, p. 539-574, 2005.
- 34 WANG, W. et al. Nanoparticle morphology in a granular Cu--Co alloy with giant magnetoresistance. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 9, p. 1118-1120, 1998.
- 35 JOSE, G-T.; ELISA, V.; ELVIRA, G. Measurement of the giant magnetoresistance effect in cobalt–silver magnetic nanostructures: nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23, n. 40, p. 405701, 2012.
- 36 ZENG, R. et al. Abnormal magnetic behaviors and large magnetocaloric effect in MnPS₃ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07E144/1-07E144/3, 2012
- 37 LEE, J. W.; ISOBE, T.; SENNA, M. Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via *in-situ* precipitation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 109, p. 121-127, 1996.
- 38 O'HANDLEY, R. C. **Modern magnetic materials: principles and applications**. New York: Wiley-VCH, 1999. 768 p.
- 39 SUN, S. H.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325-4330, 1999.
- 40 WEN, T. L.; LIANG, W. K.; KRISHNAN, K. M. Coupling of blocking and melting in cobalt ferrofluids. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09B501/1-09B501/3 2010.
- 41 ALEXIOU, C. et al. *In vitro* and *in vivo* investigations of targeted chemotherapy with magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 389-393, 2005.
- 42 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.

- 43 GUPTA, A. K. et al. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. **Nanomedicine**, v. 2, n. 1, p. 23-39, 2007.
- 44 NAMDEO, M. et al. Magnetic nanoparticles for drug delivery applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 7, p. 3247-3271, 2008.
- 45 CHO, K. et al. Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer. **Clinical Cancer Research**, v. 14, n. 5, p. 1310-1316, 2008.
- 46 NOWICKA, A. M. et al. Influence of a magnetic nanoparticle as a drug carrier on the activity of anticancer drugs: interactions of double stranded DNA and doxorubicin modified with a carrier. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 17, p. 7474-7483, 2009.
- 47 JUN, C. H. et al. Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatform. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1619-1621, 2006.
- 48 SCHARTL, W. Current directions in core-shell nanoparticle design. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, p. 829-843, 2010.
- 49 HYEON, T. et al. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 51, p. 12798-12801, 2001.
- 50 VAYSSIERES, L. On the thermodynamic stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. **International Journal of Nanotechnology**, v. 2, n. 4, p. 411-439, 2005.
- 51 MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse Cde (e = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993.
- 52 O'BRIEN, S.; BRUS, L.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 48, p. 12085-12086, 2001.
- 53 PARK, J. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature Materials**, v. 3, n. 12, p. 891-895, 2004.
- 54 SUN, S. et al. Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 1, p. 273-279, 2003.
- 55 PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.
- 56 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.

- 57 LANGEVIN, D. Micelles and microemulsions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 341-369, 1992.
- 58 PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. **Current Science**, v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001.
- 59 BALA, T. et al. Phase transfer of oleic acid capped Ni_{core}Ag_{shell} nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 422-431, 2005.
- 60 LU, A. H. et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. **Chemical Communications**, n. 1, p. 98-100, 2005.
- 61 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.
- 62 KIM, M. et al. Super-stable, high-quality Fe₃O₄ dendron-nanocrystals dispersible in both organic and aqueous solutions. **Advanced Materials**, v. 17, n. 11, p. 1429-1432, 2005.
- 63 LIU, X. Q. et al. Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 20, n. 23, p. 10278-10282, 2004.
- 64 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.
- 65 KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420-7425, 2003.
- 66 LI, M. et al. A facile and novel approach to magnetic Fe@SiO₂ and FeSi₂@SiO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 609-616, 2012.
- 67 PARK, M. et al. Functionalized Ni@SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles as a chemosensor and adsorbent for Cu²⁺ ion in drinking water and human blood. **Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2802-2805, 2010.
- 68 HUANG, H.; YANG, S.; GU, G. Preparation of carbon-coated cobalt nanocrystals in a new gas blow arc reactor and their characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 18, p. 3420-3424, 1998.
- 69 SEO, W. S. et al. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents. **Nature Materials**, v. 5, n. 12, p. 971-976, 2006.
- 70 CHAUBEY, G. S. et al. Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 23, p. 7214-7215, 2007.

71 LIN, J. et al. Gold-coated iron (Fe@Au) nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 26-31, 2001.

72 PARK, J.-I.; CHEON, J. Synthesis of “solid solution” and “core-shell” type cobalt–platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 24, p. 5743-5746, 2001.

73 LEE, W. R. et al. Redox-transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 46, p. 16090-16097, 2005.

74 BAO, Y.; CALDERON, H.; KRISHNAN, K. M. Synthesis and characterization of magnetic-optical Co–Au core–shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 1941-1944, 2007.

75 YANO, K. et al. Synthesis and characterization of magnetic FePt/Au core/shell nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 30, p. 13088-13091, 2009.

76 NUNEZ, N. O. et al. Yttria-coated FeCo magnetic nanoneedles. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 16, p. 3119-3124, 2004.

77 DOUVALIS, A. et al. A facile synthetic route toward air-stable magnetic nanoalloys with Fe–Ni/Fe–Co core and iron oxide shell. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 9, p. 1-16, 2012.

78 KHURSHID, H. et al. Core/shell structured iron/iron-oxide nanoparticles as excellent MRI contrast enhancement agents. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 17-20, 2013.

79 LIZ-MARZAN, L. M.; MULVANEY, P. The assembly of coated nanocrystal. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7312-7326, 2003.

80 YANG, Y. et al. Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities. **Surface Science**, v. 579, n. 2/3, p. 215-224, 2005.

81 ROGACH, A. L. et al. Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 10, p. 653-664, 2002.

82 ZHU, Y. C. et al. Oriented assemblies of ZnS one-dimensional nanostructures. **Advanced Materials**, v. 16, n. 9/10, p. 831-834, 2004.

83 BAO, F.; YAO, J. L.; GU, R. A. Synthesis of magnetic Fe₂O₃/Au core/shell nanoparticles for bioseparation and immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10782-10787, 2009.

84 TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182-R197, 2003.

85 HONG, R. et al. Surface PEGylation and ligand exchange chemistry of FePt nanoparticles for biological applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 18, p. 4617-4621, 2005.

86 ALEXIOU, C. et al. Delivery of superparamagnetic nanoparticles for local chemotherapy after intraarterial infusion and magnetic drug targeting. **Anticancer Research**, v. 27, n. 4A, p. 2019-2022, 2007.

87 PARK, S. J.; TATON, T. A.; MIRKIN, C. A. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. **Science**, v. 295, n. 5559, p. 1503-1506, 2002.

88 HONG, R.; EMRICK, T.; ROTELLO, V. M. Monolayer-controlled substrate selectivity using noncovalent enzyme-nanoparticle conjugates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 42, p. 13572-13573, 2004.

89 HIRAKAWA, T.; KAMAT, P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 11, p. 3928-3934, 2005.

90 SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, 2006.

91 JANSAT, S. et al. A case for enantioselective allylic alkylation catalyzed by palladium nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 6, p. 1592-1593, 2004.

92 LI, X. L. et al. Mercaptoacetic acid-capped silver nanoparticles colloid: formation, morphology, and SERS activity. **Langmuir**, v. 19, n. 10, p. 4285-4290, 2003.

93 MAXWELL, D. J.; TAYLOR, J. R.; NIE, S. M. Self-assembled nanoparticle probes for recognition and detection of biomolecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 32, p. 9606-9612, 2002.

94 CHEN, M. et al. Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7551-7553, 2003.

95 GUO, Z. H. et al. Displacement synthesis of Cu shells surrounding Co nanoparticles. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 1, p. D1-D5, 2005.

96 LI, M. J. et al. Multi functional ruthenium(II) polypyridine complex-based core-shell magnetic silica nanocomposites: magnetism, luminescence, and electrochemiluminescence. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 905-912, 2008.

- 97 PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2115-2117, 2001.
- 98 PILENI, M. P. Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 323-336, 2001.
- 99 PETIT, C.; PILENI, M. P. Physical properties of self-assembled nanosized cobalt particles. **Applied Surface Science**, v. 162, p. 519-528, 2000.
- 100 ROBINSON, I. et al. Synthesis of Co nanoparticles by pulsed laser irradiation of cobalt carbonyl in organic solution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 22, p. 9497-9501, 2009.
- 101 GUBIN, S. P.; KOKSHAROV, Y. A. Preparation, structure, and properties of magnetic materials based on Co-containing nanoparticles. **Inorganic Materials**, v. 38, n. 11, p. 1085-1099, 2002.
- 102 ROBINSON, I. et al. One-step synthesis of monodisperse water-soluble 'dual-responsive' magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 43, n. 44, p. 4602-4604, 2007.
- 103 YIN, J. S.; WANG, Z. L. Preparation of self-assembled cobalt nanocrystal arrays. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 7, p. 845-852, 1999.
- 104 MURRAY, C. B. et al. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. **IBM Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 47-56, 2001.
- 105 WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Predicted trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 39, p. 14023-14029, 2009.
- 106 FREEMANTLE, R. G. et al. Approaches to synthesis and characterization of spherical and anisotropic palladium nanomaterials. In: KUMAR, C. S. S. R. (Ed.). **Metallic Nanomaterials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. v.1, cap. 9, p. 305-356.
- 107 PATHAK, S. et al. Synthesis and applications of palladium-coated poly(vinylpyridine) nanospheres. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 1985-1989, 2000.
- 108 KOGAN, V. et al. Carbon-carbon and carbon-nitrogen coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles derived from a palladium substituted Keggin-type polyoxometalate. **Organic Letters**, v. 4, n. 20, p. 3529-3532, 2002.
- 109 LI, Y.; EL-SAYED, M. A. The effect of stabilizers on the catalytic activity and stability of Pd colloidal nanoparticles in the Suzuki reactions in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 37, p. 8938-8943, 2001.

- 110 LI, Y.; BOONE, E.; EL-SAYED, M. A. Size effects of PVP–Pd nanoparticles on the catalytic Suzuki reactions in aqueous Solution. **Langmuir**, v. 18, n. 12, p. 4921-4925, 2002.
- 111 BELETSKAYA, I. P.; CHEPRAKOV, A. V. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 8, p. 3009-3066, 2000.
- 112 BHATTACHARYA, S.; SRIVASTAVA, A.; SENGUPTA, S. Remarkably facile Heck and Suzuki reactions in water using a simple cationic surfactant and ligand-free palladium catalysts. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 20, p. 3557-3560, 2005.
- 113 NIU, Y.; YEUNG, L. K.; CROOKS, R. M. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 28, p. 6840-6846, 2001.
- 114 MARKUS, H. et al. Dehydrogenation of hydroxymatairesinol to oxomatairesinol over carbon nanofibre-supported palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, n. 1/2, p. 42-49, 2007.
- 115 NISHIHATA, Y. et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. **Nature**, v. 418, n. 6894, p. 164-167, 2002.
- 116 NUTT, M. O. et al. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1/2, p. 115-125, 2006.
- 117 CHANG, Z. et al. Electrochemical DNA biosensors based on palladium nanoparticles combined with carbon nanotubes. **Electroanalysis**, v. 20, n. 2, p. 131-136, 2008.
- 118 SONG, Y.; DING, J.; WANG, Y. Shell-dependent evolution of optical and magnetic properties of Co@Au core–shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 20, p. 11343-11350, 2012.
- 119 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
- 120 DINEGA, D. P.; BAWENDI, M. G. A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 12, p. 1788-1791, 1999.
- 121 PARK, J. et al. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 19, p. 2872-2877, 2005.
- 122 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 284 p.

123 GUBIN, S. P. et al. Magnetic and structural properties of Co nanoparticles in a polymeric matrix. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, n. 2, p. 234-242, 2003.

124 ROBINSON, I. et al. Synthesis of core-shell gold coated magnetic nanoparticles and their interaction with thiolated DNA. **Nanoscale**, v. 2, n. 12, p. 2624-2630, 2010.

125 WANG, L. et al. Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 23, p. 2629-2635, 2008.

126 DENARDIN, J. C. et al. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. **Physical Review B**, v. 65, n. 6, p. 064422/1-064422/8, 2002.