

JULIANE RESGES ORIVES

**Síntese e caracterização de vidros fosfatos
contendo nanopartículas magnéticas de CdFe_2O_4 , CoPt e
 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ protegidas por uma camada de SiO_2 .**

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

Orientador: Marcelo Nalin

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

O69s Orives, Juliane Resges
Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe_2O_4 , CoPt e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ protegidas por uma camada de SiO_2 / Juliane Resges Orives.
– Araraquara : [s.n.], 2018
179 f. : il.

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe₂O₄, CoPt e Fe₃-xO₄ protegidas por uma camada de SiO₂"

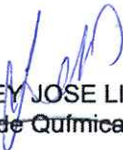
AUTORA: JULIANE RESGES ORIVES

ORIENTADOR: MARCELO NALIN

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



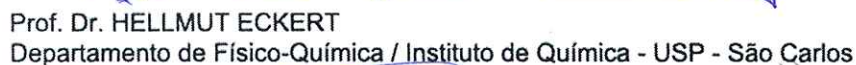
Prof. Dr. MARCELO NALIN
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



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



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



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



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

Araraquara, 07 de junho de 2018

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais

Nome: Juliane Resges Orives

Data de Nascimento: 23/03/1990

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

Nome em citações bibliográficas: Orives, J. R.

e-mail: juliane_resges@hotmail.com

2. Formação acadêmica.

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

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

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

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

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

3. Formação complementar

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

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

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

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

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

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

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

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

4. Artigos publicados em periódicos

9 - **ORIVES, J. R.**; VIALI, W. R.; SANTAGNELI, S. H.; AFONSO, C. R. M.; CARVALHO, M. H.; OLIVEIRA, A. J. A.; NALIN, M., Phosphate glasses via coacervation route containing CdFe₂O₄ nanoparticles: structural, optical and magnetic characterization. *Dalton transactions*. 47, p. 5771-5779, **2018**.

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

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

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

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

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

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

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

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

05- Apresentações de Trabalho oral

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

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

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

6. Participação em eventos

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

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

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

4. XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7º Brazilian Meeting on Rare Earths. NaPO₃-CaCl₂ glasses containing Ag@SiO₂ nanoparticles. 2016. (Congresso).

5. XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7º Brazilian Meeting on Rare Earths. Characterization of SbPO₄ -ZnO-PbO glass system containing CdFe₂O₄@SiO₂ nanoparticles. 2016. (Congresso).

6. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sb₂O₃-SbPO₄ glass containing Cobalt-Platinum magnetic nanoparticles. 2015. (Congresso).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7- Organização evento

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

8- Avaliação de trabalhos

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

9- Supervisão e co-orientação concluída

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

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

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GEORGE BERNARD SHAW

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

ISAAC NEWTON

RESUMO

O trabalho apresenta a obtenção de vidros fosfatos contendo nanopartículas de CdFe_2O_4 , CoPt e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, com diâmetros médios de 3,9, 16,1 e 20 nm, respectivamente, as quais foram recobertas por uma camada de sílica com a finalidade de protegê-las durante a fusão dos precursores vítreos. As nanopartículas de CdFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método de coprecipitação enquanto as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ foram obtidas por decomposição térmica, ambas apresentaram comportamento superparamagnético à 300 K. As nanopartículas de CoPt foram sintetizadas por redução dos precursores metálicos em solvente orgânico em alta temperatura, e após tratamento térmico a 900 °C apresentaram comportamento ferromagnético à 300 K. As nanopartículas foram primeiramente incorporadas no coacervato de polifosfato de cálcio, o qual foi o precursor dos vidros fosfatos, e em seguida o material foi transformado em vidro pelo método de fusão seguido de choque térmico. Foram preparadas amostras de vidro fosfato com 1, 4 e 8 % em massa de $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e vidros com 0,5, 1 e 2 % de CoPt-SiO_2 , fundidos por 15 min a 1000 °C. Também foram preparadas três amostras contendo 8% em massa de nanopartículas monodispersas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$, as quais foram fundidas por 15, 45 e 75 min a 1050 °C. Em todos os casos a incorporação das nanopartículas se mostrou viável, e foram observadas nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão que as nanopartículas foram incorporadas satisfatoriamente. A amostra contendo $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ fundida por 15 min manteve o tamanho e forma das nanopartículas com formato estrelado incorporadas. Foram realizados estudos das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e magnéticas destes novos materiais utilizando as técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear, Microscopia Eletrônica de Varredura, Calorimetria Diferencial Exploratória, Espectroscopia na região UV-Vis-Infravermelho e magnetometria usando SQUID. Foram obtidos vidros transparentes, não higroscópicos e com boa qualidade óptica. Os sistemas contendo $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ apresentaram um grande aumento da estabilidade térmica, sendo o parâmetro $T_x\text{-}T_g$ superior a 200 °C, o que é importante para produção de fibras e dispositivos ópticos. Os vidros fosfatos contendo $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, CoPt-SiO_2 e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ apresentaram comportamentos paramagnéticos, próximo ao ferromagnético e próximo ao

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

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

ABSTRACT

The work presents the obtaining of phosphate glasses containing nanoparticles of CdFe_2O_4 , CoPt and $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, with average diameters of 3.9, 16.1 and 20 nm, respectively, which were covered by a layer of silica in order to protect them during the melting of vitreous precursors. The nanoparticles of CdFe_2O_4 were synthesized by the coprecipitation method, while the nanoparticles of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ were obtained by thermal decomposition, both presented superparamagnetic behavior at 300 K. CoPt nanoparticles were synthesized by reduction of the metal precursors in organic solvent at high temperature, and after heat treatment at 900 °C the particles presented a ferromagnetic behavior at 300 K. The nanoparticles were first incorporated into the calcium polyphosphate coacervate, which was the precursor of the phosphate glasses, and then the material was transformed into glass by melt-quenching method. Samples of phosphate glass with 1, 4 and 8 % in mass of $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ and glasses with 0.5, 1 and 2 % of CoPt-SiO_2 , melted for 15 min at 1000 °C, were prepared. Also, three samples containing 8 % in mass of monodisperse nanoparticles of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ were prepared, and were melted by 15, 45 and 75 min at 1050 °C. In all cases the incorporation of the nanoparticles was shown to be feasible, and it was observed in the transmission electron microscopy images that the nanoparticles were satisfactorily incorporated. The sample containing $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ melted by 15 min kept the size and stellate shape of the nanoparticles incorporated. The structural, thermal, optical and magnetic properties of these new materials were studied using X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy, Exploratory Differential Calorimetry, UV-Vis-Infrared Spectroscopy and magnetometry using SQUID. Transparent, non-hygroscopic glasses with good optical quality were obtained. Systems containing $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ and $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ showed a large increase in thermal stability, the $T_x\text{-}T_g$ parameter was greater than 200 °C, which is important for the production of fibers and optical devices. The phosphate glasses containing $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, CoPt-SiO_2 and $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{@SiO}_2$ presented paramagnetic behavior, close to the ferromagnetic and close to the superparamagnetic behavior, respectively, showing that it is possible to incorporate magnetic properties to the diamagnetic glass. Glasses obtained are potential materials for magneto-optical applications. The nanoparticle incorporation method

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 26 |
| 1.1. VIDROS | 26 |
| 1.2. VIDROS FOSFATO | 30 |
| 1.3. COACERVATOS COMO PRECURSORES DE VIDROS FOSFATOS..... | 32 |
| 1.4. VIDROS CONTENDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS..... | 34 |
| 1.5. NANOPARTÍCULAS | 38 |
| 1.6. MAGNETISMO E NANOMAGNETISMO | 41 |
| 1.6.1. <i>Conceitos gerais de magnetismo</i> | 41 |
| 1.6.2. <i>Nanomagnetismo</i> | 45 |
| 1.7. FERRITAS E LIGAS NANOMAGNÉTICAS | 48 |
| 1.7.1. <i>Ferritas do tipo espinel</i> | 48 |
| 1.7.2. <i>Nanopartículas de CoPt</i> | 50 |
| 1.8. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS E TIPOS DE SÍNTESES..... | 52 |
| 1.9. NANOPARTÍCULAS RECOBERTAS COM SÍLICA | 56 |
| 2. OBJETIVOS | 61 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 63 |
| 3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 63 |
| 3.1.1. <i>Síntese das nanopartículas de ferrita de cádmio (CdFe₂O₄)</i> | 63 |
| 3.1.2. <i>Síntese das nanopartículas de CdFe₂O₄-SiO₂ (CdFSiNPs)</i> | 64 |
| 3.1.3. <i>Nanopartículas Magnéticas de CoPt</i> | 64 |
| 3.1.4. <i>Nanopartículas Magnéticas de CoPt-SiO₂ (CoPtSiNPS)</i> | 65 |
| 3.1.5. <i>Síntese das Nanopartículas Magnéticas de óxido de ferro (Fe_{3-x}O₄)</i> ... | 66 |
| 3.1.5.1. <i>Síntese do estearato de ferro III</i> | 67 |
| 3.1.5.2. <i>Síntese das nanopartículas de oxido de ferro Fe_{3-x}O₄</i> | 67 |
| 3.1.6. <i>Síntese das nanopartículas de Fe_{3-x}O₄@SiO₂ formato estrelado (nomeadas de FeO@SiNPs)</i> | 68 |
| 3.1.7. <i>Síntese das nanopartículas de Fe_{3-x}O₄@SiO₂ no formato raspberry. .</i> | 70 |
| 3.1.8. <i>Síntese dos Coacervatos</i> | 71 |
| 3.1.9. <i>Síntese dos vidros fosfatos a partir dos coacervatos (VFs)</i> | 72 |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS | 75 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.1. <i>Caracterização das nanopartículas</i> | 75 |
| 3.2.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas | 75 |
| 3.2.1.2. Difração de Raios X (DRX) das nanopartículas | 75 |
| 3.2.1.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV) das nanopartículas..... | 76 |
| 3.2.1.4. Ressonância Magnética nuclear (RMN): Relaxometria | 77 |
| 3.2.1.5. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) das nanopartículas | 80 |
| 3.2.1.6. Medida do Potencial Zeta (PZ) das nanopartículas | 81 |
| 3.2.1.7. Medidas magnéticas das nanopartículas | 81 |
| 3.2.1.8. Análise termogravimétrica | 82 |
| 3.2.1.9. Fluorescência de Raios X (FRX)..... | 83 |
| 3.2.2. <i>Caracterização dos vidros</i> | 84 |
| 3.2.2.1. MET dos vidros..... | 84 |
| 3.2.2.2. Difração de raios X (DRX) dos VFs | 84 |
| 3.2.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho dos VFs | 85 |
| 3.2.2.4. MAS RMN (do inglês: Magic Angle Spinning) | 86 |
| 3.2.2.5. Espectroscopia de espalhamento Raman..... | 87 |
| 3.2.2.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 89 |
| 3.2.2.7. Espectroscopia M-Lines..... | 90 |
| 3.2.2.8. Espectroscopia na região de UV-Visível dos VFs | 91 |
| 3.2.2.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 91 |
| 3.2.2.1. Medidas magnéticas dos VFs..... | 92 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 93 |
| 4.1. VIDROS CONTENDO CdFSiNPs | 93 |
| 4.1.1. <i>Caracterização das nanopartículas de CdFe₂O₄ e CdFSiNPs</i> | 93 |
| 4.1.2. <i>Caracterização dos VFs contendo CdFSiNPs</i> | 97 |
| 4.1.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo CdFSiNPs..... | 99 |
| 4.1.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo CdFSiNPs | 103 |
| 4.1.2.3. Medidas ópticas dos VFs contendo CdFSiNPs..... | 105 |
| 4.1.2.4. Medidas magnéticas do VF contendo 8% de CdFSiNPs | 108 |
| 4.2. VIDROS CONTENDO CoPtSiNPs | 109 |
| 4.2.1. <i>Caracterização das nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs</i> | 109 |
| 4.2.2. <i>Caracterização dos vidros contendo CoPtSiNPs</i> | 115 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900. | 117 |
| 4.2.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900. | 119 |
| 4.2.2.3. UV-Vis dos VFs os VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900. | 120 |
| 4.2.2.4. Medida magnética do VF-CoPtSi900..... | 121 |
| 4.3. VIDROS CONTENDO FeO@SiNPs | 123 |
| 4.3.1. <i>Caracterização precursor e das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e FeO@SiO_2</i> | 123 |
| 4.3.1.1. Caracterização do estearato de ferro III..... | 123 |
| 4.3.1.2. Caracterização das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ | 125 |
| 4.3.1.3. Caracterização das FeO@SiNPs | 133 |
| 4.3.2. <i>Caracterização dos vidros contendo FeO@SiNPs</i> | 141 |
| 4.3.2.1 Caracterização estrutural dos VFs contendo FeO@SiNPs | 148 |
| 4.3.2.2. Análise térmica dos VFs contendo FeO@SiNPs | 151 |
| 4.3.2.3. Espectroscopia na região do UV-Vis | 152 |
| 4.3.2.4. Medidas magnéticas do VF1- FeO@SiNPs | 153 |
| CONCLUSÕES..... | 156 |
| REFERÊNCIAS | 158 |
| ANEXO | 176 |
| 1. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_4$ COM MORFOLOGIA RASPBERRY..... | 176 |
| 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA..... | 179 |

1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Vidros

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

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

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

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

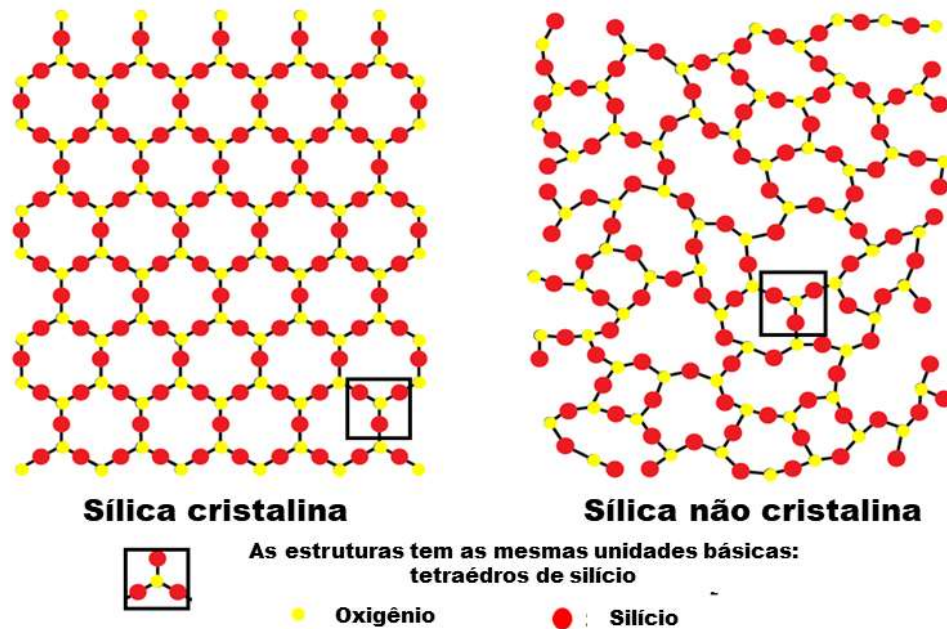
Um sólido é por definição um estado da matéria condensada, onde a estrutura atômica é termodinamicamente estável e as forças químicas são fortes o suficiente para manter essa estrutura coesa, enquanto um cristal é definido como um material sólido com arranjo atômico bem ordenado em uma rede periódica.^[3]

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

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

a ausência de periodicidade e simetria a longo alcance de uma rede tridimensional vítrea.^[7]

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

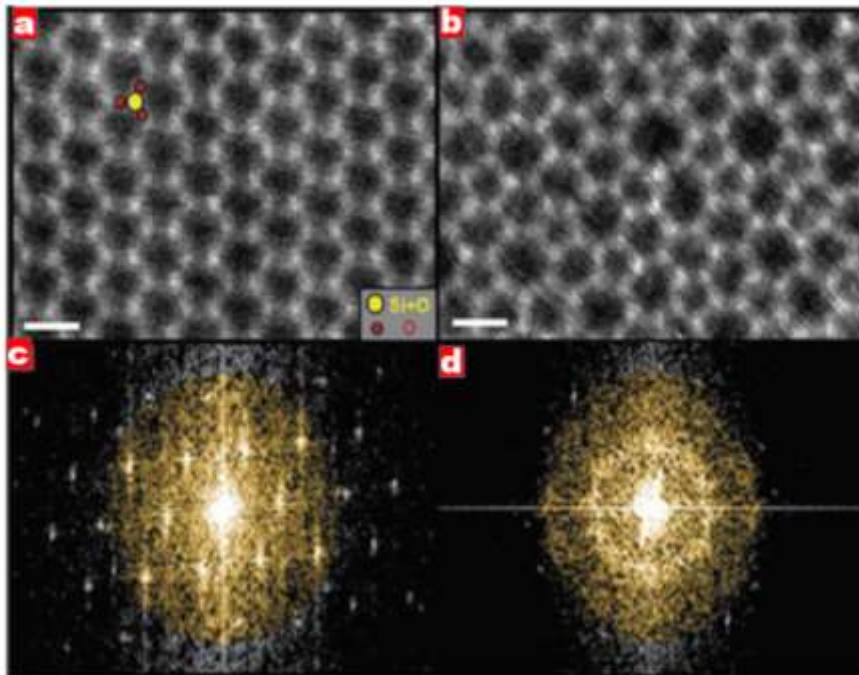


Fonte: Adaptada de Zachariasen.^[7]

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

Nas Figura 2 a) e b) pode-se observar como os tetraedros de SiO_4 se repetem ordenadamente no cristal, e que os mesmos tetraedros estão presentes na estrutura vítrea, mas agora de forma desordenada. A Figura 2 c) mostra os padrões de difração para a sílica cristalina, aqui o feixe incidente difrata mantendo a periodicidade do cristal, enquanto que para o vidro devido a desorganização da estrutura atômica o feixe incidente é difratado aleatoriamente produzindo anéis difusos (Figura 2 d)).

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



Fonte: Adaptada de Huang et al.^[8]

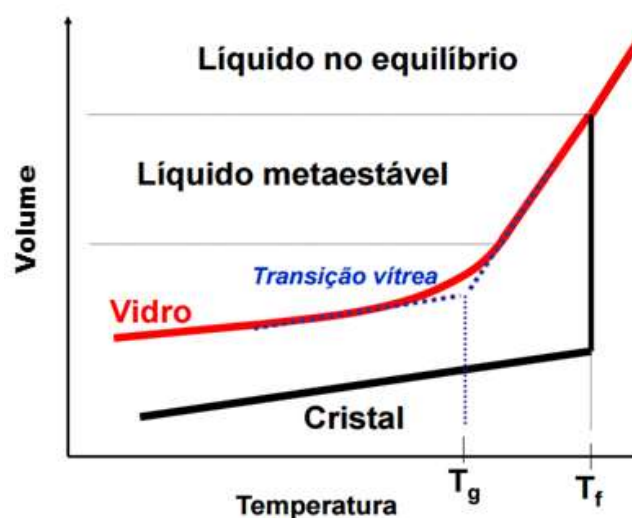
O trabalho de Gupta^[9] destaca que um sólido não cristalino pode ser um sólido amorfo ou um vidro. Do ponto de vista termodinâmico, um sólido não-cristalino é classificado como amorfo quando possui uma estrutura que difere do seu líquido original e não apresenta transição vítrea (T_g). Já os vidros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

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

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

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

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



Fonte: Adaptada de Debenedetti e Stillinger.^[11]

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. Vidros fosfato

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

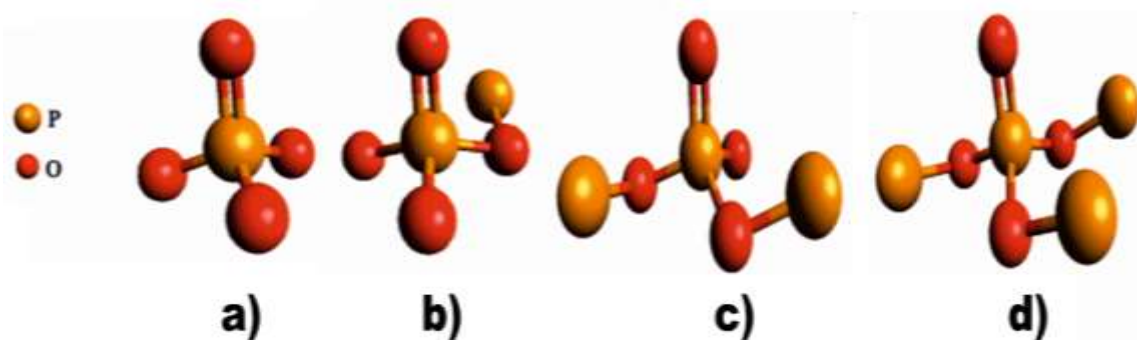
Sendo assim, constituem uma classe especial de vidros e possuem propriedades interessantes como alta transparência no UV-Vis, alto coeficiente de expansão térmica, baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e baixo ponto de fusão (T_f) quando comparados aos vidros silicatos.^[19,20]

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

As unidades básicas formadoras dos fosfatos são os tetraedros (PO_4). Diferentemente do tetraédro de silício (SiO_4), um tetraedro PO_4 é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo três vértices através de ligação covalente (ponte de oxigênio), formando uma estrutura tridimensional interconectada, a formação de apenas 3 ligações na rede se deve ao fato de existir uma ligação dupla ($\text{P}=\text{O}$) na estrutura.^[19,23–25]

Em termos de conectividade os tetraedros são classificados utilizando-se a terminologia Q^n .^[25] Onde o número de oxigênios ligados a átomos de fósforo por tetraedro é representado por n , e pode assumir valores de 0, 1, 2 e 3. Por exemplo, se dois oxigênios estão ligados a átomos de fósforo por meio de ligação simples é denominado Q^2 (Figura 4). Os oxigênios de um grupo PO_4 que não estão ligados a outro fósforo são definidos como oxigênios terminais (O_t), já os oxigênios com ligação do tipo P-O-P conectando os tetraedros PO_4 são chamados de oxigênios em ponte (O_b).

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



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

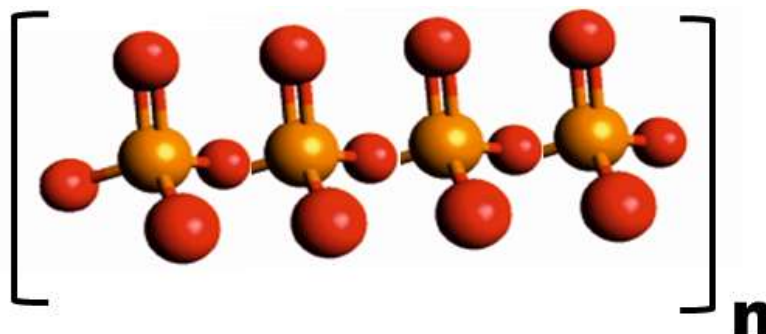
Os fosfatos são classificados em ortofosfatos (apenas íons PO_4^{3-}) e fosfatos condensados (subdivididos em metafosfatos, ultrafosfatos e polifosfatos lineares, de acordo com o tipo de cadeia).^[22]

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

unidades de fósforo que constituem a cadeia. Dentro do grupo dos oligofosfatos destaca-se o polifosfato de sódio (NaPO_3)_n (Figura 5).^[22,26]

O (NaPO_3)_n comercial chamado Sal de Graham é o polifosfato de cadeia longa mais conhecido, e é o único oligofosfato solúvel em água, sendo importante na preparação de vidros via solução.^[27,28]

Figura 5. Representação da cadeia polimérica do polifosfato de sódio (NaPO_3)_n.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

1.3. Coacervatos como precursores de vidros fosfatos

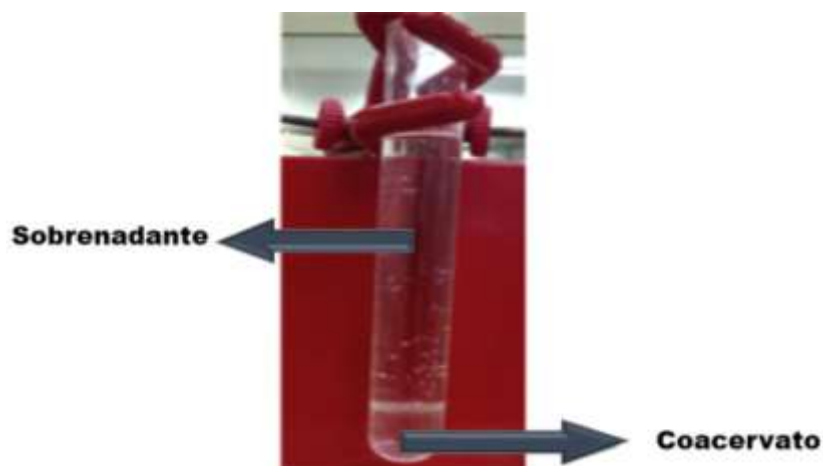
Vidros fosfatos podem ser obtidos utilizando-se como precursores os coacervatos, sendo este método extremamente interessante, pois, o precursor é obtido via rota úmida.^[22,28]

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

Os coacervatos simples são preparados por meio da adição lenta de um eletrólito (como íons divalentes Ca^{2+} e Zn^{2+} , por exemplo) e/ou adição de solventes orgânicos, devido à mudança da constante dielétrica e interações de solvatação específicas (como metanol ou etanol), em uma solução concentrada de (NaPO_3)_n sob agitação constante.^[28–30]

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

Figura 6. Imagem da obtenção do coacervato.



Fonte: Adapta de Faza et al.^[33]

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

Embora sendo possível utilizar diferentes sais como cloretos, iodetos, fluoretos, nitratos e sulfatos,^[29] Gomez e Vast^[30] demonstraram que é necessária uma quantidade muito maior de cátions monovalentes, quando comparado aos divalentes, para que ocorra a coacervação. E ainda, entre os cátions divalentes é necessário um menor volume de solução de CaCl_2 , para induzir a coacervação, desta forma esse sal é geralmente o mais utilizado.

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

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

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

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

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

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

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

1.4. Vidros contendo nanopartículas magnéticas

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

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

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

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

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

Vários trabalhos demonstraram a obtenção de vidros contendo nanopartículas de Fe₂O₃ ou Fe₃O₄ por meio de tratamento térmico.^[42–45,49,50]

Sharma et al.,^[49] prepararam vidros de composição 25SiO₂–50CaO–15P₂O₅–10Fe₂O₃–xZnO e por meio de tratamento térmico a 800 °C por 6 h obtiveram cristalitos nanométricos esféricos de fosfato de cálcio, hematita e magnetita dispersas na matriz vítrea, as partículas tiveram seu tamanho estimado em 50 nm usando imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 7 a)).

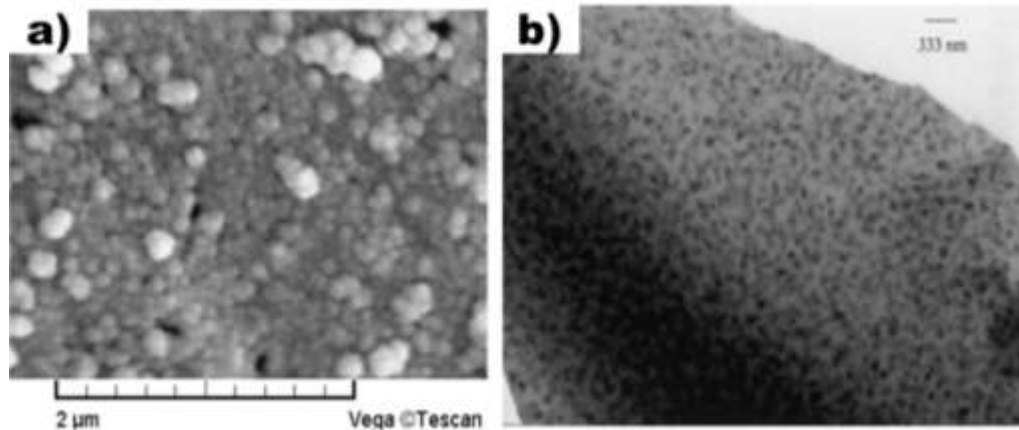
Enquanto Woltz e Russel^[50], prepararam vidros com composição 44.7B₂O₃–33.3CaO–17.1Fe₂O₃–4.9Na₂O e trataram térmicamente entre 520 °C e 600 °C para tempos de 5 e 12 h, eles observaram a formação de magnetita com tamanhos médios de cristalito na faixa de 10 a 20 nm, com ampla faixa de distribuição de tamanhos e não observaram crescimento substancial das partículas com aumento de tempo de tratamento (Figura 7 b)), não foram apresentadas medidas magnéticas neste trabalho.

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

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

Mas a principal desvantagem vem da limitação das nanopartículas que podem ser obtidas, sendo praticamente resumidas a nanopartículas metálicas como ouro, prata e cobre ou nanopartículas de óxidos metálicos como Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 e CoO .^[39,46–50]

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



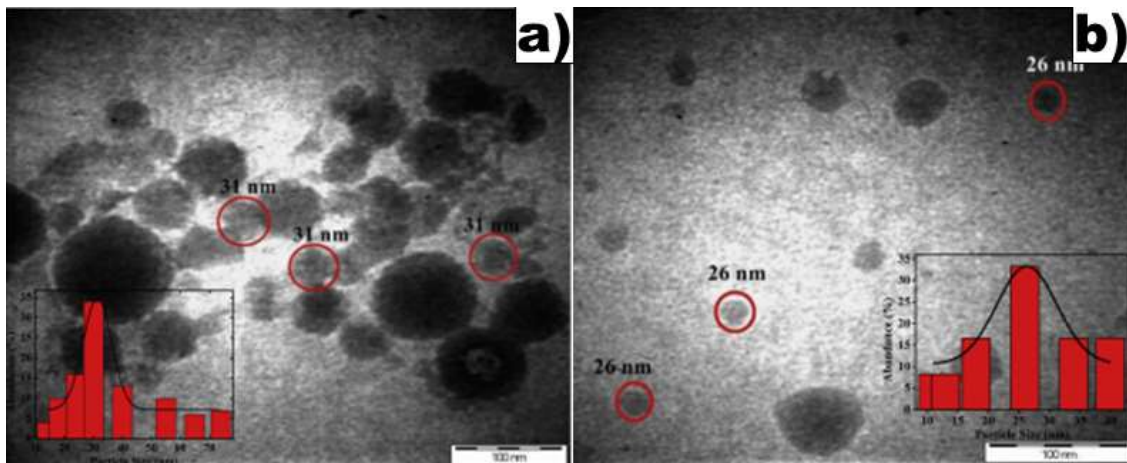
Fonte: a) Adapta de Sharma et al e b) Adapta de Woltz e Russel.^[49,50]

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

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

Anigrahawati et al.,^[54] prepararam vidros de $\text{P}_2\text{O}_5\text{--ZnO--Er}_2\text{O}_3$ com nanopartículas naturais de Fe_3O_4 , fundidos a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. As imagens de MET mostram que o tamanho médio das nanopartículas para as amostras contendo 1,5 e 2 % em mol de Fe_3O_4 foram 31 e 26 nm (Figura 8 a) e b)).

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



Fonte: Adapta de Anigrahawati et al.^[54]

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

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

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

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

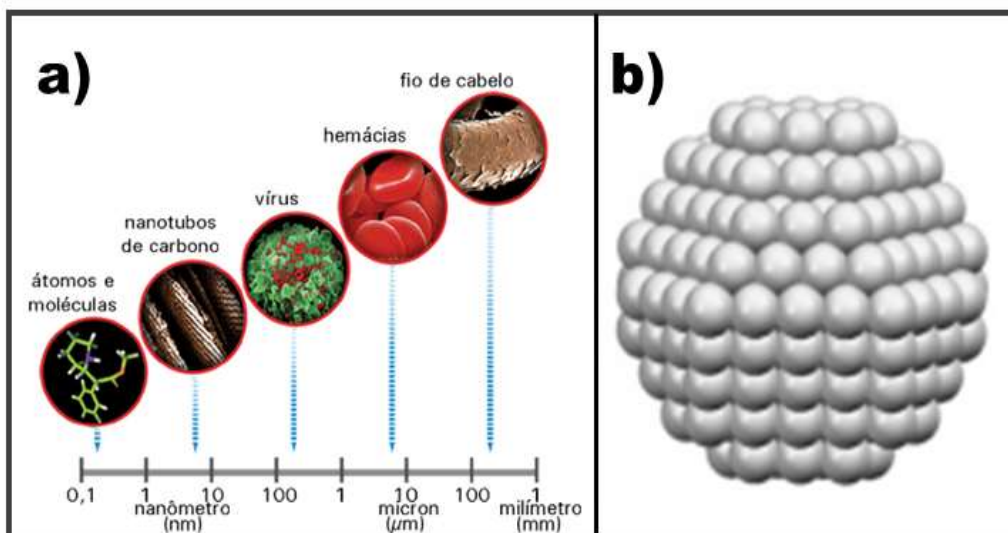
Deve-se ressaltar que vários aspectos fundamentais devem ser considerados e ainda não foram esclarecidos, dentre os quais podemos propor as seguintes questões: Qual tipo de nanopartícula deve ser incorporado aos vidros? Nanopartículas de óxidos, nanopartículas metálicas ou nanopartículas a partir de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

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

1.5. Nanopartículas

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

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






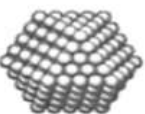
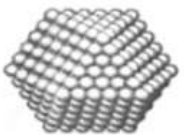
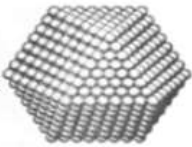
Fonte: Adapta de Qian et al.^[60]

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

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

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

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

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

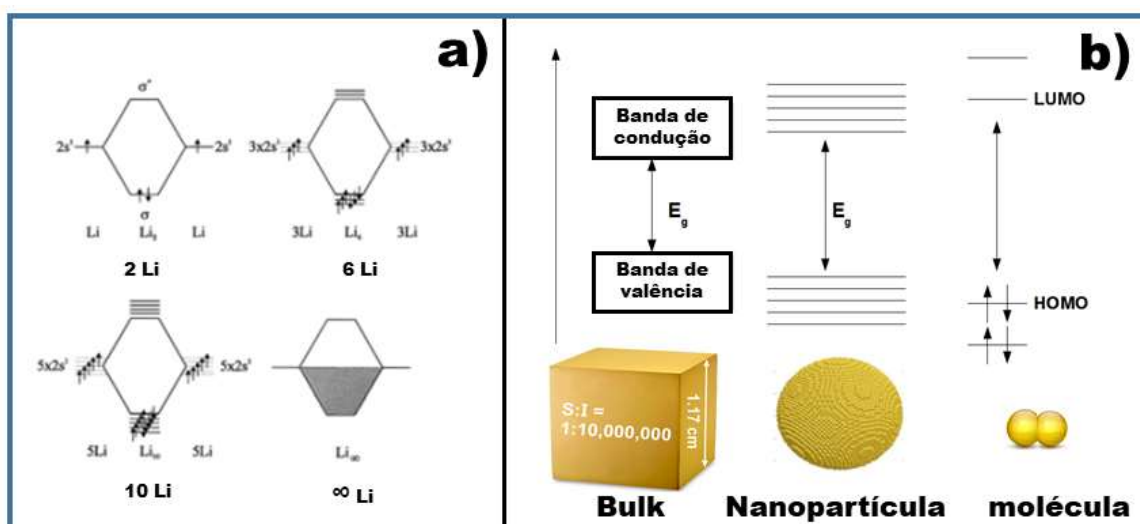
Fonte: Adapta de Klabunde.^[57]

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

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

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

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



Fonte: Adapta de Klabunde.^[57]

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

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

1.6. Magnetismo e nanomagnetismo

1.6.1. Conceitos gerais de magnetismo

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

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

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

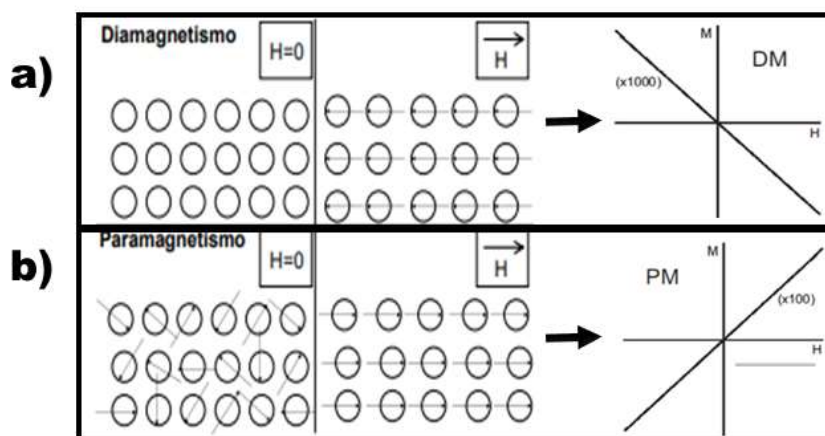
A aplicação de um campo magnético (H) ao material permite alinhar esses momentos magnéticos ao longo do campo e a medida da resposta magnética é dada por sua suscetibilidade magnética. A suscetibilidade magnética por volume (χ) é adimensional e é dada pela Equação 1:

$$\chi = M/H \text{ . (Equação 1)}$$

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

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

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



Fonte: Adapta de Plouffe et al.^[68]

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

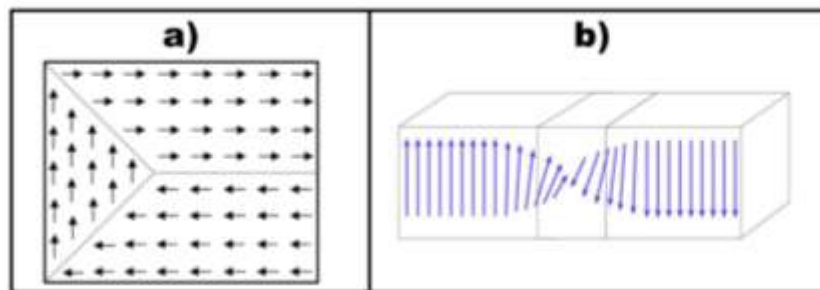
A segunda classe de materiais apresenta interações de troca entre seus momentos magnéticos, surgindo assim uma ordem espontânea sem campo

magnético externo, e podem ser classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos.^[66,67]

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

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

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



Fonte: Adapta de Culity.^[66]

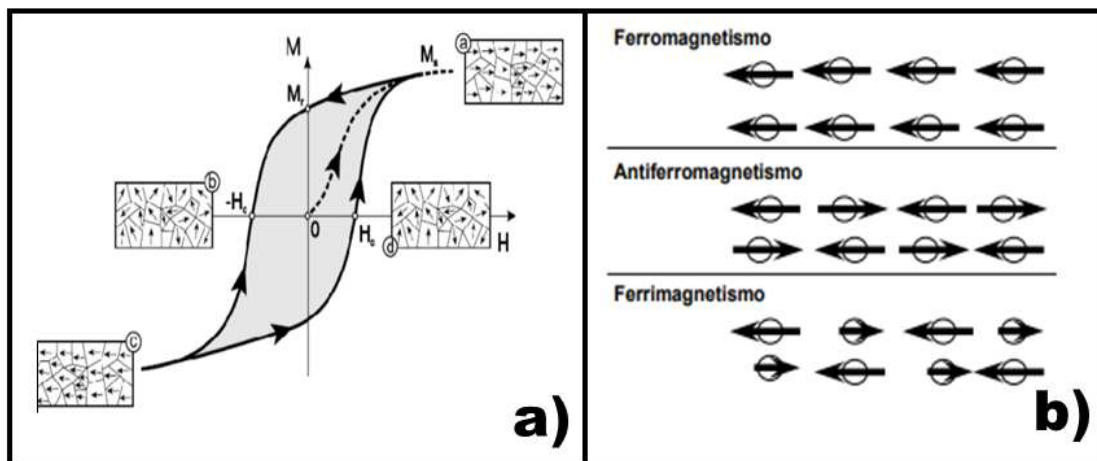
A existência de paredes móveis confere ao sistema uma possibilidade de mudança de tamanho e forma de uma região de domínio magnético em detrimento de outra região, em função do campo magnético aplicado. Os domínios magnéticos com momentos magnéticos alinhados paralelamente ao campo magnético externo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

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

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

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

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



Fonte: Adapta de Morjan e Prasalovich.^[69]

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

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

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

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

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

1.6.2. Nanomagnetismo

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

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

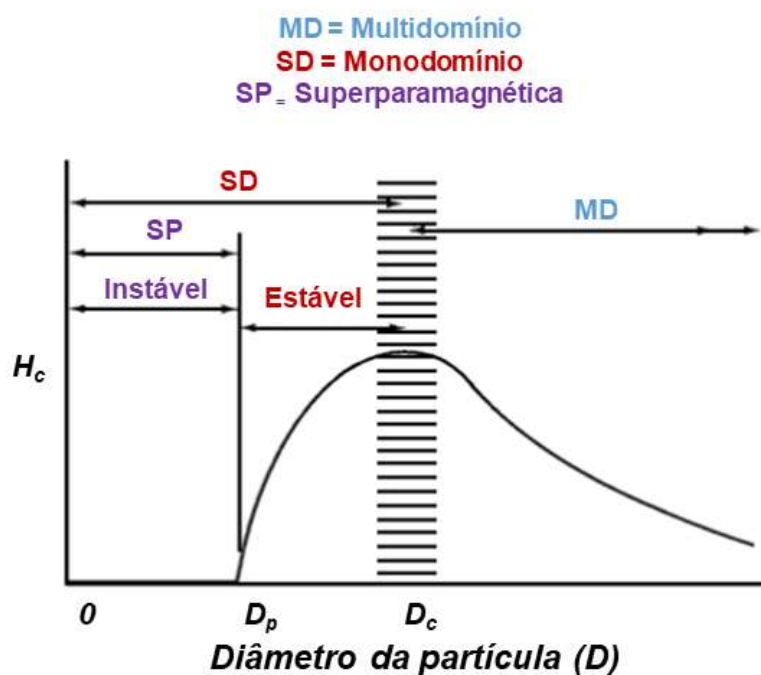
Dessa forma, a melhor configuração torna-se a de um único domínio (single domain- SD) e o limite de monodomínio corresponderá ao valor de diâmetro crítico (D_c), tipicamente de dezenas de nanômetros e dependente do tipo de material.

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

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

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

Figura 15. Variação da coercividade intrínseca com o diâmetro.



Fonte: Adapta de Cullity.^[66]

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

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

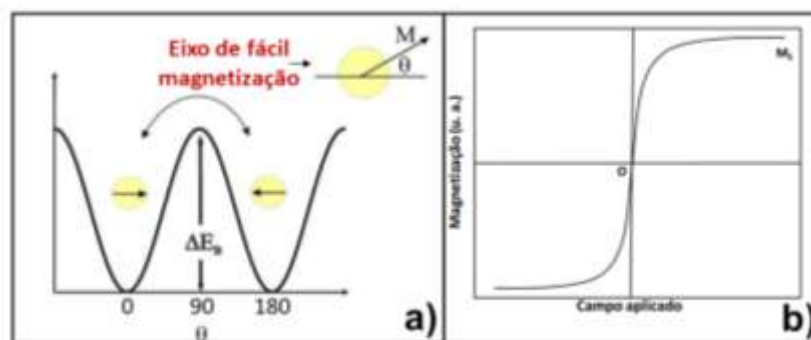
$$E(\theta) = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (\text{Equação 2})$$

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

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

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

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



Fonte: Adapta de Bedanta e Kleemann^[70] e Frey et al.^[71]

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

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

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

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

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

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

1.7. Ferritas e ligas nanomagnéticas

Dentre as inúmeras possibilidades de composições de nanopartículas magnéticas que vem sendo extensivamente estudadas e reportadas na literatura, destaca-se a seguir duas classes com potenciais para aplicação magneto-óptica que foram escolhidas para serem utilizadas nesse trabalho: **as ferritas** (de cádmio (CdFe_2O_4) e de ferro ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)) e as **ligas metálicas** (desta classe foi utilizada a liga de cobalto-platina (CoPt)).

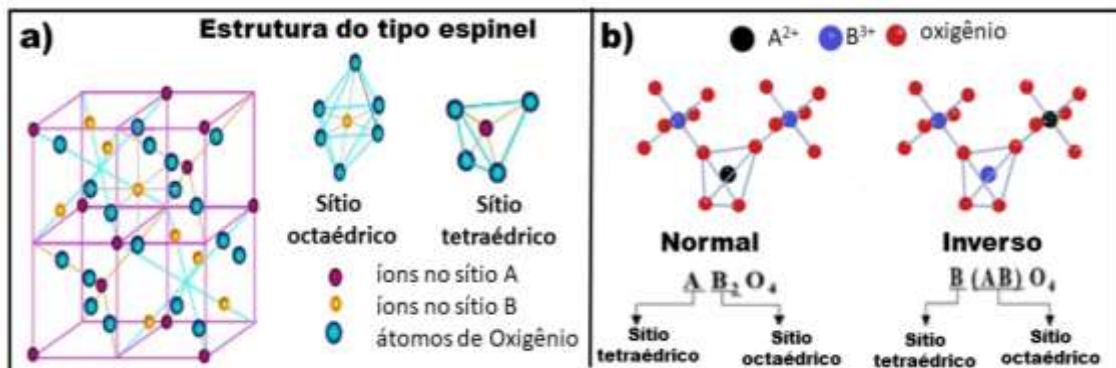
1.7.1. Ferritas do tipo espinel

Uma classe de materiais ferrimagnéticos de grande aplicação tecnológica é a das ferritas cúbicas, que são óxidos mistos e apresentam uma estrutura cristalina semelhante ao espinel natural MgAl_2O_4 .^[72] A estrutura espinel tem fórmula química genérica AB_2O_4 (onde, A e B representam os cátions metálicos) ou ainda $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, onde M é um íon metálico divalente que pode ser Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} entre outros.^[72-74]

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

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

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



Fonte: Adapta de Kumbhar et al e Jeong et al.^[75,76]

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

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

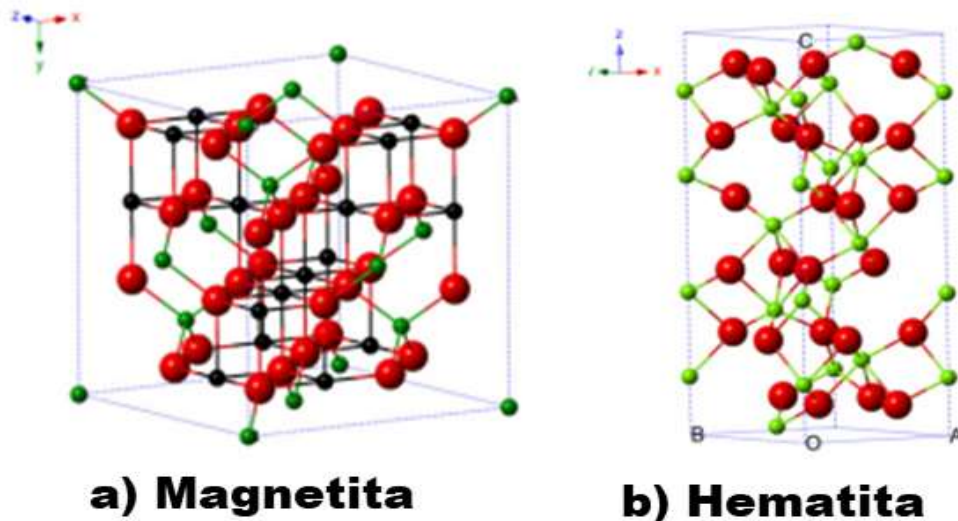
Em tamanho nanométrico a $CdFe_2O_4$ apresenta uma estrutura espinel mista, que é a forma intermediária entre a normal e a inversa.^[74]

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

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

A Fe_3O_4 possui estrutura do tipo $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_B(\text{O}^{2-})$ (Figura 18 a)), enquanto a maghemita é a fase oxidada da magnetita e se diferencia desta por possuir todos ou a maioria dos íons metálicos no estado trivalente (Fe^{3+}), induzindo vacâncias na estrutura. Devido grande semelhança na estrutura desses dois óxidos de ferro, é difícil distinguir entre uma fase e outra. Ambos os materiais apresentam acoplamento ferrimagnético e magnetizações de saturação entre 92–100 emu/g para a magnetita e entre 60–80 emu/g para a maghemita.^[80]

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



Fonte: Adapta de Wu.^[80]

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

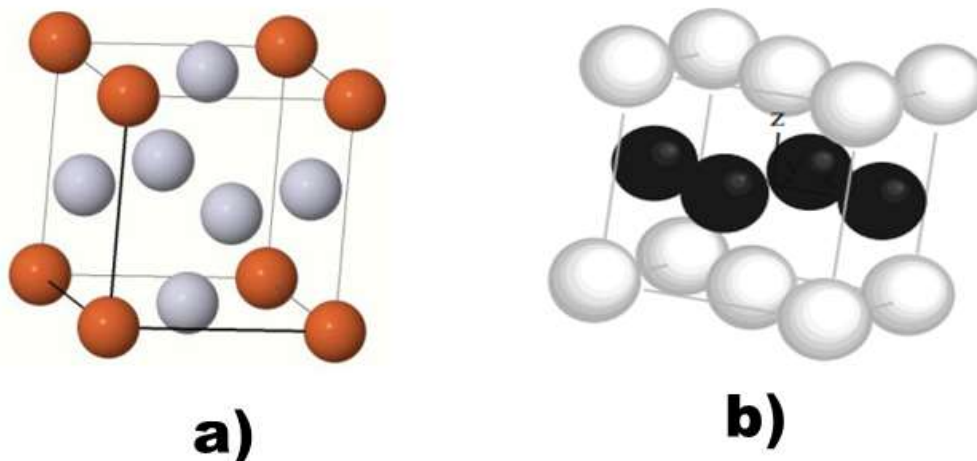
1.7.2. Nanopartículas de CoPt

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

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

As ligas de CoPt podem ser obtidas com composições Co_3Pt , CoPt_3 e CoPt . Sendo que as ligas Co_3Pt e CoPt_3 apresentam estrutura cúbica de face centrada (cfc), chamadas de $L1_2$ (Figura 19 a)), e a liga $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ possuem estrutura tetragonal de face centrada (tfc), chamada de $L1_0$ (Figura 19 b)).^[87]

Figura 19. Representação esquemática das estruturas cristalinas das ligas a) Co_3Pt e CoPt_3 com estrutura $L1_2$ (cfc) e b) CoPt com estrutura $L1_0$ (tfc).



Fonte: Adapta de Lima.^[88]

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

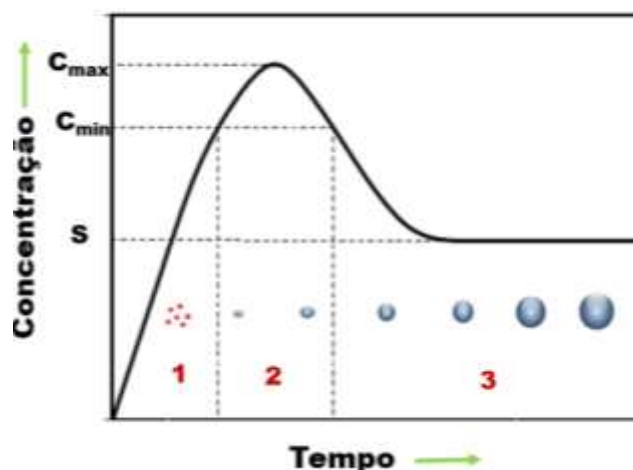
Métodos gerais de preparação de nanopartículas de CoPt $L1_0$, envolvem a formação inicial de nanopartículas de CoPt de estrutura cfc, e posterior tratamento térmico, geralmente acima de $580\text{ }^\circ\text{C}$, para ordenamento dos átomos e formação da estrutura tfc.^[83,84,89]

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

A teoria de LaMer foi a primeira a considerar os mecanismos de nucleação e crescimento na obtenção de suspensões coloidais de enxofre.^[90] Apesar deste modelo não se aplicar diretamente a todos os sistemas coloidais ele é adequado para explicar a formação de nanopartículas de Fe_3O_4 obtidas por decomposição térmica,^[81] e, a idéia central de separação entre nucleação e crescimento proposta pelo modelo, serve de base para a elaboração de metodologias para obtenção de nanopartículas em diferentes tipos de sínteses.

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

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



Fonte: Adaptada de LaMer e Dinegar.^[90]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A coprecipitação é um método muito utilizado para a síntese de óxidos de ferro, como por exemplo Fe_3O_4 , CdFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , a partir da solução aquosa dos respectivos sais precursores e da adição de uma base (geralmente NaOH ou NH_4OH) sob uma atmosfera inerte a temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas.^[100–102]

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

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

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

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

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

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

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

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

Outro tipo de síntese que é bastante explorada é a redução de sais metálicos em solventes de alto ponto de ebulição utilizando redutores como borohidreto de sódio (NaBH₄), superhidreto de lítio (LiEt₃BH), álcoois entre outros para sintetizar nanopartículas metálicas e ligas metálicas, principalmente dos metais do grupo da platina.^[112–114] As ligas metálicas obtidas por este método são altamente cristalinas e são formadas facilmente devido à redução simultânea e rápida de ambos os metais precursores, outra vantagem é que este método evita a formação de nanopartículas

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

1.9. Nanopartículas recobertas com sílica

Para que as nanopartículas magnéticas possam ser utilizadas em diferentes aplicações é importante que a composição e as propriedades das nanopartículas sejam preservadas, desta forma é essencial desenvolver métodos para melhorar a estabilidade química das partículas.^[115,116] Uma abordagem interessante é utilizar uma camada protetora isolante que dificulte a difusão do O₂ até a superfície da partícula evitando a sua oxidação.^[116–118]

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

Uma das estratégias que vem sendo usada é sintetizar as nanopartículas em matrizes inorgânicas utilizando uma síntese via sol-gel, Wang et al. sintetizaram nanopartículas de CoPt com diferentes concentrações de SiO₂ por este método afim de controlar o tamanho do grão e reduzir interações interpartículas.^[83] Enquanto Carvalho et al., sintetizaram nanopartículas de CoFe₂O₄ com diferentes concentrações em uma matriz amorfa de SiO₂, com a finalidade de avaliar a coercividade desses materiais.^[119]

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

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

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

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

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

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

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

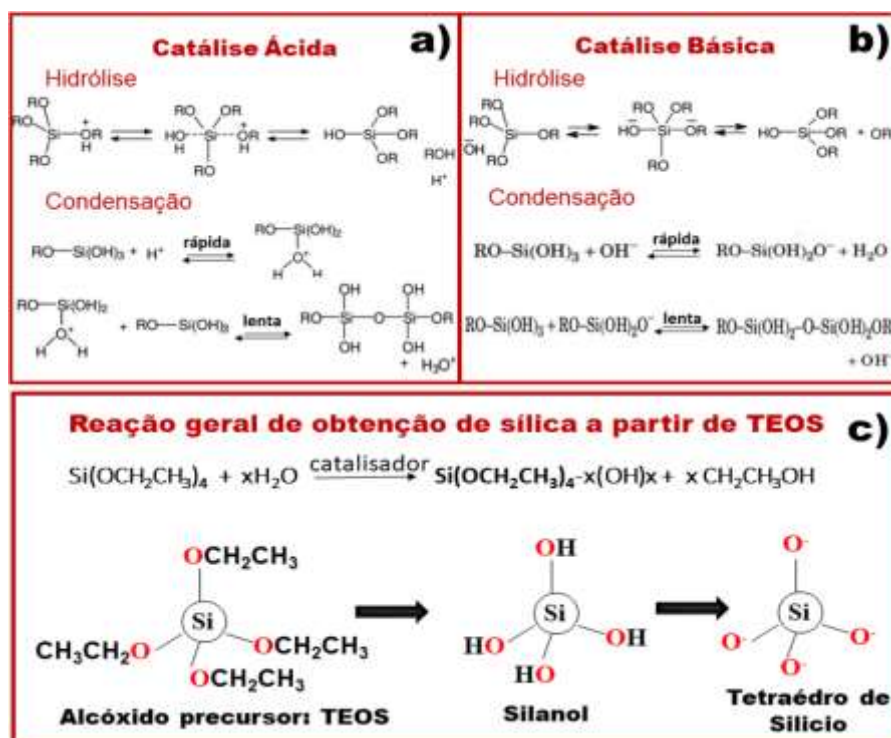
O tamanho e a morfologia das partículas irão depender do controle de fatores como: temperatura, razão molar entre os reagentes e o tipo de precursor alcóxido que será utilizado.^[137,139–141]

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

Em um primeiro passo na formação das nanopartículas de sílica, o TEOS é hidrolisado em grupos silanóis (Si-OH) pela água devido à catálise da amônia, produzindo etanol (CH₃CH₂OH). Uma vez hidrolisado o passo de condensação ocorre entre dois silanóis liberando H₂O ou entre o grupo silanol e TEOS liberando CH₃CH₂OH, formando uma ponte silano (Si-O-Si). Essas pontes siloxano são as

unidades básicas do polímero inorgânico formando as arquiteturas moleculares, onde o bloco base é um tetraedro SiO_4^{4-} .^[137,140,141]

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



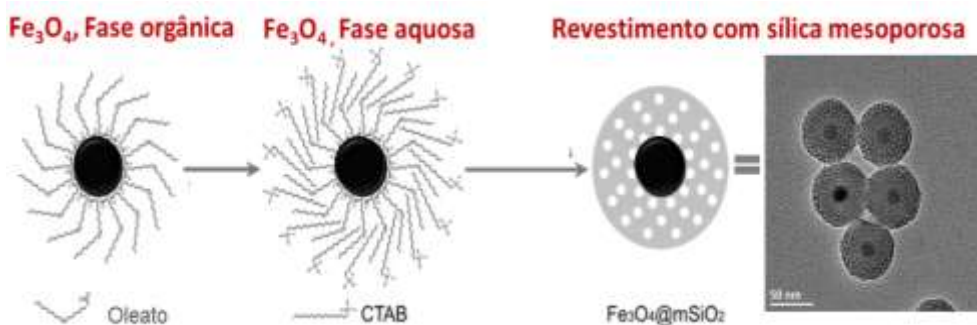
Fonte: Adaptada de Buckley e Greenblatt.^[140]

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

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

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

Figura 22. Esquema de obtenção de nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com sílica mesoporosa utilizando CTAB.

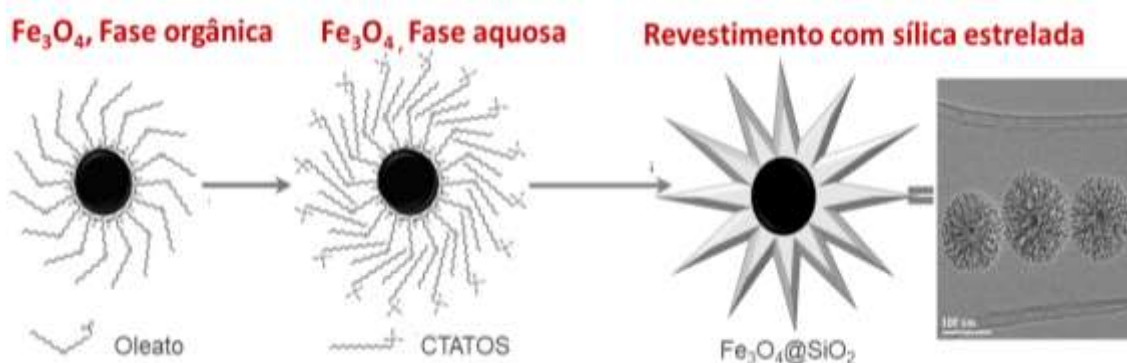


Fonte: Adaptada de Ye et al.^[146]

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

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

Figura 23. Esquema de obtenção de nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com sílica estrelada utilizando CTATOS.

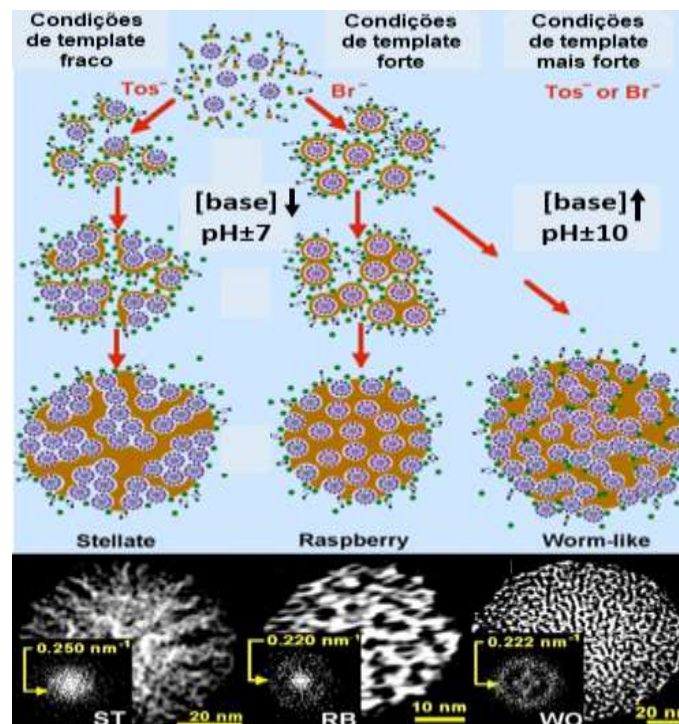


Fonte: Adaptada de Ye et al.^[146]

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

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

Figura 24. Mecanismo da síntese utilizando CTATOS e CTAB.



Fonte: Adaptada de Zhang et al. [149]

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

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

2. OBJETIVOS

Motivada pela possibilidade de mostrar que é possível transferir as propriedades magnéticas das nanopartículas aos vidros e obter materiais com potencial aplicação magneto-óptica, o objetivo do trabalho foi a preparação de vidros fosfatos por fusão seguido de choque térmico, primeiramente, incorporando nanopartículas protegidas por camada de SiO_2 de diferentes composições ao coacervato precursor. A ideia central foi tirar vantagem das técnicas atuais de síntese e recobrimento e preparar vidros em que as estruturas, formatos, tamanhos e propriedades das nanopartículas adicionadas fossem mantidas.

Especificamente os objetivos foram:

- i) A síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de CdFe_2O_4 e posterior recobrimento com uma camada de sílica.
- ii) Preparação de vidros fosfatos, por meio da incorporação de nanopartículas de $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ao gel coacervato e posterior fusão da mistura a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Preparar amostras em diferentes concentrações, a fim de observar o limite suportado pela matriz. Estudar as propriedades térmicas, estruturais, espectroscópicas, morfológicas, ópticas e magnéticas dos vidros obtidos.
- iii) Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de CoPt seguido de recobrimento com uma camada de sílica e realização de tratamentos térmicos à diferentes temperaturas, a fim de se utilizar a amostra com as melhores propriedades magnéticas para incorporação nos vidros fosfatos.
- iv) A preparação inédita de vidros fosfatos contendo nanopartículas de uma liga bimetálica de CoPt recoberta com sílica. Estudar e caracterizar esses novos materiais vítreos obtidos.
- v) A síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ de 20 nm , pelo método de decomposição térmica, e seu recobrimento de maneira monodispersa com uma casca de SiO_2 com formato estrelado de diferentes tamanhos.

- vi) Preparação e caracterização de vidros fosfatos em diferentes tempos de fusão contendo as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, a fim de observar o comportamento das nanopartículas adicionadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedimento experimental

3.1.1. Síntese das nanopartículas de ferrita de cádmio (CdFe_2O_4)

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação a partir da solução aquosa dos sais precursores.^[152] Utilizou-se um sistema contendo um balão de fundo redondo com três bocas, conectado a um sistema de refluxo e um sistema de aquecimento e agitação. Inicialmente, foram adicionados 62,5 mL de uma solução 0,005 mol/L de nitrato de cádmio tetrahidratado (Sigma– Aldrich 99%), 62,5 mL de uma solução 0,01 mol/L de nitrato de ferro e 12,5 μL de ácido nítrico (P. A. Sigma Aldrich 65 %). Sob agitação, adicionou-se lentamente 125 mL de uma solução 1 mol/L de hidróxido de sódio (P.A. Synth).

Em seguida, o sistema foi mantido sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento controlada de 10 °C por minuto até 100 °C, temperatura na qual foi mantido por 2 h para completar a reação de formação do precipitado de CdFe_2O_4 em escala nanométrica com propriedades magnéticas. A Figura 25 apresenta uma foto do aparato experimental utilizado.

Figura 25. Aparato experimental utilizado na obtenção de nanopartículas de CdFe_2O_4 .



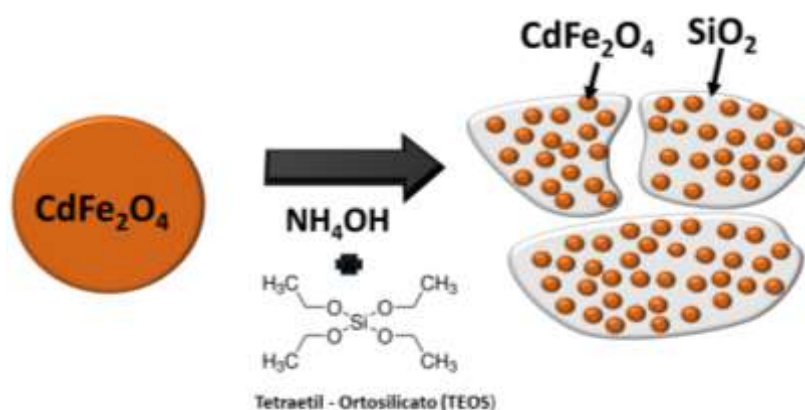
Fonte: Foto tirada pela autora, 2018.

3.1.2. Síntese das nanopartículas de $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (CdFSiNPs)

As nanopartículas sintetizadas foram lavadas com etanol e separadas por centrifugação, 4 vezes, em seguida foram dispersas com auxílio de ultrassom em etanol absoluto. Posteriormente, foi adicionado 3,6 mL de tetraetil-ortossilicato (TEOS) (Sigma-Aldrich) à dispersão das nanopartículas e 1,3 mL de solução de hidróxido de amônio 25 % (P.A Synth).

O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 24 h em atmosfera inerte. Após esta etapa o sólido formado foi lavado com água e etanol e isolado por centrifugação. A amostra foi seca em um dessecador a vácuo. Dessa maneira foram obtidas as nanopartículas magnéticas revestidas com uma camada de sílica (CdFSiNPs), ilustrado na Figura 26.

Figura 26. Representação das nanopartículas de CdFe_2O_4 durante a etapa de adição da camada de sílica.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Em seguida foi feito um tratamento térmico a 600°C por 5 h, com a finalidade de eliminar qualquer resíduo orgânico bem como consolidar a camada de sílica e aumentar a cristalinidade das nanopartículas.

O procedimento foi repetido para obtenção de nanopartículas de sílica, sem o núcleo de ferrita de cádmio.

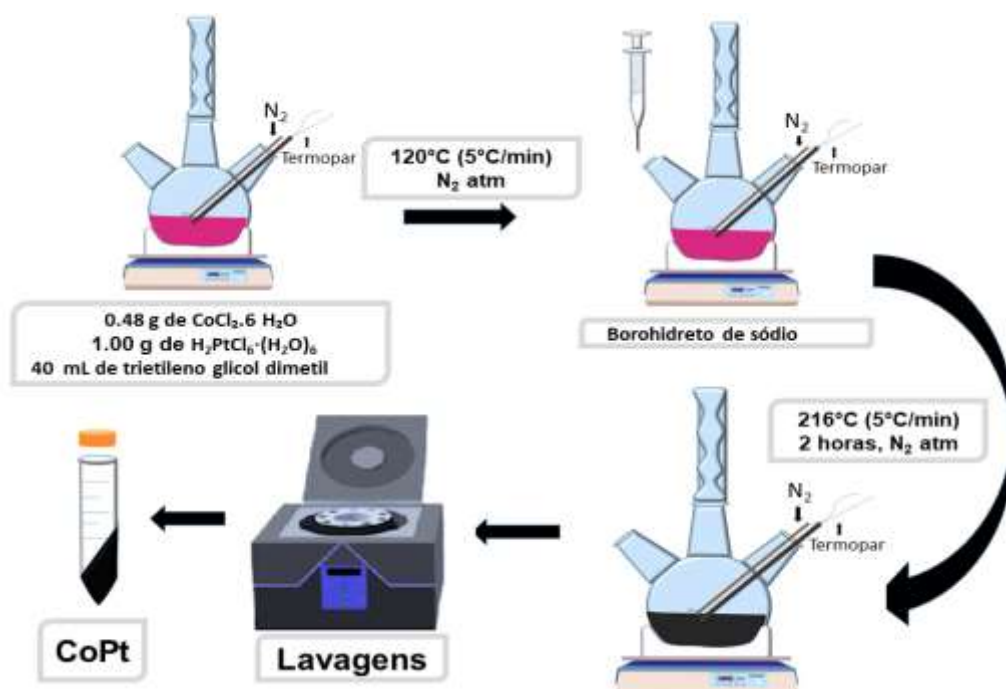
3.1.3. Nanopartículas Magnéticas de CoPt

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método da redução de precursores metálicos em solvente orgânico em alta temperatura.^[120] Inicialmente, foram

adicionados a um balão de fundo redondo de três bocas 0,48 g de cloreto de cobalto II hexahidratado (2,00 mmol de Co^{2+}) (Sigma–Aldrich 99%), 1,00 g de ácido hexacloroplatinico hexahidratado (2,00 mmol de Pt^{4+}) (Cennabras) e 40 mL do solvente trietileno glicol dimetil éter (Sigma-Aldrich). O balão foi conectado a um sistema de refluxo e mantido sob aquecimento em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento controlada de 5 °C / min até 120 °C, sob constante agitação.

O agente redutor borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich 98%) foi então adicionado, e o sistema aquecido até 216 °C, mantendo-se a taxa de aquecimento inicial de 5 °C por minuto. A reação foi mantida a 216 °C por 3 horas para completar a reação de formação do precipitado metálico em escala nanométrica com propriedades magnéticas. Os sólidos resultantes de coloração preta foram lavados com etanol e separados por centrifugação 4 vezes. Uma alíquota foi separada para caracterização. A Figura 27 ilustra o aparato experimental utilizado.

Figura 27. Esquema da obtenção de nanopartículas de CoPt.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

3.1.4. Nanopartículas Magnéticas de CoPt-SiO_2 (CoPtSiNPS)

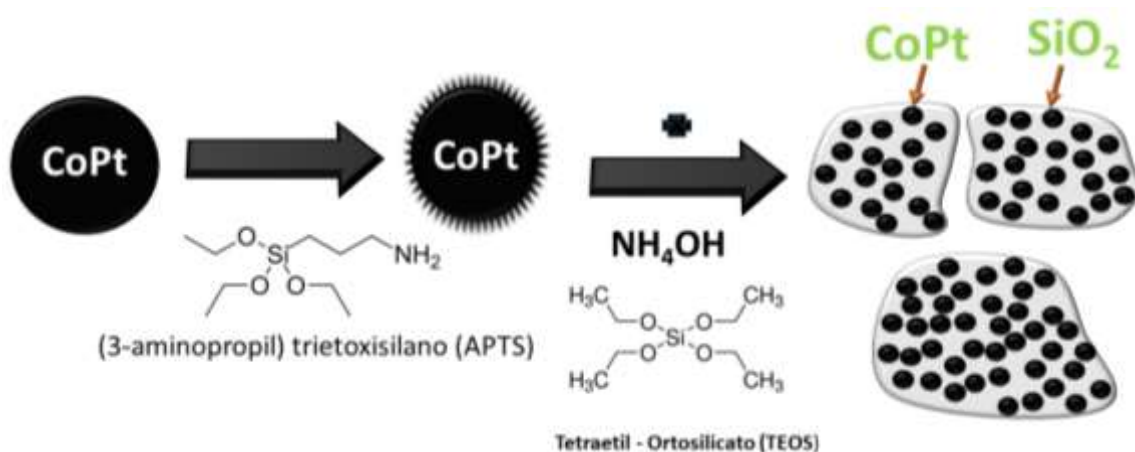
As nanopartículas metálicas sintetizadas e lavadas foram dispersas com auxílio de ultrassom em etanol absoluto. Posteriormente, foi adicionado 0,191 mL de 3-

aminopropiltriétoxissilano (APS) (Sigma-Aldrich 98%) sob agitação em ultrassom por 30 min, em seguida foi adicionado 3,6 mL de TEOS (Sigma-Aldrich) à dispersão das nanopartículas metálicas revestidas com APS, e 1,3 mL de solução de hidróxido de amônio 25%. O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 24 h em atmosfera inerte.

Após esta etapa o sólido formado foi lavado com água e etanol e isolado por centrifugação, o processo de lavagem foi repetido 6 vezes. A amostra foi seca em um dessecador sob vácuo. Dessa maneira foram obtidas as nanopartículas magnéticas (caroço) revestidas com uma camada de sílica (casca), a etapa de recobrimento é ilustrada na Figura 28.

A síntese das nanopartículas de CoPt e o recobrimento das mesmas foram realizadas 8 vezes. As nanopartículas obtidas nas 8 sínteses foram misturadas e acondicionadas em 8 frascos diferentes e receberam tratamentos térmicos nas seguintes temperaturas: 25 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1100 °C.

Figura 28. Representação das nanopartículas de CoPt durante a etapa de adição da camada de sílica.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

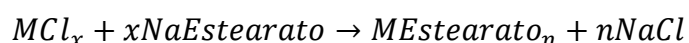
3.1.5. Síntese das Nanopartículas Magnéticas de óxido de ferro ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)

Nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de decomposição térmica, a síntese a seguir é bem estudada pelo grupo do professor Benoit Pichon (ICPMS-Strasbourg), no qual desenvolvi esta parte do trabalho.^[81,108]

Durante o aperfeiçoamento da síntese o grupo de pesquisa percebeu que o precursor comercial estearato de ferro III tinha baixa pureza e alterava significativamente a reprodutibilidade da síntese, eles resolveram então desenvolver uma síntese própria, a qual foi utilizada neste trabalho e é descrita abaixo.^[153]

3.1.5.1. Síntese do estearato de ferro III

O estearato de ferro III foi sintetizado por coprecipitação em água, a reação geral de formação de estearatos é:



Em um balão de fundo redondo de 1 L, 9,8 g de estearato de sódio (32 mmol) (Tokio Chemical Industry 97 %) foram dissolvidos em 320 mL de água deionizada. O Balão foi aquecido até 100 °C em um banho de óleo e agitado lentamente. Após 30 min, 2,98 g de FeCl₃.6H₂O (11 mmol) (Sigma Aldrich) dissolvidos em 160 mL de água foram adicionados ao frasco. A temperatura foi mantida a 100 °C durante 15 min após a adição de cloreto de ferro (III).

Nesta etapa, um precipitado é formado. O precipitado foi separado por centrifugação (14000 rpm por 5 min) e lavado por filtração a vácuo. O pó foi seco em estufa a 65 ° C, durante 12 h.

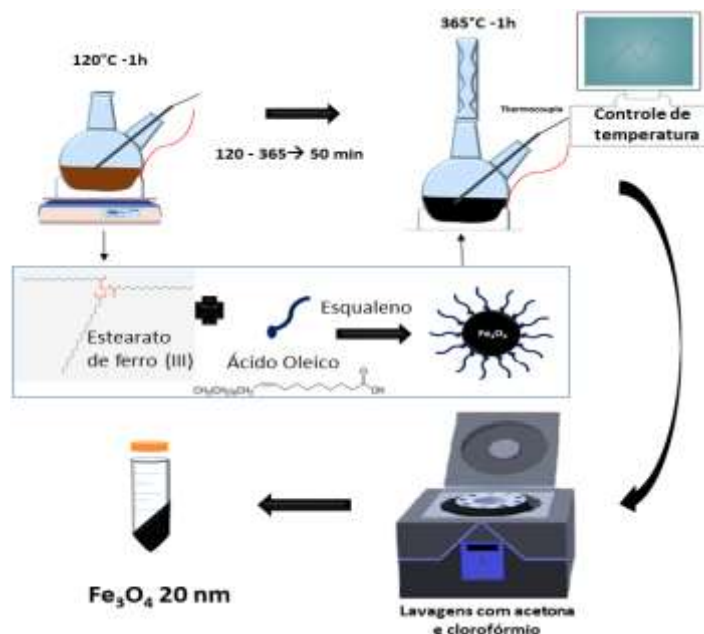
3.1.5.2. Síntese das nanopartículas de óxido de ferro Fe_{3-x}O₄

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 100 mL, 1,85 g de estearato de ferro III (2,04 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de esqualano (Sigma Aldrich 96 %, T_f: 470 °C), em seguida 1,89 g de ácido oleico (6,69 mmol) (Alfa-Aesar 99 %) foram adicionados a mistura.

O balão de fundo redondo foi aquecido até 130 °C durante 60 min sob agitação para homogeneização e eliminação de traços de água. Após 60 min a agitação foi interrompida. O magneto de agitação foi removido e o balão foi acoplado a um sistema de refluxo (Figura 29). A solução foi aquecida lentamente até 370 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C / min, essa temperatura foi mantida durante 120 min. Para

monitorar a temperatura um termopar foi imerso dentro da solução e outro posicionado entre a manta de aquecimento e o balão, ambos foram conectados a um computador.

Figura 29. Esquema de obtenção das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Quando a mistura atingiu 100°C , após 120 min de reação, foi separada em 6 tubos. Uma mistura de solventes com diferentes polaridades foi usada para separar as nanopartículas das moléculas livres, por meio de centrifugação. O solvente clorofórmio foi utilizado, pois tem uma boa afinidade com as nanopartículas recobertas com ácido oleico, em contraste a acetona foi utilizada para favorecer a precipitação das nanopartículas. A mistura de clorofórmio (1/5) e acetona (4/5) foi adicionada aos tubos, os quais foram agitados e em seguida centrifugados a 14000 rpm por 5 min, o processo foi repetido por 12 vezes.

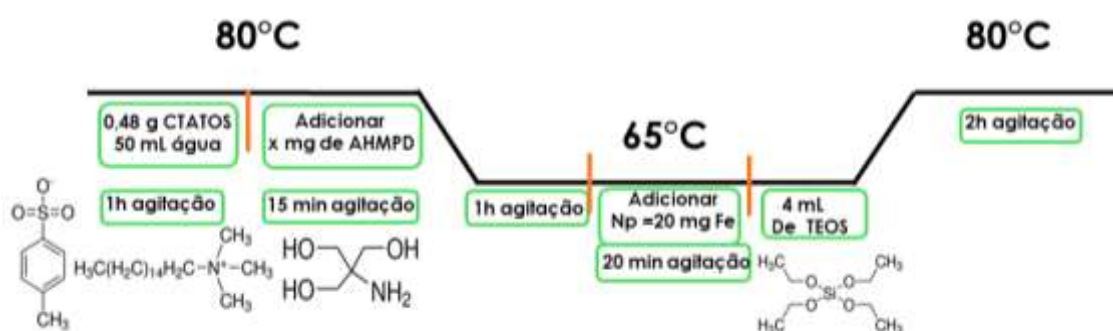
3.1.6. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@SiO_2$ formato estrelado (nomeadas de $\text{FeO}@SiNPs$).

Em um erlenmeyer de 100 mL foram adicionados 0,48 g de p-toluenossulfonato de cetiltrimetilamônio (CTATOS) (Sigma Aldrich) em 50 mL de água destilada, a solução foi agitada a 80°C por 60 min para total dissolução do CTATOS. Em seguida foram adicionadas x mg ($x = 55, 110$ e 220) de 2-Amino-2- (hidroximetil)-1,3-

propanodiol (AHMPD) (Sigma Aldrich 99,9%), a mistura foi mantida em agitação por 15 min.⁴

Na sequência a temperatura foi mantida a 65 °C por 60 min, e uma alíquota de nanopartículas dispersas em clorofórmio (entre 5 e 10 mL) totalizando 20 mg de Fe³⁺ (quantificados por meio de Relaxometria), foi adicionada gota a gota utilizando-se uma pipeta de Pasteur, ao fim da adição esperou-se 20 min para total evaporação do clorofórmio. Em seguida foram adicionados 4 mL de TEOS (Alfa Aesar) e após 20 min de agitação a temperatura foi ajustada para 80 °C. A mistura foi mantida sob agitação por 120 min. A sequência experimental está representada na Figura 30.

Figura 30. Etapas do recobrimento das nanopartículas de Fe₃O₄ com casca de sílica e estruturas químicas dos reagentes utilizados.

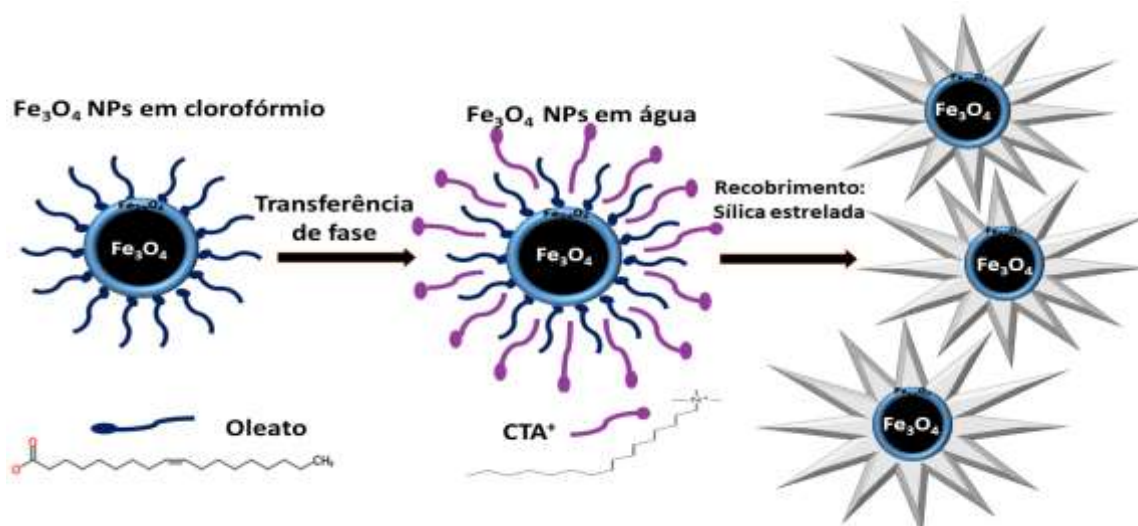


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Após a mistura atingir 45 °C, esta foi adicionada em 4 tubos os quais foram completados até 40 mL com água destilada e centrifugados a 12000 rpm por 12 min. O líquido foi então descartado e o sólido obtido foram as nanopartículas de Fe_{3-x}O₄ recobertas monodispersamente com uma casca de sílica, a Figura 31 ilustra a obtenção das FeO@SiNPs. Foram adicionados na sequência 20 mL de água destilada e 20 mL de etanol ao sólido remanescente, as nanopartículas foram redispersas por meio de ultrassom e centrifugados a 10000 rpm por 10 min. O procedimento de lavagem foi realizado 3 vezes.

Em seguida foi realizada a extração do surfactante remanescente dos poros da casca de sílica adicionando-se 40 mL de NH₄NO₃ em etanol (20 mg / mL) a mistura foi mantida a 60 °C por 60 min, em seguida foi centrifugada e o sobrenadante descartado, foram adicionados 20 mL de água destilada e o Potencial Zeta foi medido. As 3 lavagens seguidas de extração do surfactante foram realizadas até que o Potencial Zeta medisse, aproximadamente, -30 mV.

Figura 31. Representação da obtenção das FeO@SiNPs (O círculo azul em volta das nanopartículas representa a oxidação da superfície ($Fe_{3-x}O_4$)).



Fonte: Elaborada pela autora (2018)

O procedimento da síntese foi repetido para obtenção de nanopartículas de sílica sem o núcleo de $Fe_{3-x}O_4$.

3.1.7. Síntese das nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4@SiO_2$ no formato raspberry.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 0,50 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Sigma Aldrich) em 50 mL de água destilada, a solução foi agitada a 60 °C por 180 min para total dissolução do CTAB.

Na sequência a temperatura foi elevada para 70 °C por 15 min, e uma alíquota de nanopartículas dispersas em clorofórmio (entre 5 e 10 mL) totalizando 10 mg de Fe^{3+} (quantificados por meio de Relaxometria) foi adicionada gota a gota utilizando-se uma pipeta de Pasteur, ao fim da adição esperou-se 20 min para total evaporação do clorofórmio.

Em seguida adicionou-se 150 mL de uma solução contendo 60 μ L de NaOH 2M, 2,5 mL de etil acetato e 1,5 mL de TEOS. A mistura foi mantida sob agitação por 180 min a 70 °C. O procedimento de lavagem foi idêntico ao descrito na seção 3.1.6. Foram realizados experimentos nas condições descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas na síntese de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia *raspberry*.

| Temperatura (°C) | [Fe^{3+}] | TEOS (mL) |
|------------------|----------------------|-----------|
| 70 | 10 | 1,50 |
| 70 | 10 | 1,50 |
| 80 | 10 | 1,50 |
| 70 | 20 | 1,50 |
| 70 | 10 | 0,75 |
| 70 | 10 | 1,50 |
| 70 | 10 | 2,25 |
| 70 | 10 | 3,00 |

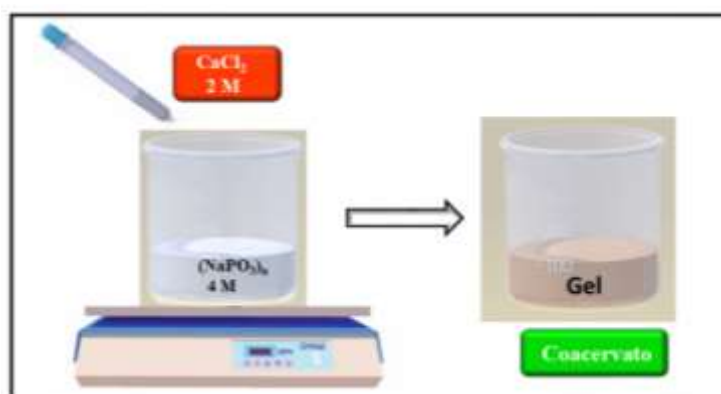
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

3.1.8. Síntese dos Coacervatos

Os coacervatos de cálcio foram obtidos a partir da interação entre a solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ 4,0M com a solução de cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,0 M (P.A. Synth).^[27] Para os coacervatos com CdFSiPs foi utilizado o $(\text{NaPO}_3)_n$ da Sigma– Aldrich, e para os coacervatos com CoPtSiPs e FeOSiNPs o $(\text{NaPO}_3)_n$ da Synth. A mistura se dá através da adição lenta da solução do sal de cálcio na solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$, sob constante agitação, Figura 32.

Durante a adição da solução do cloreto de cálcio ao polifosfato de sódio, observa-se a formação de partículas coloidais em solução, evidenciando a formação da fase rica em coloides chamada de coacervato.

Figura 32. Esquema de preparação do gel coacervato de cálcio.



Fonte: Elaborada pela autora (2018)

A separação de fases pode ser melhor observada quando a mistura é colocada em repouso para que as partículas coloidais dispersas em solução possam coalescer, e desta maneira formar o coacervato. O sobrenadante (fase aquosa com cadeias polifosfáticas menores) é descartado, uma vez que as partículas coloidais de difícil separação que possam ainda estar presentes não interferem no processo de obtenção do coacervato.

3.1.9. Síntese dos vidros fosfatos a partir dos coacervatos (VFs)

A seguir estão descritas as % em massa de nanopartículas adicionadas aos coacervatos para obtenção dos sistemas a) VF-CdFSiNPs, b) VF-CoPtSiNPs e c) VF-FeO@SiNPs

a) VF-CdFSiNPs

Foram preparadas quatro amostras, utilizando 12 g de coacervato em cada e adicionando-se as respectivas quantidades de CdFSiNPs mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Legendas e composições das amostras de VFs contendo CdFSiNPs.

| Legenda | % em massa de CdFSiNPs | Massa adicionada (g) |
|----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| VF | 0 | 0 |
| VF-1%CdFSiNPs | 1 | 0,12 |
| VF-4%CdFSiNPs | 4 | 0,48 |
| VF-8%CdFSiNPs | 8 | 0,96 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

b) VF-CoPtSiNPs

Foram preparadas seis amostras, utilizando 5 g de coacervato em cada e adicionando-se as respectivas quantidades de Co^{2+} (a partir de 0,012 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Sigma Aldrich), CoPtSiNPs-25°C (CoPtSi25) e CoPtSiNPs-900°C (CoPtSi900) mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Legendas e composições das amostras de VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.

| Legenda | % em massa | Massa adicionada (g) |
|----------------------------|------------|----------------------|
| VF | 0 | 0 |
| VF- 0,06% Co^{2+} | 0,06 | 0,003 |
| VF-1%CoPtSi25 | 1,00 | 0,050 |
| VF- 0,5%CoPtSi900 | 0,50 | 0,025 |
| VF-1%CoPtSi900 | 1,00 | 0,050 |
| VF-2%CoPtSi900 | 2,00 | 0,100 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Após a homogeneização das amostras, que tem a consistência de um gel, a mistura foi transferida para um cadinho de alumina. Este cadinho foi escolhido, pois, na presença de possíveis compostos orgânicos remanescentes estes reagem com cadinhos de Au e Pt, e também no caso dos vidros contendo CoPt, para evitar formação de ligas com o cadinho metálico. Em seguida o material foi levado ao forno para fusão. A Figura 33 resume as etapas de preparação dos VFs.

Figura 33. Esquema da preparação dos VFs contendo nanopartículas recobertas com sílica.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os vidros VF-CdFSiPs e VF-CoPtSiNPs foram fundidos a 1000 °C com um patamar a 600 °C e permanência de 15 min, para eliminação de água residual do coacervato, e um segundo patamar a 1000 °C com permanência de 15 min.

Após esse período, o líquido foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a 340 °C. Os vidros foram mantidos a 340 °C por 2 h para recozimento. O acabamento final das amostras foi obtido através do polimento dos vidros com lixas de SiC com diferentes granulometrias (800, 1200 e 2400 e 4000 mesh).

c)VF-FeO@SiNPs

Foram preparadas cinco amostras, utilizando 12 g de coacervado em cada, em uma não foi adicionado nanopartículas e nas outras quatro foram adicionadas 8 % em massa de FeO@SiNPs (0,96 g).

Após a homogeneização das amostras a mistura foi transferida para o cadinho de alumina, em seguida o material foi levado ao forno para fusão.

Os coacervatos foram colocados em um forno aquecido a 350 °C por 30 min, para eliminação da água residual, em seguida foram colocados em um forno aquecido a 1050 °C, e fundidos durante os tempos apresentados na Tabela 4. As amostras foram vertidas em uma placa metálica e moldadas pressionando com uma segunda placa e finalizadas com polimento com lixas de SiC com diferentes granulometrias.

Tabela 4. Legendas e composições das amostras de VFs contendo FeO@SiNPs.

| Legenda | % em massa de FeO@SiNPs | Tempo de Fusão (min) |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| VF | 0 | 15 |
| VF1- FeO@SiNPs(15) | 8 | 15 |
| VF2- FeO@SiNPs(15) | 8 | 15 |
| VF-FeO@SiNPs(45) | 8 | 45 |
| VF-FeO@SiNPs(75) | 8 | 75 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

3.2. Caracterização dos materiais obtidos

A seguir serão descritas as técnicas e equipamentos empregados na caracterização das nanopartículas de CdFe_2O_4 , CoPt e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, com e sem recobrimento, e dos vidros fosfatos contendo nanopartículas.

3.2.1. Caracterização das nanopartículas

3.2.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas

A microscopia eletrônica de transmissão possibilita a obtenção de imagens magnificadas de materiais cristalinos (como nanopartículas) ou amorfos (como os vidros). A formação de imagem é uma projeção bidimensional da amostra analisada e pode haver sobreposição das linhas e áreas de interesse.^[154]

A partir das imagens obtém-se a forma e distribuição de tamanho das partículas, e ainda, para amostras cristalinas é possível obter informações sobre sua estrutura cristalina, no caso do uso de microscópios de alta resolução.^[154]

As imagens de TEM das nanopartículas de CdFe_2O_4 , CdFSiNPs , CoPt e CoPtSiNPs foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Tecnai FEI G² TEM/STEM operando em 200 kV. Enquanto que as imagens das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e FeO@SiNPs sintetizadas no ICPMS-Strasbourg foram obtidas utilizando-se um microscópio de ultra-alta resolução TOPCON 002B operando em 200 kV.

Todas as amostras foram preparadas fazendo-se uma dispersão das nanopartículas em isopropanol, utilizando-se ultrassom por 30 min, e depositando-se uma gota dessa dispersão sobre uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono. A distribuição do tamanho foi determinada usando o programa ImageJ com contagem de no mínimo 350 partículas.

3.2.1.2. Difração de Raios X (DRX) das nanopartículas

As nanopartículas com e sem recobrimento de sílica foram caracterizadas por meio de Difração de Raios X. Em cristais de dimensão finita é observado um

alargamento do feixe, o qual esta diretamente relacionado com o tamanho do cristal segundo a equação de Scherrer (Equação 3):^[155]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual D é o diâmetro médio das partículas, K é constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β (2θ) é largura à meia altura do pico de difração. Observa-se por meio da Equação 3 que a largura do feixe difratado aumenta à medida que o tamanho do cristal diminui.

Os difratogramas de Raios X das amostras CdFe₂O₄, CdFSiNPs, CoPt e CoPtSiNPs foram obtidos pelo método do pó, usando um equipamento Rigaku Geiger-Flex, utilizando radiação Cu-K α ₁ ($\lambda=1,54056$ Å). As amostras foram suportadas em porta amostra de vidro e os ângulos de varredura, 2θ , variaram de 20 ° a 80 ° com um passo de 0.02 ° e um tempo de contagem de 2 s por passo.

As amostras Fe_{3-x}O₄ e FeO@SiNPs foram investigadas em um instrumento Bruker D8 Advance equipado com uma fonte de cobre radiativa monocromática Cu-K α ₁ ($\lambda=1,54056$ Å) e um detector PSD LynxEye. As medidas foram realizadas em rotação com um passo de varredura de 0,03° em uma escala 2θ de 20 ° até 80 °.

3.2.1.3. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV) das nanopartículas

Os deslocamentos dos átomos durante a vibração molecular produzem distorções na distribuição de carga da molécula, o que pode ser traduzido em termos de variações nos momentos dipolares, quadrupolares, etc. Na região do IV as interações de dipólo elétrico são responsáveis pela absorção da radiação.^[156] Na espectroscopia na região do IV, utiliza-se luz policromática, com comprimentos de onda no infravermelho, a qual é acoplada diretamente aos modos vibracionais, seja por transmissão no qual os modos vibracionais aparecem como bandas ou por reflexão e absorção onde os modos vibracionais aparecem como picos.^[157]

Os espectros na região do IV foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer 2000, por transmissão com resolução de 2 cm⁻¹ e com média de 32 varreduras por de leitura. As amostras foram preparadas dispersando uma pequena

quantidade do pó em KBr anidro. A mistura foi, posteriormente, homogeneizada em almofariz de ágata, transferida para um pastilhador onde foi aplicada uma pressão de 10 bar para a obtenção de uma pastilha transparente.

3.2.1.4. Ressonância Magnética nuclear (RMN): Relaxometria

A técnica de RMN consiste na absorção seletiva de ondas de rádio pela amostra na presença de um campo magnético. A amostra excitada retorna ao estado inicial emitindo energia na região das radiofrequências. Tanto o valor das frequências emitidas quanto o tempo necessário para a amostra retornar ao estado inicial (relaxação), fornecem informações sobre a estrutura molecular do material e da dinâmica interna e global das moléculas.^[158]

A RMN baseia-se no spin nuclear e é expresso em termos de um número quântico de spin (I), e um momento magnético (μ) associado, diferentes de zero.^[159] Quando uma amostra é submetida a ação de um campo magnético (B_0), irá ocorrer um desdobramento dos níveis de energia dos núcleos dos átomos e os spins dos núcleos terão $2I+1$ possíveis orientações, com uma diferença de energia $\Delta E = h\nu$ (sendo, h a constante de Planck e ν a frequência de excitação em Hz).

Assim, um núcleo com spin $1/2$ terá 2 possibilidades de orientação: uma com o μ alinhado paralelamente ao campo aplicado, que recebe a notação número α ($\alpha=+1/2$), e outra com o μ alinhado anti-paralelamente, denominado β ($\beta=-1/2$).

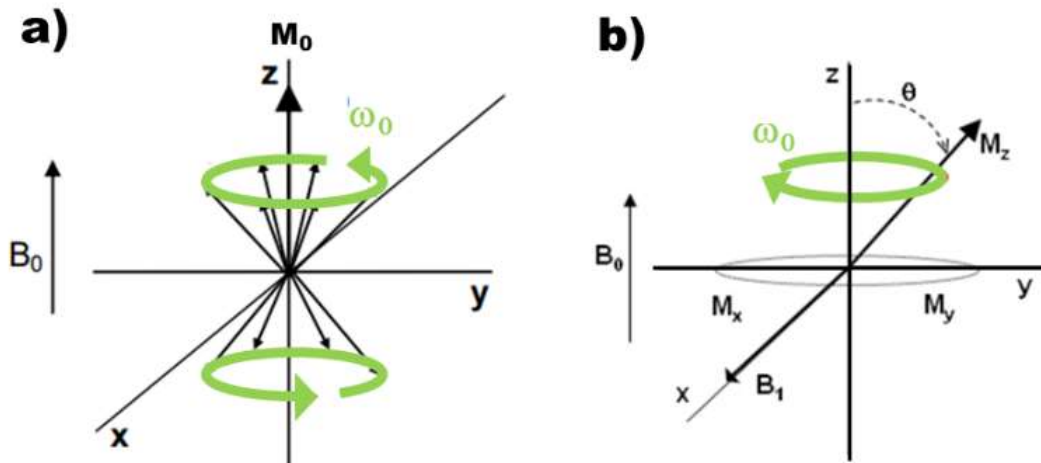
Durante a aplicação de um campo magnético externo na amostra o eixo rotacional do núcleo do spin não pode ser orientado exatamente paralelo ou anti-paralelo com a direção do B_0 , desta maneira irá ocorrer um movimento de precessão em torno de um eixo, que coincide com a direção do próprio campo (Figura 34 a)).

A frequência deste movimento, que é denominada frequência de Larmor ou de precessão (ω_0), é proporcional ao campo magnético B_0 e a constante giromagnética, γ (Equação 4).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{Equação 4})$$

A condição de ressonância é atingida quando se aplica na amostra uma radiação eletromagnética de frequência ω_0 , isso torna possível a ocorrência de transições de spins nucleares entre os níveis α e β .

Figura 34. Representação a) do movimento de precessão dos spins na presença de um campo magnético externo b) da polarização da magnetização após a aplicação de um pulso.



Fonte: Adaptado de Cobra.^[160]

As populações relativas dos níveis de energia à temperatura ambiente, maiores energias (n_β) e menores energias (n_α), são dadas pela equação de Boltzmann (Equação 5):

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) e T a temperatura em K.

Por meio desta equação observa-se que em temperatura ambiente o nível n_α terá sempre um pequeno excesso de população quando comparado ao nível n_β , o que dá origem a uma resultante M_0 (somatório de todos os μ que estão em movimento de precessão em torno de B_0), formando um cone de precessão (Figura 34 b)).

Quando uma radiação com frequência ω_0 é aplicada, um campo magnético B_1 é gerado perpendicularmente a B_0 , ocasionando uma alteração na distribuição da população de Boltzmann, como consequência ocorre a modificação do módulo da magnetização resultante, que passa a ser denominada de M_z . O módulo de M_z e sua

precessão em torno do eixo z determinam o aparecimento da magnetização no plano xy, que tem componentes M_x e M_y que se alternam periodicamente.

Após a aplicação de um pulso de frequência ω_0 , a magnetização que foi levada a um estado fora do equilíbrio irá retornar para o equilíbrio através da relaxação spin-spin (transversal) e da relaxação spin-rede (longitudinal).

Na relaxação spin-rede denomina-se tempo de relaxação longitudinal (T_1), com uma taxa de relaxação $R_1=1/T_1$, o retorno de M_z ao seu estado M_0 .

Por meio deste processo, ocorre o regresso da população excitada ao estado de menor energia, o que envolve transferência de energia potencial magnética do estado excitado para a vizinhança ou rede na forma de energia cinética.

O efeito de íons paramagnéticos, como o Fe^{3+} por exemplo, no T_1 de soluções aquosas é conhecido, e é atribuído ao movimento Browniano.^[161] Os elétrons desemparelhados causam uma flutuação no campo magnético local, o que faz com que a população excitada retorne rapidamente ao estado de menor energia.^[162]

A dosagem de soluções de ferro foi feita em um MQ60 RMN Relaxometer Bruker. Uma curva de calibração, para o íon Fe^{3+} , foi preparada e a acidez das soluções foi ajustada para 2 % de ácido na solução, de acordo com um protocolo determinado pelo Professor Dr. Damien Mertz e Professora Dra. Catarina Bordeianu da Université de Strasbourg. A equação utilizada para o cálculo da concentração de íons ferro (Equação 6), a partir da curva de calibração foi:

$$R_1 = 10,68 \cdot [Fe^{3+}] + 0,3289 \quad (\text{Equação 6})$$

Para medir a concentração de Fe^{3+} , na suspensão de nanopartículas de $Fe_3 \cdot xO_4$ em clorofórmio, é necessária uma completa dissolução de um volume conhecido de nanopartículas. Assim, 100 μ L da suspensão foi aquecida para eliminar a fase orgânica, e em seguida foram adicionados 600 μ L de HNO_3 (65 %), 300 μ L de H_2O_2 (30 %) e 100 μ L de água destilada. Em seguida, essa solução foi deixada em banho de óleo a 80 °C por 2 h. Após a dissolução das nanopartículas, uma alíquota de 100 μ L foi transferida para um vidro de 2 mL e foram adicionados 1,85 mL de água destilada, essa etapa foi necessária para adequar a concentração de ferro à sensibilidade do método de medida. Por fim, 200 μ L da solução diluída foram inseridos em um tubo de vidro adaptado para a medição.

A concentração de Fe^{3+} (em mmol) encontrada, por meio da Equação 6, deve

ser multiplicada pela diluição da amostra (195 µl), e, para obter o valor em mg/mL deve ser multiplicado pela massa molar do ferro (Mm=55,84 g/mol) (Equação 7):

$$[Fe^{3+}] \frac{mg}{mL} = 55,84 \cdot [Fe^{3+}] \cdot \frac{55,84 \cdot [Fe^{3+}]}{1000} \quad (\text{Equação 7})$$

3.2.1.5. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) das nanopartículas

O espalhamento de luz dinâmico é utilizado na caracterização de partículas e moléculas em suspensão que estão em constante movimento, denominado de movimento browniano.

Este movimento tem velocidade definida pelo coeficiente de difusão translacional (D_T), é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula e depende da temperatura (T) e viscosidade (η) do meio. Devido ao movimento Browniano das partículas em suspensão a luz laser é espalhada com intensidades diferentes, e, estas flutuações são correlacionadas com o tamanho da partícula utilizando-se a relação de Stokes-Einstein (Equação 8).^[163]

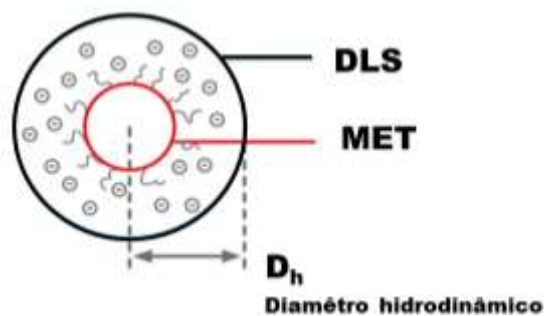
$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_T} \quad (\text{Equação 8})$$

Durante o movimento da partícula em um meio líquido, na maioria das vezes, uma camada elétrica dipolar adere-se à sua superfície. A espessura da camada depende de vários fatores, entre os quais a condutividade elétrica do líquido é um fator importante.

Como esta camada influencia o movimento da partícula o diâmetro medido da partícula, que é conhecido como diâmetro hidrodinâmico (D_h), na maioria das vezes é maior do que o diâmetro medido por MET (Figura 35).^[164]

As medidas de DLS para as nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ foram realizadas em um instrumento Zetasizer Nano ZS da Malvern, utilizando-se como solvente clorofórmio, em cubeta de quartzo. Esta medida é importante para verificar se as nanopartículas estão monodispersas, para que em seguida a camada de sílica seja sintetizada.

Figura 35. Representação dos diâmetros medidos por DLS e MET.



Fonte: Adaptado de Lim et al.^[164]

3.2.1.6. Medida do Potencial Zeta (PZ) das nanopartículas

O potencial Zeta, que é um efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces dos coloides e do meio de suspensão, é utilizado para investigar a estabilidade de emulsões ou suspensões coloidais.

A medida de PZ reflete a carga efetiva das partículas, e fornece a magnitude da repulsão eletrostática ou atração partícula-partícula. Se a carga da superfície for relativamente alta as partículas vão se repelir e a suspensão tende a ser estável, já as partículas com pouca ou nenhuma carga possuem pouca resistência à tendência natural de se agregarem. O valor ideal deve ser maior ou igual a +/- 30 mV.^[163]

As medidas de PZ foram realizadas em um instrumento Zetasizer Nano ZS da Malvern. Após o recobrimento com sílica das FeO@SiNPs foram feitas medições de PZ a cada 3 lavagens seguidas de 1 extração dos surfactantes (descritas no item 3.1.6) a fim de verificar se todo o surfactante fora removido. Para realização da medida utiliza-se 100 μ l de FeO@SiNPs e 20 μ l de uma solução tampão de NaHCO₃ (pH=7.2), e então o volume é ajustado com água Milli-Q até 1 mL.

3.2.1.7. Medidas magnéticas das nanopartículas

Um magnetômetro é geralmente baseado em algum tipo de sensor, que irá converter o campo magnético em um sinal elétrico. O magnetômetro mais sensível possui o sensor SQUID (o magnetômetro Magnetic Property Measurement System (MPMS[®]3), por exemplo, apresenta sensibilidade de 10⁻⁸ emu).

Além do sensor, o SQUID é constituído por um detector utilizado na medição do momento magnético que inclui um conjunto de bobinas de detecção, um sistema de controle de temperatura e um sistema de aplicação do campo magnético.^[66]

O princípio de funcionamento do magnetômetro SQUID baseia-se no efeito Josephson. Este é um fenómeno quântico que surge num anel de material supercondutor quando este é interrompido por uma barreira isolante muito fina, com uma espessura de apenas algumas camadas de átomos (cerca de 1 nm).^[66,165]

Em uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores fracamente interligados, os elétrons atravessam por efeito de tunelamento, sendo a corrente no anel função do fluxo magnético que o atravessa. Essa configuração é chamada de Junção Josephson e a corrente que atravessa a barreira é chamada de Corrente Josephson.^[66,165]

Durante a medida as amostras devem ser suportadas em cânulas não magnéticas. Ocorre então a detecção de um sinal de tensão proporcional à variação de fluxo magnético, que é resultante do deslocamento da amostra inserida no centro do conjunto de bobinas de detecção.

As medidas de SQUID foram realizadas em um Magnetômetro comercial Magnetic Property Measurement System (MPMS[®]3) da Quantum Design que permite medidas no intervalo de temperatura de 1,8 K a 400 K, com aplicação de campo magnético entre -70 e 70kOe.

As curvas de magnetização em função do campo para as nanopartículas de CdFSiNPs e CoPtSiNPS foram obtidas com aplicação de campo magnético entre -20 e 20kOe.

3.2.1.8. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) fornece uma medida quantitativa da variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura de aquecimento ou do tempo de análise de uma amostra, a qual é colocada em um cadinho inerte. Durante a medida é utilizada uma programação controlada de temperatura e pode-se utilizar gases inertes ou oxidantes no estudo da amostra.^[166,167]

Por meio da variação de massa, acompanha-se a temperatura em que os compostos presentes na amostra começam a se decompor, a sofrer desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc. Dessa forma é

possível estabelecer-se a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante.^[166]

Foram realizadas medidas para o estearato de ferro III sintetizado e para a amostra FeO@SiO₂ sem tratamento térmico. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento TA SDT 600, que realiza medidas de DSC / TGA simultaneamente, em uma faixa de temperatura de ambiente até 1000 °C, numa razão de aquecimento de 5 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Em um cadinho de platina em torno de 5 a 10 mg das amostras, sem tratamento térmico, foram utilizadas as para as medidas.

3.2.1.9. Fluorescência de Raios X (FRX)

O princípio da técnica de FDR baseia-se no fato de que quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X, cada átomo diferente na amostra gera raios X característicos, que são emitidos da amostra com comprimento de onda e energia específicos.^[168] Um sistema de FDR é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e uma placa eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector.

A análise qualitativa de uma determinada amostra pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X e como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração do elemento na amostra, a análise quantitativa também é possível.^[168]

As análises de FDX foram realizadas para as amostras CdSiNPs, CoPtSiNPs e FeO@SiNPs, a fim de determinar a % de material magnético recoberta pela camada de SiO₂, em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersa da marca Shimadzu Modelo Ray Ny.

Os dados foram coletados em um intervalo de energia entre 0,45 e 8 keV com uma abertura de colimador de 1,0 °, com um tamanho de passo de 0,1 e um tempo de exposição de 1 s. As amostras na forma de pó foram misturadas com ácido bórico para serem prensadas em formato de pastilhas. As medidas foram analisadas diretamente no espectrômetro de FRX sem qualquer tratamento prévio.

3.2.2. Caracterização dos vidros

3.2.2.1. MET dos vidros

Para os vidros contendo CdFSiNPs as imagens de MET foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Tecnai FEI G² TEM/STEM operando em 200kV.

Enquanto que as imagens dos vidros contendo CoPtSiNPs e FeO@SiNPs foram obtidas utilizando-se um microscópio de ultra-alta resolução TOPCON 002B operando em 200 kV.

As amostras foram preparadas fazendo-se uma dispersão dos vidros moídos em isopropanol, utilizando-se ultrassom por 30 min, e depositando-se uma gota dessa dispersão sobre uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono.

3.2.2.2. Difração de raios X (DRX) dos VFs

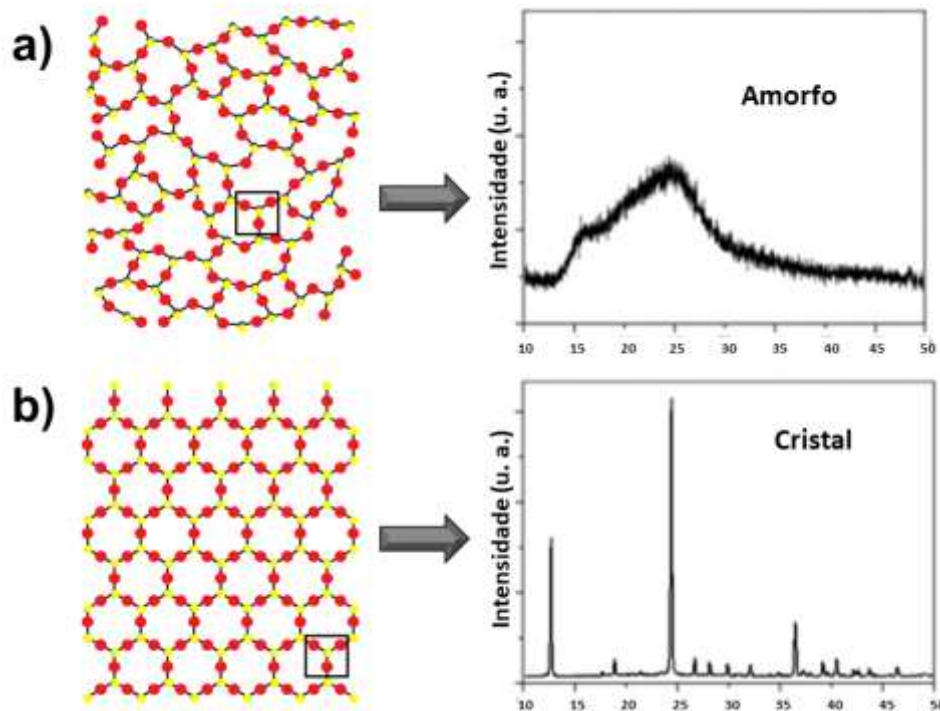
O DRX nos permite primeiramente verificar o caráter amorfo dos vidros. Um material amorfo, por definição, é aquele onde não ocorre uma repetição tridimensional das unidades básicas que compõe a estrutura.

Os vidros apresentam uma desordem estrutural que resulta na ausência de picos discretos de difração, o que se observa no difratograma é a formação de um halo-difuso de difração, criado pela distribuição de picos relacionados com a desordem inerente ao sólido amorfo (Figura 36 a)). Já nos materiais cristalinos a estrutura apresenta uma distribuição tridimensional organizada dos átomos no espaço (Figura 36 b)).^[7]

O DRX foi utilizado para a constatação da formação da fase vítrea das amostras preparadas e também para verificar se houve presença de fases cristalinas das nanopartículas incorporadas na matriz fosfato.

Foram obtidos difratogramas do pó (vidro triturado) suportado em porta amostra de vidro, utilizando-se o equipamento Rigaku Geiger-Flex, utilizando radiação Cu-K_{α1} ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As amostras foram suportadas em porta amostra de vidro e os ângulos de varredura, 2Θ , variaram de 20° a 80° com um passo de 0.02° e um tempo de contagem de 6 s por passo.

Figura 36. Representação estrutural e os respectivos padrões de difração para a) material amorfo b) material cristalino.



Fonte: Adaptada de Manzani.^[169]

3.2.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho dos VFs

A posição das bandas de absorção na região do IV está relacionada com a natureza dos átomos presentes em um dado material. A frequência de vibração no IV pode ser determinada considerando a Equação 9 simplificada:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (\text{Equação 9})$$

Na qual ν é a frequência vibracional, k_f é a constante elástica e μ é a massa reduzida das moléculas.

De acordo com a Equação 9, compostos mais leves (com menor massa reduzida) apresentarão valores de frequência maiores do que os compostos mais pesados. Para os materiais vítreos, a possibilidade de prever onde existirão absorções no IV permite escolher os componentes da matriz dependendo da aplicação desejada.^[170]

Por exemplo, o limite de transparência (que é a região na qual não ocorre absorção dos compostos que compõe o material) dos vidros silicatos e fosfatos é de aproximadamente 4 μm , enquanto que os vidros teluretos apresentam maior transparência na região do IV (aproximadamente 25 μm).^[170]

Os espectros na região do infravermelho dos vidros foram obtidos utilizando-se um equipamento Perkin Elmer 2000, em módulo transmissão com resolução de 2 cm^{-1} e 32 scans de leitura.

As amostras foram preparadas dispersando uma pequena quantidade de vidro moído em pó em KBr anidro, o qual foi homogeneizado em almofariz de ágata e transformado em uma pastilha transparente.

3.2.2.4. MAS RMN (do inglês: Magic Angle Spinning)

Os princípios da técnica de RMN foram descritos no item 3.2.1.4. Na presente seção será brevemente relatada a técnica de rotação no ângulo mágico e as condições de análise utilizadas.

Quando um campo magnético é aplicado sobre uma amostra os elétrons em torno do núcleo de um átomo irão exercer um efeito de blindagem contra o campo aplicado. A diferença entre o campo magnético aplicado e o campo magnético do núcleo é denominada blindagem nuclear. O deslocamento químico é definido como uma relação entre a blindagem nuclear e o campo magnético aplicado, depende do núcleo e do ambiente químico e é medido em relação a um composto de referência.^[158]

Para obter os deslocamentos químicos do fósforo, expressos em ppm a referência utilizada é solução de H_3PO_4 a 85 %, onde considera-se que o grupo fosfato (PO_4) tem a menor influência possível referente a seus vizinhos hidrogênicos e possui deslocamento químico igual a zero.

As interações dipolares e interações anisotrópicas provocam alargamento dos sinais RMN em sólidos, estas interações possuem dependências geométricas do tipo $(3\cos^2\theta-1)$, na qual em interações dipolares θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético.

Para um $\theta = 54,74^\circ$, chamado de ângulo mágico, a função $(3\cos^2\theta-1)$ será nula. Para um sólido não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico, porém a rotação rápida da amostra em pó,

em torno de um eixo R orientará qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação. Desta forma obtém-se uma resolução espectral muito superior, pois como a interação dipolar terá média nula o alargamento dipolar é eliminado.^[159]

Quando a frequência de rotação da amostra for inferior a largura espectral estática, o sinal aparece ladeado por bandas laterais, as quais são a manifestação da modulação das interações de spin causada pela rotação da amostra.^[159]

Os espectros de ^{31}P RMN de estado sólido das amostras VF, VF-1% CdFsiNPs e VF-4% CdFsiNPs foram obtidos usando a técnica MAS RMN, à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker Avance III 400WB HD, utilizando uma sonda tripla de 4 mm MAS-NMR com uma velocidade de rotação de 14 kHz. Para as amostras, na forma de pó, do sistema vítreo contendo CdFSiNPs

As medidas foram realizadas com uma rotação de 162.0 MHz, usando pulso de 90° de 3,2 ms e um atraso de reciclagem de 300 s. As deconvoluções do sinal em componentes Gaussianos foram feitas usando o software DMFIT.

3.2.2.5. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia na região do infravermelho são técnicas complementares que utilizam-se da luz para provocar a excitação dos materiais em estudo. Estas técnicas se diferenciam quanto as regras de seleção que regem o acoplamento da luz com as vibrações moleculares específicas, com frequências ν_{vib} , de cada material e apresentam informações diferentes em cada caso.^[156]

A análise por espectroscopia Raman utiliza a luz monocromática, empregando um laser como fonte de luz, para se acoplar aos modos vibracionais das moléculas através da polarizabilidade não linear associada a estes modos.

O espalhamento Raman, portanto, é uma interação não ressonante proveniente da polarização da nuvem eletrônica de uma molécula pela oscilação do vetor elétrico do quantum incidente. Desta forma, a vibração dará origem a uma linha Raman somente se ela causar uma variação na polarizabilidade da molécula.^[171]

Os fótons incidentes, com energia $h\nu$ (onde h é a constante de Plank), envolvidos são de frequência muito maior que as vibrações moleculares. O fenômeno envolvido nesse processo é a absorção de um fóton, tal que a molécula é excitada à um nível de energia vibracional (ou rotacional) superior ao nível permitido ($\nu = 1$),

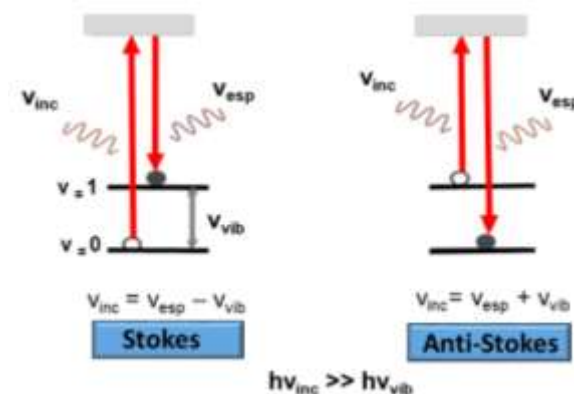
chamado de estado “virtual” de energia, que possui um tempo de vida muito curto e decai rapidamente para passar a um dos níveis de energia permitidos, promovendo a remissão quase imediata do fóton.^[171]

Se o resultado desta interação é um fóton espalhado com a mesma frequência do fóton incidente, ν_{inc} , tanto o fóton quanto a molécula não sofrem variações em seu estado energético, e assim, não carregam nenhuma informação sobre a composição do material em estudo, este fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh.

Quando a luz é espalhada com frequências, ν_{esp} , distintas da radiação incidente, ocorre transferência de energia entre o fóton e a molécula (choque inelástico). Este espalhamento é o que proporciona a informação sobre a composição da amostra e é chamado de dispersão ou espalhamento Raman (Figura 37).

O espalhamento Raman pode ocorrer por meio da dispersão Raman Stokes, onde o fóton dispersado tem uma frequência menor do que a radiação incidente ($\nu_{inc} = \nu_{esp} - \nu_{vib}$), ou pela dispersão Raman anti-Stokes na qual o fóton dispersado tem uma frequência maior do que a radiação incidente ($\nu_{inc} = \nu_{esp} + \nu_{vib}$). As novas frequências Raman (ν_r), $+\nu_r$ e $-\nu_r$, são independentes da radiação incidente.

Figura 37. Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman.



Fonte: Adaptada de Faria et al.^[172]

Na caracterização de materiais vítreos, a espectroscopia Raman é utilizada na determinação dos modos vibracionais, além de auxiliar na determinação estrutural fornecendo informações sobre as ligações químicas dos componentes do vidro, e ainda, pode ser usada na identificação de fases cristalinas que podem estar dispersas na matriz vítrea.^[169]

Os espectros de espalhamento Raman foram registados à temperatura ambiente em uma faixa de 250 a 1500 cm^{-1} em um equipamento HORIBA Jobin Yvon, equipado com um microscópio (micro-Raman) e um laser de 632,8 nm com 17 mW.

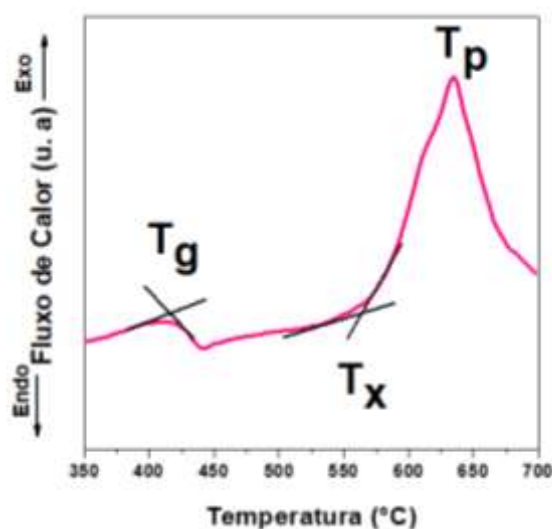
3.2.2.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras vítreas foram estudadas por análise térmica (DSC). Mudanças de fases sofridas por um material são acompanhadas de liberação ou absorção de calor pelo sistema, denominadas exotérmicas e endotérmicas, respectivamente. Para uma amostra vítrea os fenômenos exo e endotérmicos observados são atribuídos à composição do vidro, estrutura do material e ao histórico térmico prévio da amostra.^[169]

A medida de análise térmica consiste no aumento da temperatura do material e no registro das variações do fluxo de calor na amostra, este fluxo fornece a medida da quantidade de energia absorvida ou envolvida em uma determinada transição, evidenciando as mudanças físicas e químicas que ocorrem no material.^[167]

A análise de DSC de permite a determinação das temperaturas características dos vidros tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), definida como a mudança do estado sólido para um estado viscoelástico, temperatura do início da cristalização (T_x), temperatura do máximo do pico de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_m).^[167] A Figura 38 mostra uma curva típica de DSC de um vidro fosfato.

Figura 38. Curva de DSC para um vidro fosfato.



Fonte: Curva obtida experimentalmente pela autora, 2018.

Por meio da análise térmica obtém-se o parâmetro Tx-Tg, utilizado para estimar a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização, quanto maior o valor desse parâmetro mais estável é a composição vítrea.

As curvas de DSC foram realizadas utilizando um equipamento DSC 404 F3 Pegasus da NETZSCH. Para cada amostra, um pedaço de vidro de aproximadamente 15 mg foi colocado em uma panelinha de platina. A amostra foi então submetida a uma rampa de aquecimento entre 25 a 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de N₂ (70 mL.min⁻¹). O erro estimado é ± 2 °C para Tg e Tx.

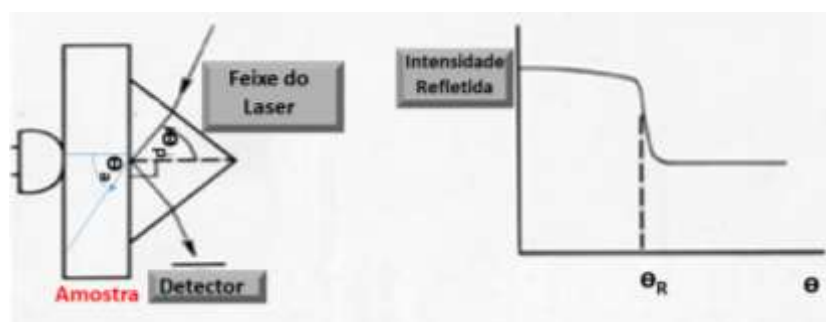
3.2.2.7. Espectroscopia M-Lines

O índice de refração linear dos vidros é uma medida de grande importância no estudo das propriedades ópticas e pode ser obtido utilizando-se a técnica de espectroscopia M-Lines.

O princípio desta técnica consiste em acoplar a amostra vítrea a um prisma de índice de refração conhecido e incidir uma radiação de comprimento de onda de 532, 632,8 ou 1552 nm. Para que o acoplamento da amostra com o prisma ocorra de maneira eficiente a amostra deve estar polida com faces planas e paralelas.

O feixe de luz de comprimento de onda conhecido é acoplado no vidro passando pelo prisma em um determinado ângulo de incidência (θ). Em consequência da relação de índices de refração entre a amostra (n_a) e o prisma (n_p), bem como o ângulo de incidência do feixe de luz no prisma, a luz pode ser completamente refletida (reflexão total interna no prisma) ou pode ser refratada. O índice de refração do vidro é determinado a partir do ângulo θ_R na qual a luz é totalmente refletida.^[173] A Figura 39 mostra o esquema do princípio da medida, bem como o gráfico típico obtido.

Figura 39. Princípio da medida de M-lines para um material vítreo.



Fonte: Adaptada de Manzani.^[169]

Os Índices de refração das amostras foram medidos em um equipamento Metricon modelo 2010/M, e o comprimento da radiação incidida foi de 632,8 nm (vermelho), e erro estimado é de ± 0.0001 .

3.2.2.8. Espectroscopia na região de UV-Visível dos VFs

A lei que governa a espectroscopia na região do UV-Visível é a lei de Lambert-Beer, representada pela Equação 10, que relaciona a absorbância (A) de uma espécie com a absortividade molar (ϵ) de cada banda no UV-Visível.^[174]

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Equação 10})$$

Onde b é o caminho óptico e c é a concentração do íon ou molécula.

Diferentes íons ou moléculas irão absorver radiação em diferentes comprimentos de ondas, e apresentarão espectro de absorção com número de bandas de absorção correspondente aos grupos estruturais presentes na amostra. No caso dos elementos de transição, por exemplo, dependendo se o elemento está em coordenação tetraédrica ou octaédrica a amostra apresentará bandas de absorção em diferentes posições, e as transições eletrônicas irão envolver os elétrons d.^[175]

Os espectros das amostras vítreas foram obtidos em um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR na região entre 200–1300 nm nos modos absorção e transmissão.

3.2.2.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV permite magnificar a amostra em estudo e assim obter informações sobre a morfologia da superfície. Os VFs contendo FeO@SiNPs foram analisados a fim de visualizar a presença de nanopartículas na superfície das amostras. O microscópio utilizado foi um JEOL 6700F.

3.2.2.1. Medidas magnéticas dos VFs

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo em 5 e 300 K, variando entre -70 e 70 kOe, utilizando-se o Magnetômetro SQUID descrito no item 3.2.7.

Foram realizadas também medidas utilizando o procedimento zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC). No protocolo ZFC a amostra é resfriada até a temperatura de 5 K sem aplicação de campo. Quando se estabiliza a temperatura em 5 K o campo é aplicado e iniciou-se a varredura até a temperatura de 350 K, com uma taxa de 2 K/min e coletando um ponto a cada grau.

Ao final da medida ZFC, inicia-se a FC, que consiste em resfriar a amostra na mesma taxa de aquecimento da ZFC (2 K/min) com o campo aplicado e se coleta um ponto a cada grau. Esse procedimento é executado para verificar se existe alguma possível interação entre os momentos magnéticos, o que seria caracterizado por uma diferença entre as duas curvas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Vidros contendo CdFSiNPs

4.1.1. Caracterização das nanopartículas de CdFe₂O₄ e CdFSiNPs

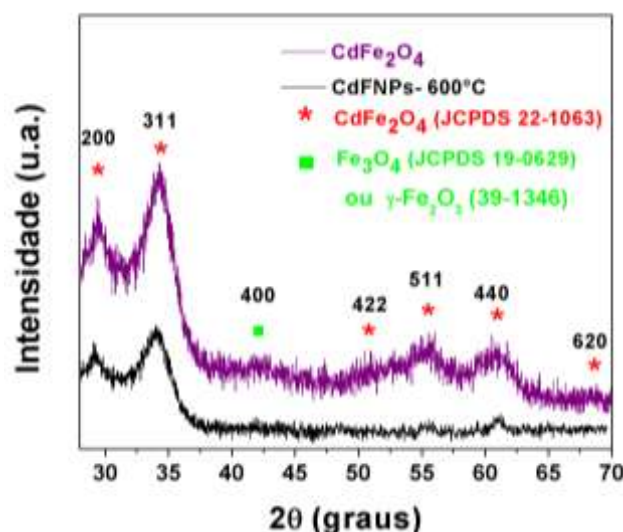
As nanopartículas de CdFe₂O₄ foram obtidas pelo método de coprecipitação dos sais precursores. Os nitratos foram escolhidos como precursores por serem os mais utilizados para obtenção de ferritas de cádmio, pois decompõem-se a temperaturas relativamente baixas e, portanto, as impurezas remanescentes da síntese podem ser removidas por tratamento térmico a temperaturas não tão altas.^[176–178]

As nanopartículas foram revestidas com uma camada de sílica para protegê-las durante a fusão, como em pH básico a superfície das CdFe₂O₄ possui sítios metálicos hidratados e OH⁻, a catálise básica irá promover a hidrólise do TEOS e os grupos silanóis condensam direto na superfície da ferrita sem a necessidade de um agente de acoplamento como APTS por exemplo.

Um tratamento térmico foi realizado a 600 °C para eliminar os nitratos e compostos orgânicos que podem permanecer após as lavagens.

O padrão DRX das nanopartículas de CdFe₂O₄ sintetizadas e CdFSiNPs é mostrado na Figura 40.

Figura 40. DRX das nanopartículas de CdFe₂O₄ e CdFSiNPs.



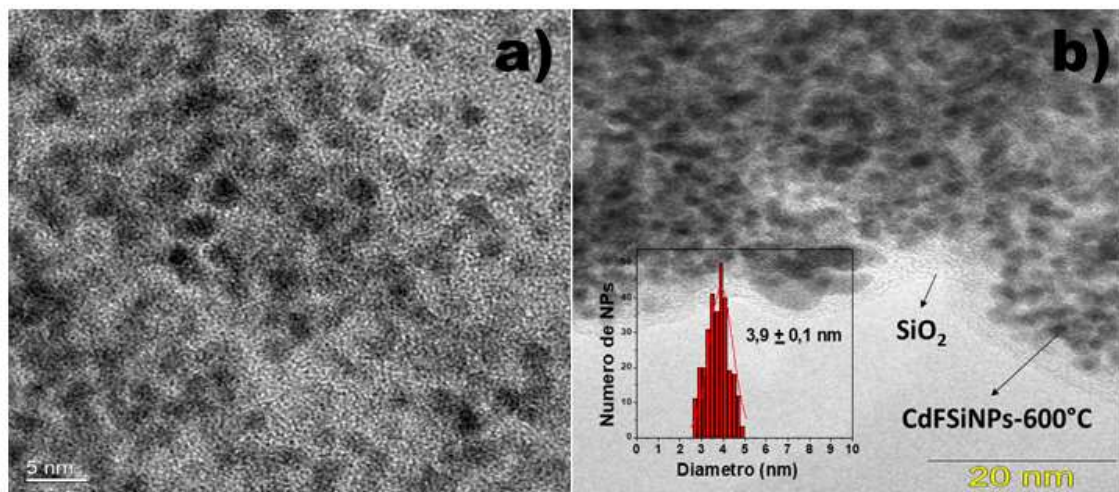
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A presença dos planos de reflexão (222), (311), (422), (511), (440) e (620) no padrão de difração estão de acordo com o padrão (JCPDS 22-1063), confirmando que as nanopartículas obtidas têm uma estrutura espinel cúbica $Fd3m$ (227). O plano de reflexão (311) da ferrita de cádmio ($34,4^\circ$) é deslocado para um valor menor de 2θ em relação ao mesmo plano da Fe_3O_4 ($35,4^\circ$), devido à incorporação dos átomos de Cd na estrutura. O pico de difração de baixa intensidade em $42,5^\circ$ é o plano (400) da $\gamma-Fe_2O_3$ (39-1346) ou Fe_3O_4 (19-0629).

A imagem de MET (Figura 41 a)) mostra que as nanopartículas de $CdFe_2O_4$, antes do recobrimento com sílica, apresentam uma geometria quase esférica e são muito pequenas (menores que 5 nm), indicando que a etapa de nucleação foi predominante durante a síntese.

Na Figura 41 b) pode-se observar que após o recobrimento as CdFSiNPs não estão envoltas por sílica de maneira monodispersa, mas sim dispersas em aglomerados de sílica, onde a espessura dessa camada de sílica é diferente em cada ponto, esses aglomerados de sílica podem ter sido favorecidos pois não foi utilizado nenhum surfactante durante o recobrimento.

Figura 41. Microscopia eletrônica de transmissão: a) das nanopartículas de $CdFe_2O_4$ b) das CdFSiNPs após tratamento térmico de $600^\circ C$.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Observa-se também que as nanopartículas estão mais aglomeradas após o tratamento térmico a $600^\circ C$, isso se deve tanto ao fato de que aquecimento pode promover uma difusão das nanopartículas através da camada de sílica e

consequentemente uma aglomeração destas, quanto às interações magnéticas entre as nanopartículas, que acarreta em uma tendência à atração das mesmas. [119]

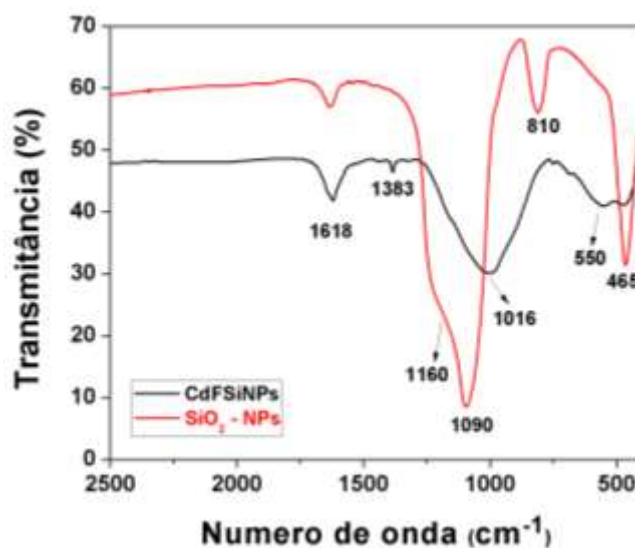
A contagem das nanopartículas para obtenção de um histograma foi feito através do programa Image J, o número de partículas utilizadas na contagem foi de 350. A partir do histograma foi possível determinar a distribuição de tamanhos que variaram entre 2,6 e 5,0 nm e obter o diâmetro médio de 3,9 nm \pm 0,1.

A % em massa obtida para os elementos Cd, Fe, Si e O encontradas por fluorescência de raios X foi de 10,38, 24,36, 24,89, e 40,35 %, fornecendo uma razão estequiométrica de Fe/Cd de 2,34, próxima da teórica esperada de 2. A partir desses percentuais de cada elemento a composição dos CdO, Fe₂O₃ e SiO₂ foram estimadas sendo 19,88, 34,83 e 53,31 %, respectivamente, e consequentemente a % de CdFe₂O₄ é de 54,71%.

A Figura 42 apresenta o espectro na região do Infravermelho das CdFSiNPs e das nanopartículas de SiO₂. Os espinélios, em especial as ferritas, apresentam bandas características atribuídas as vibrações de estiramento oxigênios-cátions metálicos em posições octaédricas (faixa de 400-450 cm⁻¹) e tetraédricas (faixa de 540-600 cm⁻¹).[179]

No presente espectro observa-se a banda em 550 cm⁻¹, atribuída ao estiramento M²⁺ (tetraédrico)-O, mas a banda referente à interação M²⁺ (octaédrico)-O está encoberta pela banda em 465 cm⁻¹ a qual está associada aos movimentos de torção Si-O-Si e O-Si-O.

Figura 42. Espectros de Infravermelho das CdFSiNPs e das nanopartículas de SiO₂.

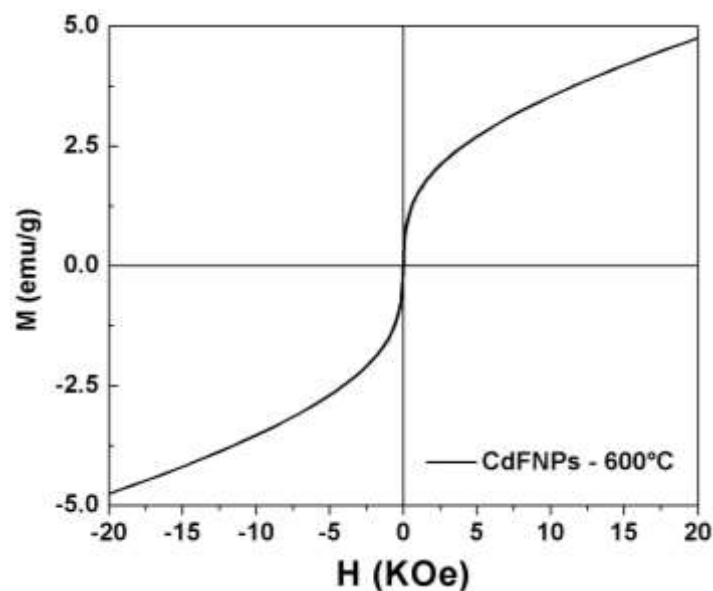


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

As bandas características da rede de sílica aparecem normalmente em 1086 cm^{-1} com grande intensidade e um ombro em 1160 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO_4 e em 810 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico de Si-O-Si.^[177] No espectro apresentado estas bandas podem estar compondo a banda larga observada de 770 a 1250 cm^{-1} . A Banda em 1383 cm^{-1} está associada as espécies de nitrato remanescentes na superfície da partícula.^[178] A banda em 1618 é atribuída a torção H-O-H da água livre ou absorvida.^[179]

As nanopartículas foram caracterizadas magneticamente utilizando-se um magnetoetrô SQUID que torna possível medir a variação de magnetização (M) da amostra em função do campo magnético aplicado (H). Na Figura 43, pode-se observar que a ferrita de cádmio apresentou ausência de histerese magnética, comportamento próximo ao superparamagnético, não mostrando saturação até o campo investigado (-20 KOe até 20 KOe).^[66]

Figura 43. Curva de $M \times H$ para as CdFSiNPs em 300 K .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os valores baixos de magnetização até o campo investigado ($4,78\text{ emu/g}$) são influenciados pelo revestimento inorgânico diamagnético através do fenômeno de diluição magnética, desde que a massa utilizada para o ajuste da magnetização foi a total ($\text{CdFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$).^[66] E também pode ser atribuído às desordens de superfície, comportamento de vidro de spin e spin canting (inclinação dos spins por um pequeno ângulo em vez de serem exatamente paralelos e comuns em ferritas devido a inversão

dos átomos dos sítios A e B), esses padrões criam interações frustradas, diferentemente do que é observado para materiais magnéticos totalmente alinhados, além disso, nanopartículas sintetizadas pelo método de coprecipitação podem apresentar defeitos de cristalinos.^[66,178,180–182]

Kaur et al., realizaram medidas magnéticas na mesma faixa de campo magnético para nanopartículas de 12 até 27 nm, também não observaram saturação até o campo investigado e a curva magnética apresentou ausência de histerese, caracterizando o material como superparamagnético, e atribuíram este comportamento ao fato da redistribuição dos íons Fe^{3+} entre os sítios octaédricos e tetraédricos.^[74] Os autores Enquanto Girisum e Saravanan, em seu trabalho encontram para nanopartículas de ferrita de cádmio de 35 nm um comportamento antiferromagnético.^[178]

4.1.2. Caracterização dos VFs contendo CdFSiNPs

O coacervato por ter a consistência de um gel facilita a incorporação e homogeneização das nanopartículas no material. Por outro lado, vidros fosfatos são normalmente muito higroscópicos, entretanto, é interessante chamar atenção para o fato de que as amostras obtidas neste trabalho não apresentaram nenhum sinal de higroscopicidade, mesmo não estando acondicionadas em dessecador.

As amostras vítreas contendo 0, 1, 4 e 8 % em massa de ferrita de cádmio podem ser observadas na Figura 44. A matriz é incolor e a adição de nanopartículas à amostra dá uma coloração âmbar, característica da presença de íons ferro.^[175] Isso sugere que algumas das nanopartículas adicionadas estão se dissolvendo na matriz.

Figura 44. Foto dos VFs contendo 0, 1, 4 e 8 % de CdFSiNPs.



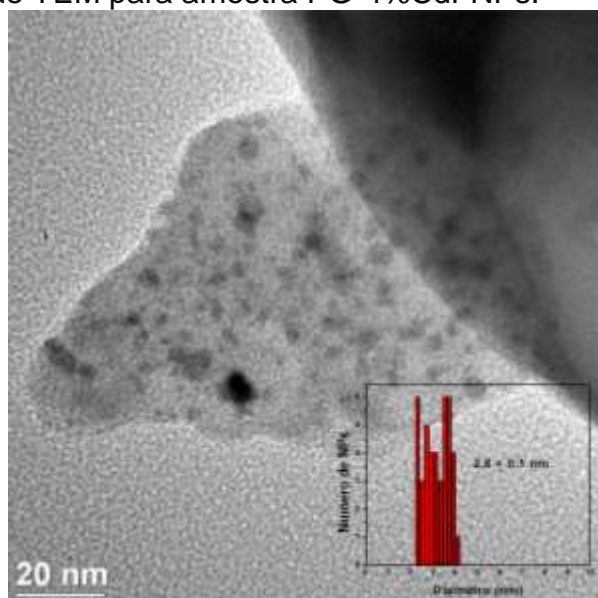
Fonte: Fotografia tirada pela autora, 2018.

Nas imagens de TEM é possível ver que as nanopartículas foram incorporadas com sucesso na matriz, apesar da amostra aparentemente conter ferro dissolvido, grande parte das nanopartículas se encontram preservadas na matriz.

Na Figura 45 observa-se a amostra VF-4% CdFSiNPs, na qual parte das nanopartículas estão mais aglomeradas e em uma parte da matriz vítrea e o inserto da Figura 45 mostra um histograma feito a partir das imagens de MET, com contagem de 42 nanopartículas. A distribuição de tamanhos encontrada apresenta diâmetros entre 2,1 e 4,2 nm e um diâmetro médio de $2,8 \text{ nm} \pm 0,1$.

Comparando este resultado com aqueles das CdFSiNPs antes da incorporação, observa-se que o diâmetro médio sofre uma redução de 29 % (de 3,9 para 2,8 nm), indicando que as nanopartículas estão reduzindo de tamanho durante a fusão do material.

Figura 45. Imagem de TEM para amostra PG-4%CdFNPs.

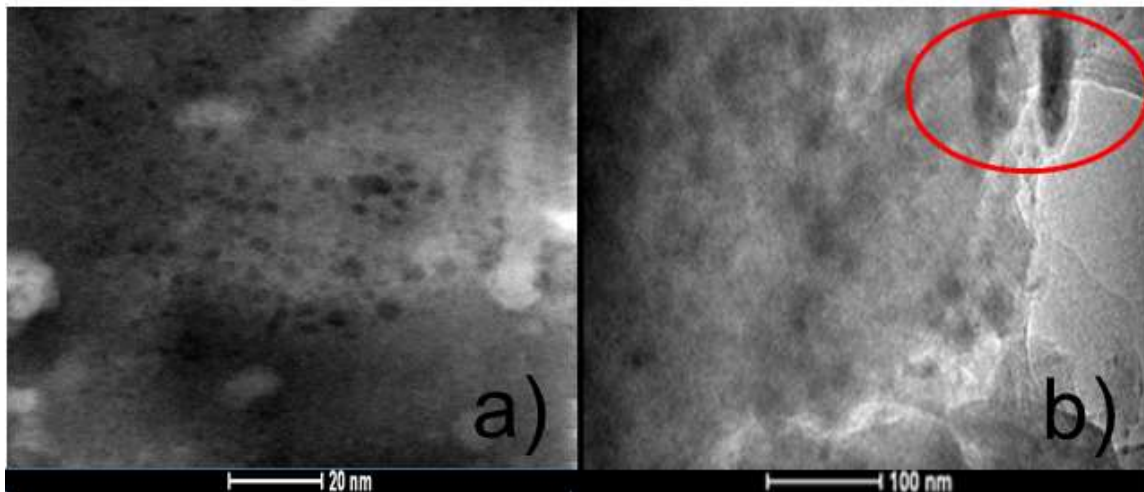


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na amostra VF-8%CdFSiNPs (Figura 46), pode-se notar alguns aglomerados de sílica que contém as nanopartículas (destacados no círculo em vermelho).

O Vidro de polifosfato provou ser um bom hospedeiro para as nanopartículas. Uma grande quantidade de nanopartículas é observada em todo o pedaço de vidro analisado tanto na Figura 46 a) como b).

Figura 46. Imagens de MET para amostra PG-8%CdFNPs em duas regiões diferentes a) e b).

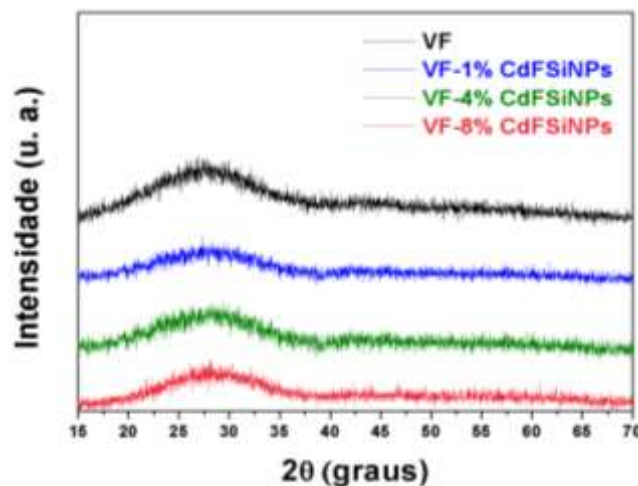


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.1.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo CdFSiNPs

O difratograma de raios X do vidro fosfato e dos VFs contendo CdFSiNPs (Figura 47), apresentaram apenas o halo de difração característico de materiais amorfos, mostrando que não houve cristalização da amostra induzida pela incorporação da nanopartículas. Isso é muito interessante uma vez que foi introduzida uma grande quantidade de nanocristais na amostra, o que pode facilmente induzir a cristalização.

Figura 47. Difratogramas de Raios X dos VFs contendo CdFSiNPs.



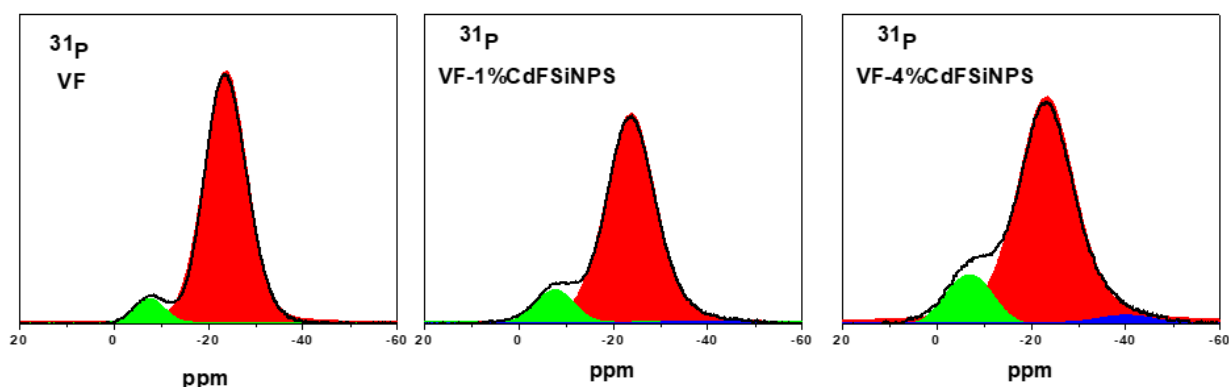
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Desde que os picos de difração das CdFSiNPs são menos intensos após o recobrimento com sílica como é observado na Figura 40, era esperado que após a incorporação das nanopartículas na matriz vítrea não fosse possível a identificação desses picos, já que a quantidade de CdFe_2O_4 é muito pequena comparada a quantidade de sílica e fosfato e está dispersa na matriz. Farag e Marzouk também não encontraram picos característicos das nanopartículas de NiO em um vidro de matriz borato devido à baixa concentração de nanopartículas.^[55]

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P foi utilizada para estudar os tipos de ligação envolvendo o fósforo que estavam presentes no material. O desafio dos estudos de RMN em materiais contendo compostos paramagnéticos consiste no fato de que os sinais de RMN podem não ser observados devido a diminuição do tempo de vida das interações, tais como interações dipolares e o fenômeno de alargamento das linhas, por este motivo só foi possível realizar a medida até a concentração de 8% de nanopartículas.

A Figura 48 apresenta os espectros obtidos para os vidros fosfatos, e a Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos do modelo de deconvolução para as amostras contendo 0, 1 e 4 % de nanopartículas.

Figura 48. Espectros de ^{31}P RMN obtidos para VF e amostras contendo 1 e 4 % de CdSiNPs. (Curvas experimentais e curvas ajustadas).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

É possível observar que os vidros fosfato preparados a partir do coacervado apresentam duas linhas de ressonância a -23,8 e -7,6 ppm, características das espécies Q² e Q¹, respectivamente. Os espectros dos vidros que contem CdFSiNPs apresentam uma perda na resolução dos espectros, sugerindo que os sinais Q¹ e Q²

são significativamente ampliados pelas interações paramagnéticas dos núcleos ^{31}P com as rotações dos elétrons dos íons Fe^{3+} .

A adição de CdFSiNPs resulta em uma diminuição das espécies Q^2 , enquanto as porcentagens das espécies Q^1 aumentam com o aumento das nanopartículas, o que significa que a incorporação causa a ruptura das pontes P-O-P. Uma nova linha de ressonância foi observada em -39,6 ppm, e pode ser atribuída à ligação de tetraedros de fosfato a espécies de silicato, P-O-Si,^[183] e a porcentagem dessas novas espécies aumentam com o aumento da concentração de CdFSiNPs. Esses resultados de RMN sugerem que a camada de silicato das CdFSiNPs é dissolvida parcialmente na rede de fosfato dos vidros, e está de acordo com os resultados de TEM mostrados anteriormente onde foi observada uma diminuição do tamanho das nanopartículas após a incorporação nos vidros.

Tabela 5. Resultados da deconvolução (Deslocamento químico, $\delta_{\text{iso}} \pm 0.5$ ppm, áreas fracionais, $\pm 2\%$, e largura) dos espectros de RMN obtidos para os vidros fosfato.

| Amostras | Deslocamento | Espécie | Áreas fracionais (%) | Largura meia altura |
|---------------|--------------|--------------|----------------------|---------------------|
| VF | -23.8 | Q^2 | 95.4 | 10.5 |
| | -7.6 | Q^1 | 4.6 | 7.4 |
| VF-1%CdFSiNPs | -23.8 | Q^2 | 92.8 | 14.7 |
| | -7.6 | Q^1 | 6.8 | 10.7 |
| | -39.6 | P-O-Si | 0.4 | |
| VF-4%CdFSiNPs | -23.3 | Q^2 | 90.0 | 14.5 |
| | -6.9 | Q^1 | 8.6 | 10.4 |
| | -39.6 | P-O-Si | 1.4 | |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A Figura 49 a) mostra o espectro Raman do VF que apresenta dois modos vibracionais principais que são atribuídos aos alongamentos simétricos $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\nu_s(\text{P-O}_{\text{terminal}})$ em 685 e 1171 cm^{-1} , respectivamente, e os movimentos de flexão O-P-O na faixa de 400-300 cm^{-1} .^[34]

O aumento da concentração de CdFSiNPs na matriz de fosfato resulta em um deslocamento da banda $\nu_s(\text{P-O}_t)$ para menores número de onda e da banda $\nu_s(\text{P-O-P})$ maiores números de onda. Para a amostra contendo 8% de CdFSiNPs o

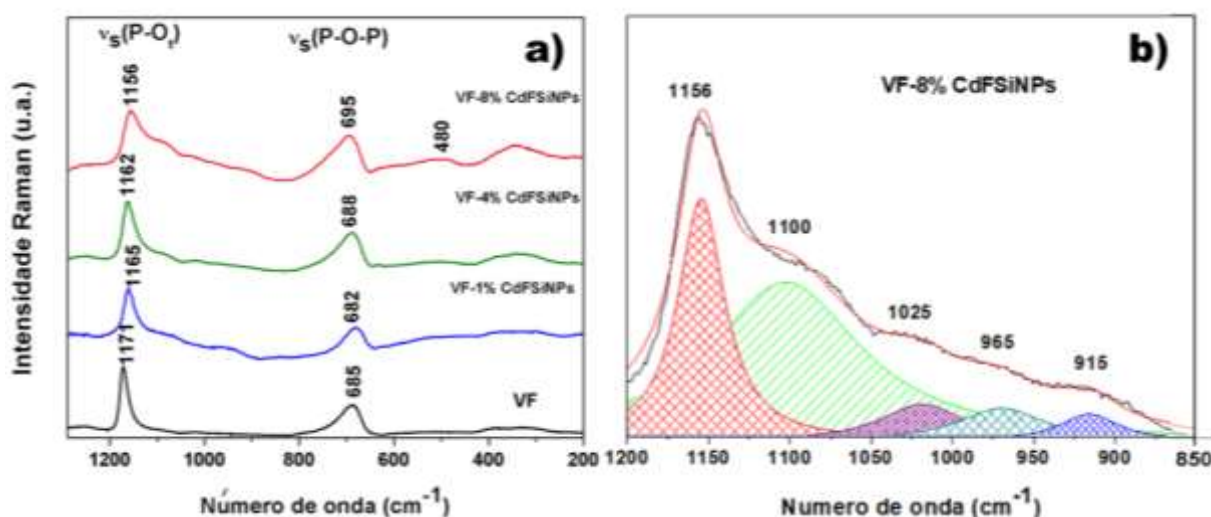
estiramento $\nu_s(\text{P-O}_t)$ é deslocado para 1156 cm^{-1} , enquanto o $\nu_s(\text{P-O-P})$ é deslocado para 695 cm^{-1} , quando comparado com o VF.

Essas diferenças do número de onda do fosfato, apesar de pequenas, indicam mudanças no comportamento dos modos vibracionais dos grupos PO_4 , as quais são induzidas pela presença dos metais de transição.^[34] Esses deslocamentos podem ser explicados devido a formação de ligações $\text{O}_t\text{-Fe}$ as quais causam diminuição da densidade eletrônica em torno das ligações P-O_t , induzindo um aumento da força de ligação P-O-P . Silva et al.,^[34] encontraram comportamento semelhante com o aumento da concentração de Ni^{2+} e Co^{2+} em vidros a partir de coacervatos.

As bandas na região entre 1100 e 915 cm^{-1} não estão presentes na matriz pura, a Figura 49 b) mostra a deconvolução feita nesta região para o VF-8%CdFSiNPs.

A banda em 1100 cm^{-1} é atribuída às contribuições do estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{P-O})$ em tetraédros do tipo Q^1 e também ao alongamento de um único átomo de oxigênio não ligado em ponte em um tetraedro de silicato.^[184,185] Enquanto a banda Raman em 1025 cm^{-1} é originada das vibrações dos alongamentos antissimétricos de ligações Si-O e P-O em ligações Si-O-Si e P-O-Si , respectivamente.^[186,187]

Figura 49. a) Espectros Raman obtidos para os VFs contendo CdFSiNPs e b) Deconvolução das bandas na região entre 1200 e 850 cm^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Já a banda em 915 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de uma estrutura fosfato Q^2 ligada a uma estrutura Q^1 , e esta de acordo com o aumento de unidades Q^1 observada por RMN, mas também foi encontrado na literatura atribuições para

banda em 915 cm^{-1} relacionadas com a vibração assimétrica das unidades tetraédricas SiO_4 .^[185,186]

As bandas em 965 cm^{-1} e 480 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento Si-O em unidades de silicato Q^2 e às vibrações de flexão de pontes de oxigênio tais como O-Si-O, respectivamente.^[184,187]

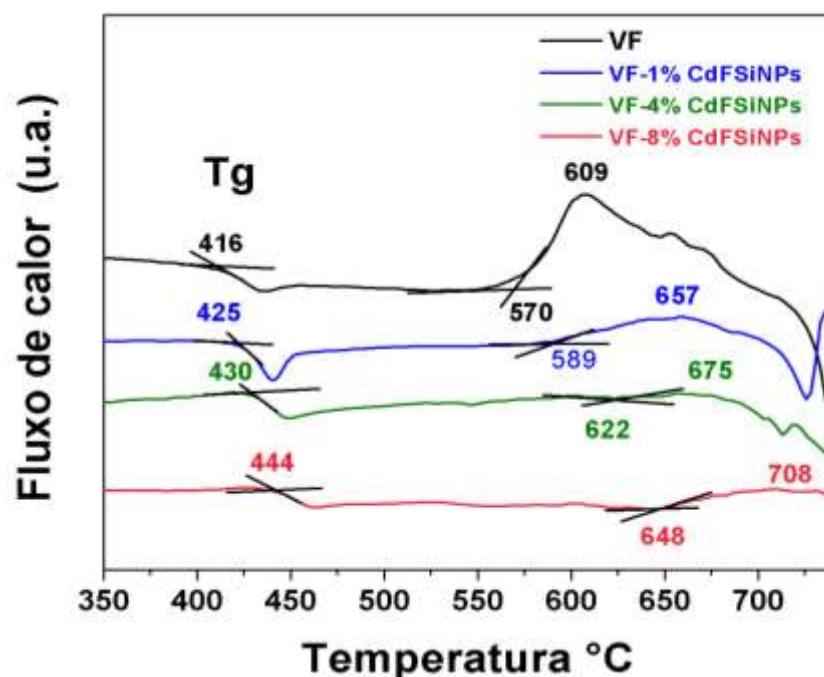
RMN e Raman estão de acordo, mostrando que as cadeias de polifosfato estão sendo quebradas enquanto alguns dos átomos de silício foram incorporados na rede do vidro fosfato.

4.1.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo CdFSiNPs

O perfil das curvas DSC para a matriz e para os vidros contendo CdFSiNPs é apresentado na Figura 50, na qual observa-se que a transição vítrea aumenta com o aumento da concentração das nanopartículas.

Isso indica que é necessário mais calor para levar o vidro do estado sólido ao estado viscoelástico, implicando um aumento no grau de rigidez estrutural, que pode ser atribuído ao aumento da concentração de sílica na estrutura, e está correlacionado com os dados de RMN e Raman.

Figura 50. Curvas de DSC dos vidros VFs contendo CdFSiNPs.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Embora a adição de nanopartículas esteja quebrando as cadeias de polifosfato, o que deveria causar diminuição na T_g, novas ligações de P-O-Si e P-O_f-Fe/Cd estão sendo formadas, promovendo a ligação entre duas cadeias de polifosfato, o que resulta em um aumento da conectividade da rede vítrea. A Tabela 6 resume os valores característicos de T_g, T_x e T_p para as amostras vítreas.

Tabela 6. Temperaturas características de T_g, T_x e T_p obtidas para os VFs contendo CdFSiNPs.

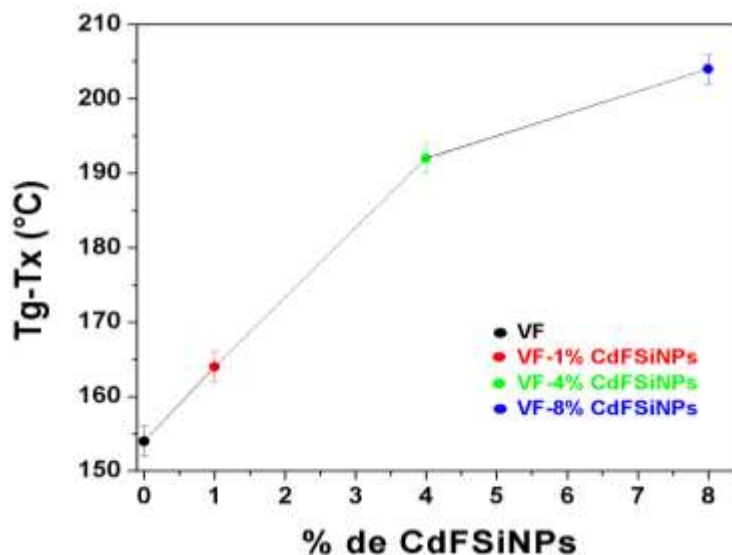
| Amostras | T _g (°C) | T _x (°C) | T _p (°C) | T _x -T _g (°C) |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| VF | 416 | 570 | 609 | 154 |
| VF-1%CdFSiNPs | 425 | 589 | 657 | 164 |
| VF-4%CdFSiNPs | 430 | 622 | 675 | 192 |
| VF-8%CdFSiNPs | 444 | 648 | 708 | 204 |

(erro ± 2 °C para T_g e T_x)

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na Figura 51 pode-se ver com clareza a tendência de aumento do parâmetro T_x-T_g com o aumento da concentração. Nenhuma evidência de cristalização foi encontrada para as amostras contendo 1, 4 e 8 % de nanopartículas, mostrando que os vidros adquiriram uma enorme estabilidade contra a cristalização.

Figura 51. Valores de estabilidade térmica (T_x-T_g) para as amostras vítreas.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Este fato é importante para aplicações tecnológicas, especialmente para a produção de fibras ópticas, uma vez que Tx-Tg superior a 100 °C facilita a preparação de amostras termicamente estáveis e com dimensões grandes.

4.1.2.3. Medidas ópticas dos VFs contendo CdFSiNPs

Os valores de índice de refração da matriz coacervato e das amostras vítreas contendo ferrita de cádmio estão dispostos na Tabela 7. O aumento da concentração de nanopartículas causa um aumento linear no índice de refração. Esse aumento pode ser atribuído a presença dos íons Fe^{3+} , devido ao seu raio atômico de 64,5 pm, possuem capacidade de polarizar os átomos vizinhos.^[188]

Tabela 7. Índices de Refração obtidos para as amostras do sistema VF (utilizando o comprimento de onda de 632,8 nm).

| Amostra | Índice de Refração |
|---------------|--------------------|
| VF | 1,527 |
| VF-1%CdFSiNPs | 1,540 |
| VF-4%CdFSiNPs | 1,548 |
| VF-8%CdFSiNPs | 1,557 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A espectroscopia na região UV-Vis-Infravermelho foi utilizada para obter espectros de absorção e transmitância. Na

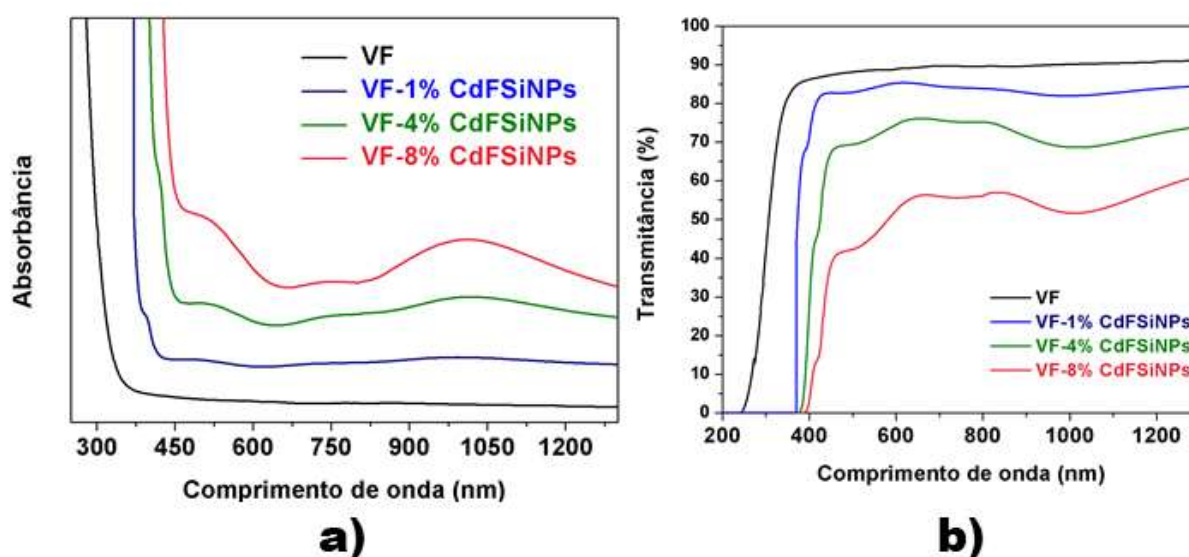
Figura 52 a) pode-se observar que as amostras com 1, 4 e 8 % de nanopartículas apresentam bandas em 415 nm (para amostras contendo 1 e 4 % de nanopartículas) e 520 nm, que podem ser atribuídas aos íons Fe^{3+} , enquanto que a banda em 1025 nm é característica de íons Fe^{2+} na matriz.^[175]

Os íons ferro podem coexistir nas formas Fe^{2+} e Fe^{3+} nas matrizes vítreas, o equilíbrio entre as duas espécies depende tanto da composição vítrea como da concentração do íon ferro e das condições de preparo da amostra.^[189] Estes resultados confirmam que parte das nanopartículas incorporadas acaba se dissolvendo. Isto ocorre devido à alta temperatura de fusão empregada na obtenção dos vidros.

Os espectros de transmitância para os VFs contendo nanopartículas está apresentado na

Figura 52 b), observa-se o deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda com aumento da concentração de CdFSiNPs. A diminuição da porcentagem de transmitância é causada pelo espalhamento de luz das amostras devido a presença de ranhuras e cordas.

Figura 52. a) Espectros de absorbância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para as amostras vítreas contendo CdFSiNPs (Os espectros foram deslocados verticalmente) e b) Espectros de transmitância obtidos para as amostras vítreas contendo CdFSiNPs.



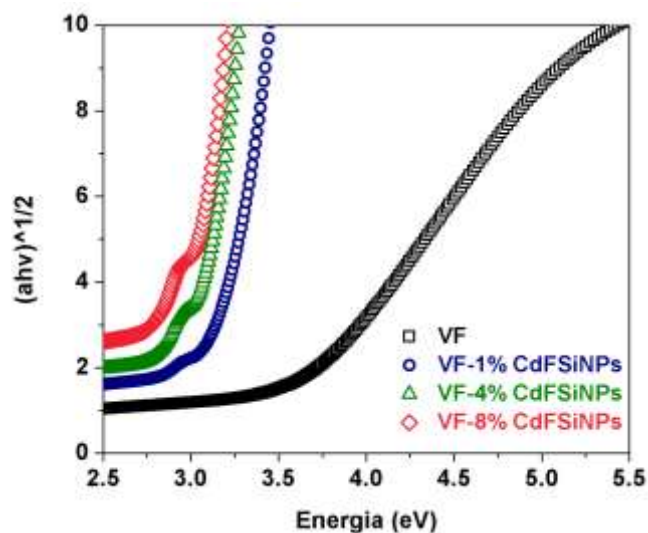
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O coeficiente de absorção (a) de um vidro é determinado na região de forte absorção, que envolve transições ópticas entre as bandas de valência e de condução, e é uma função da frequência segundo a equação $(ah\nu)^{1/n} = K' \cdot h\nu - K' \cdot E_{bg}$, onde K é a constante de absorção que depende das propriedades do material e $h\nu$ é a energia do fóton da radiação incidente; o expoente n pode ter valores de 1/2, 2, 3/2 e 3 correspondendo a transição direta, transição indireta, transição direta proibida e transição indireta proibida, respectivamente.

O limite de absorção na região do visível é comumente chamado de energia de “band gap”, e seu valor pode ser obtido a partir dos espectros de transmissão

utilizando-se o software PARAV. Neste software é inserido o espectro de transmissão dos vidros e conhecendo-se os valores dos índices de refração e espessuras dos vidros, obtém-se os valores dos parâmetros desejados (Figura 53).^[190]

Figura 53. Gráfico de $(ah\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A Tabela 8 mostra os valores de band gap óptico (E_{opt}) dos vidros determinados a partir de uma tangente traçada na intercessão da curva $(ah\nu)^{1/2} \times E$.

O E_{opt} é fortemente dependente da estrutura eletrônica e diminui com o aumento da concentração de nanopartículas, isso pode ser atribuído ao fato de que as nanopartículas introduzem novos níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução da matriz, mostrando que o band gap da matriz de polifosfato é sensível a incorporação de CdFSiNPs.

Tabela 8. Valores de band gap óptico para os VFs.

| Amostra | E_{opt} (eV) |
|---------------|----------------|
| VF | 3,42 |
| VF-1%CdFSiNPs | 3,01 |
| VF-4%CdFSiNPs | 2,98 |
| VF-8%CdFSiNPs | 2,81 |

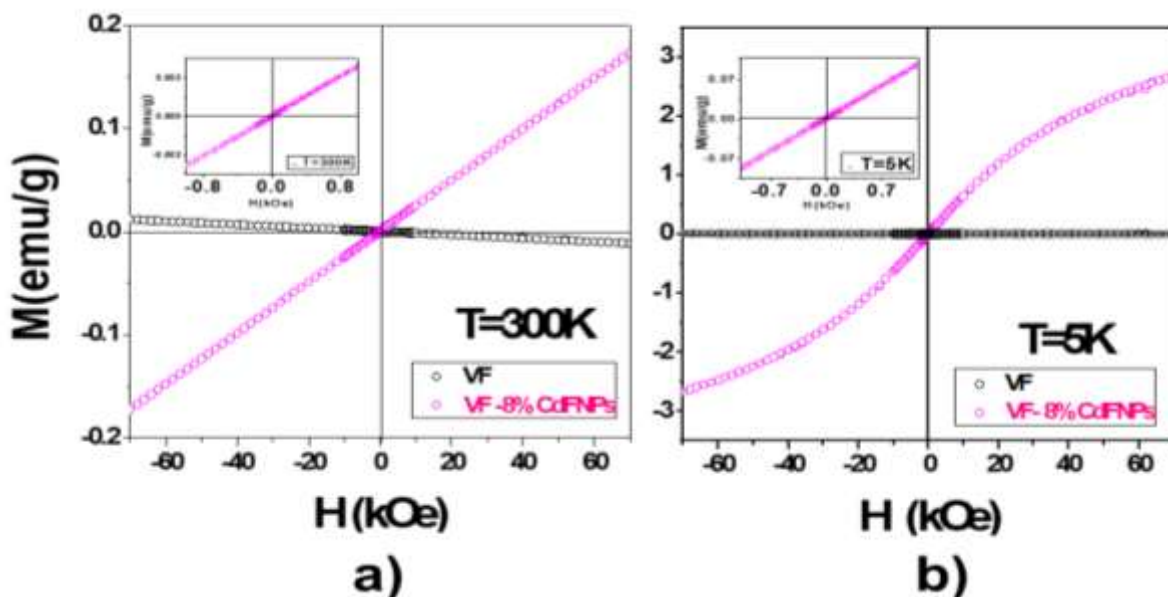
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O mesmo comportamento foi observado por Widanarto et al. em seu trabalho, no qual adicionaram nanopartículas naturais de Fe_3O_4 em uma matriz vítrea $(80 - x)\text{TeO}_2 - x\text{Fe}_3\text{O}_4 - 20\text{ZnO}$ ($0 \leq x \leq 2$), e atribuíram este comportamento à ampliação da banda de valência ou estruturas de multivalência na presença de elétrons do átomo de Fe.^[53]

4.1.2.4. Medidas magnéticas do VF contendo 8% de CdFSiNPs

As amostras VF e VF-8%CdFSiNPs também foram caracterizadas usando a técnica SQUID. As medidas magnéticas de magnetização em função do campo a 300 K (Figura 54a)) e 5 K (Figura 54 b)) da amostra VF apresentam comportamento diamagnético, enquanto que as medidas para a amostra VF-8%CdFSiNPs não apresentaram histerese magnética, mas sim um comportamento paramagnético. No campo máximo de medição (70 kOe) em 5 K, a magnetização está longe da saturação.

Figura 54. Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra VF-8%CdFSiNPs em a) $T=300\text{K}$ e b) $T=5\text{K}$.



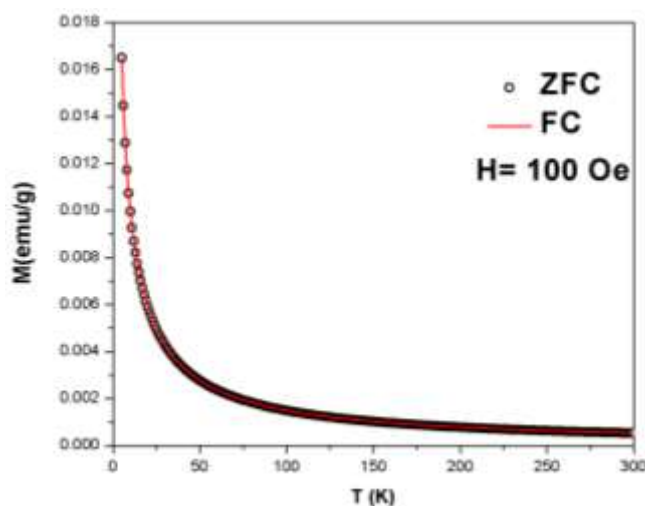
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O experimento de dependência da magnetização em função da temperatura sob um campo magnético de 100 Oe é realizado para verificar se existe alguma interação possível entre os momentos magnéticos, que se caracterizariam pela diferença entre as duas curvas (Figura 55). Como os dados indicam, não houve

irreversibilidade para nenhum dos campos aplicados, reforçando a conclusão de que a amostra tem um comportamento paramagnético, embora as CdFSiNPS previamente preparadas mostrem um comportamento superparamagnético.

Desta forma, o comportamento paramagnético obtido é atribuído a um efeito da matriz diamagnética nas nanopartículas, causando efeito de diluição magnética o que torna o sinal superparamagnético muito baixo. Além disso, a dissolução de parte das nanopartículas na matriz contribui para esse comportamento, uma vez que os íons Fe^{3+} são paramagnéticos.

Figura 55. Curvas de magnetização ZFC-FC medidas em $H = 100$ Oe para a amostra VF-8%CdFSiNPs.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

No entanto, esse comportamento paramagnético pode ter influência sobre outras propriedades do material, por exemplo, em medidas magneto-ópticas que podem mostrar efeitos interessantes. A partir desses resultados, podemos ajustar os parâmetros de síntese de nanopartículas para obter nanopartículas maiores e também ajustar o revestimento das nanopartículas, para evitar a sua dissolução uma vez que o método de incorporação das nanopartículas foi satisfatório.

4.2. Vidros contendo CoPtSiNPs

4.2.1. Caracterização das nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs

As nanopartículas foram sintetizadas utilizando como solvente o trietileno glicol dimetil éter (triglima), pois devido aos potenciais de redução do Co e da Pt serem de -0,28 e 1,2 V, respectivamente, ao se utilizar solventes próticos como álcoois e diois estes reduzem a Pt primeiro.^[191]

Ao se utilizar o triglima a redução acontece apenas após a adição do redutor borohidreto de sódio, o qual reage apenas com os precursores Co e Pt e propicia uma redução rápida de ambos induzindo a formação de vários núcleos simultâneos, evitando assim uma alta polidispersão.

Diferente das nanopartículas de CdFe₂O₄ que possuem OH na superfície, para as nanopartículas de CoPt é necessário utilizar um agente de acoplamento silano como *primer* para funcionalizar a superfície da nanopartícula, para posterior crescimento da camada de SiO₂, por isso foi utilizado o APTS.^[115]

O padrão de DRX das nanopartículas CoPt e CoPtSiNPs tratadas termicamente em diferentes temperaturas é apresentado na Figura 56, como já mencionado o tratamento térmico é necessário para ordenamento dos átomos e formação da estrutura tfc (L1₀) que possui maior coerividade do que a estrutura cfc (L1₂).

Para a amostra CoPtSiNPs-25 °C são observados os planos (111), (200) e (220) em 40,3 °, 46,9 ° e 68,8 °, respectivamente, de acordo com o padrão (JCPDS-29-499) da liga CoPt₃ com estrutura do tipo L1₂. Mesmo com a adição dos metais precursores na proporção 1:1, e a utilização do borohidreto como redutor a estrutura resultante foi na proporção Co/Pt de 1:3, de fato durante a lavagem das nanopartículas foi observado uma coloração azul indicando perda de íons Co²⁺ não reduzidos.

Quando uma amostra foi tratada em 500 °C os picos de difração foram levemente deslocados para direita com valores intermediários aos da estrutura cúbica e tetragonal indicando a coexistência das duas fases, Zhang et al.^[192] também observou esse comportamento para amostras tratadas a 600 °C.

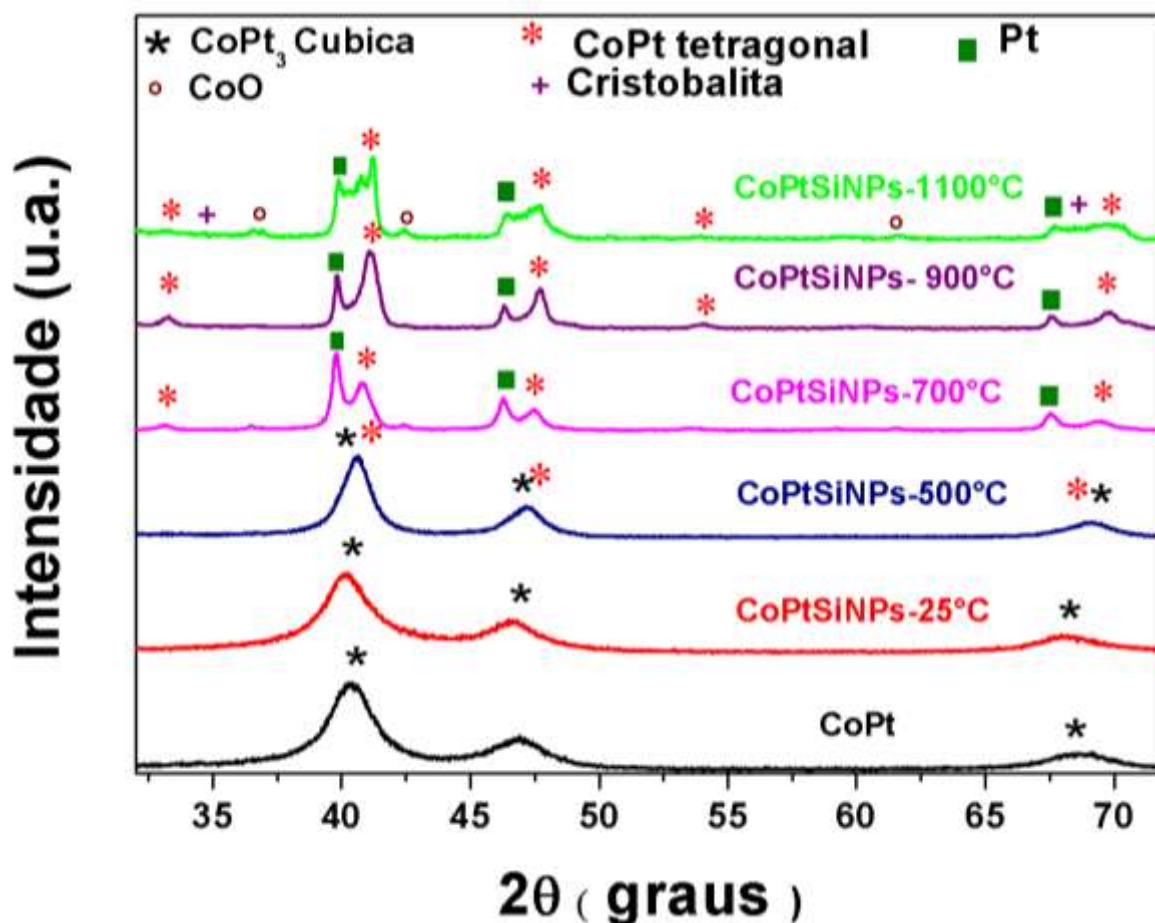
Já para a amostra tratada em 700 °C são observados os planos (110), (111), (200) e (220) localizados em 33,1 °, 40,8 °, 47,5 ° e 69,5 °, respectivamente, os quais são indexados à liga CoPt com estrutura do tipo L1₀ de acordo com o padrão (JCPDS-43-1358). Também foram observados os planos (111), (200) e (220) da Pt (JCPDS 87-0647), indicando que o excesso de Pt está cristalizando, este comportamento também foi observado por Huang et al.^[193]

Zhang et al.^[192] e Penuelas et al.^[194] também observaram a formação da estrutura tfc após um tratamento térmico de 700 °C.

A amostra CoPtSiNPs-900 °C apresentou os mesmos picos da amostra CoPtSiNPs-700 °C, mas com os picos referentes à estrutura tetragonal mais intensos, e dois novos picos dessa fase foram indexados como (201) e (202), localizados em 54,1 ° e 70,8 °, respectivamente, mostrando que a cristalização dessa fase foi melhorada. Também foram observados traços bem pouco intensos de cristobalita mostrando que a 900 °C a casca de sílica começa a cristalizar.

Em 1100 °C é possível observar os picos indexados a Pt e a liga CoPt e além dessas fases foram identificados traços de CoO, devido a oxidação da partícula, e de cristobalita.

Figura 56. DRX das nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs tratadas térmicamente em diferentes temperaturas.



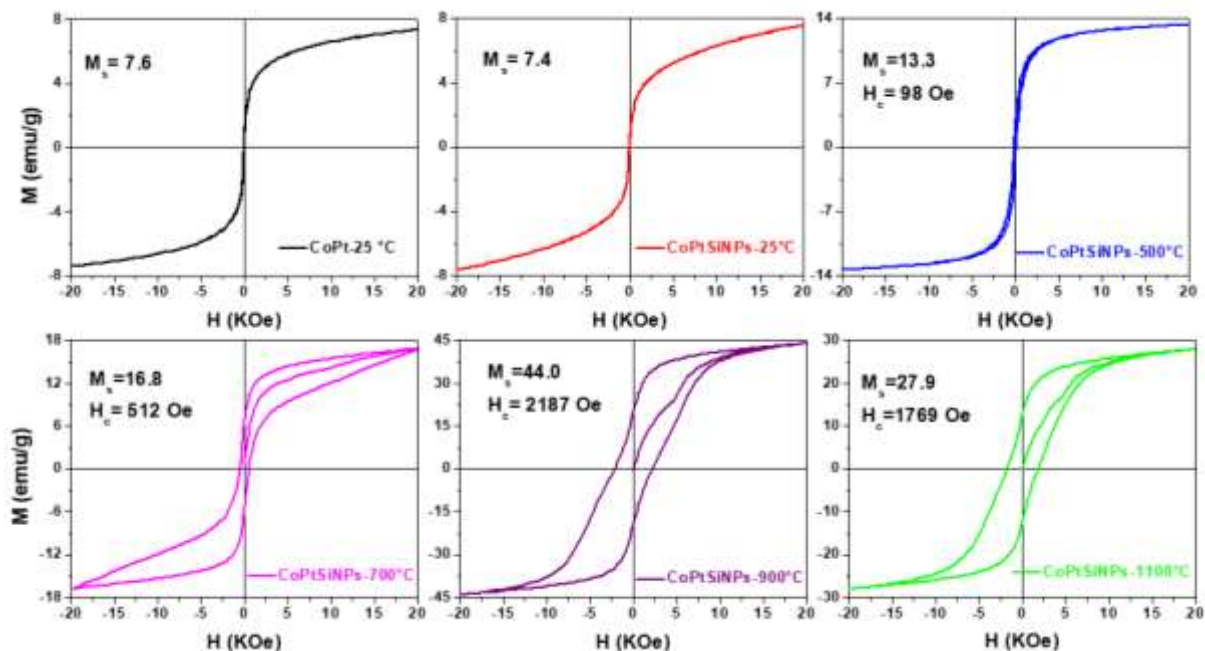
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A medida de fluorescência de raios X da amostra CoPtSiNPs-25 foi realizada para descobrir a proporção de CoPt dentro do revestimento de sílica, para posterior ajuste das curvas de magnetização. As porcentagens obtidas foram: 12,40 % de Co,

41,65 % de Pt, 21,44 % de Si e 24,49 % de O, o que resulta em uma razão de Pt/Co de 3,4, com a composição da liga sendo de $\text{CoPt}_{3,4}$, a qual esta de acordo com o DRX e confirma que existe um excesso de platina. A proporção total de $\text{CoPt}_{3,4}$ e SiO_2 é de 54,04 % e 45,93 %, respectivamente.

As curvas de magnetização em função do campo aplicado de, -20 a +20 KOe, em temperatura ambiente são mostradas na Figura 57. Para as nanopartículas com e sem recobrimento de silica a 25 °C os valores de M_s são 7,6 e 7,4 emu/g, respectivamente, e estão longe da saturação no campo investigado, este valor de M_s esta de acordo com o reportado por Chinnasamy et al,^[191] de 8 emu/g para nanopartículas de 4 nm. As amostras não apresentaram campo coercivo e o comportamento observado é o superparamagnético. A amostra tratada a 500 °C apresentou um aumento de M_s e um pequeno H_c de 98 Oe, atribuído a presença da fase $L1_0$.

Figura 57. Curvas de $M \times H$ (em 300 K) para as nanopartículas de CoPt e CoPtSiNPs tratadas termicamente em diferentes temperaturas por 2 h.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os maiores valores de M_s e H_c foram obtidos para a amostra CoPtSiNPs-900 °C sendo estes 44,0 emu/g e 2187 Oe, respectivamente, a qual possui um comportamento ferromagnético. Esses altos valores são devidos à formação de nanopartículas com estrutura $L1_0$ em consequência do aumento da temperatura de

tratamento térmico. Embora sejam reportados H_c maiores, entre 3000 e 4000 Oe para nanopartículas tratada acima de 800 °C deve levar-se em conta a fase de Pt, que não é magnética, foi observada no DRX o que influencia na coercividade, além disso os tamanhos não são os mesmos, mas os resultados estão coerentes e de acordo com os reportados na literatura.^[191,192] As mudanças estruturais que promovem um aumento da anisotropia magnetocristalina induzem um forte acoplamento ferromagnético e além disso, o aumento da coercividade também está relacionado com o aumento do tamanho e com a interação interpartículas que é controlada pela distância entre elas. Esses resultados magnéticos estão de acordo com a evolução estrutural observada na difração de raios X.

Para a amostra tratada a 1100 °C observou-se que ocorreu uma redução tanto nos valores de M_s como de H_c , comparados com a amostra CoPtSiNPs-900, isso pode ser explicado em conjunto com o resultado obtido por DRX, no qual verificou-se que ocorreu oxidação pois foram verificados picos pouco intensos de CoO, isso causa mudanças estruturais que afetam diretamente esses parâmetros, além disso a cristalização da sílica pode estar dificultando a difusão e crescimento para além do diâmetro da amostra tratada a 900 °C.

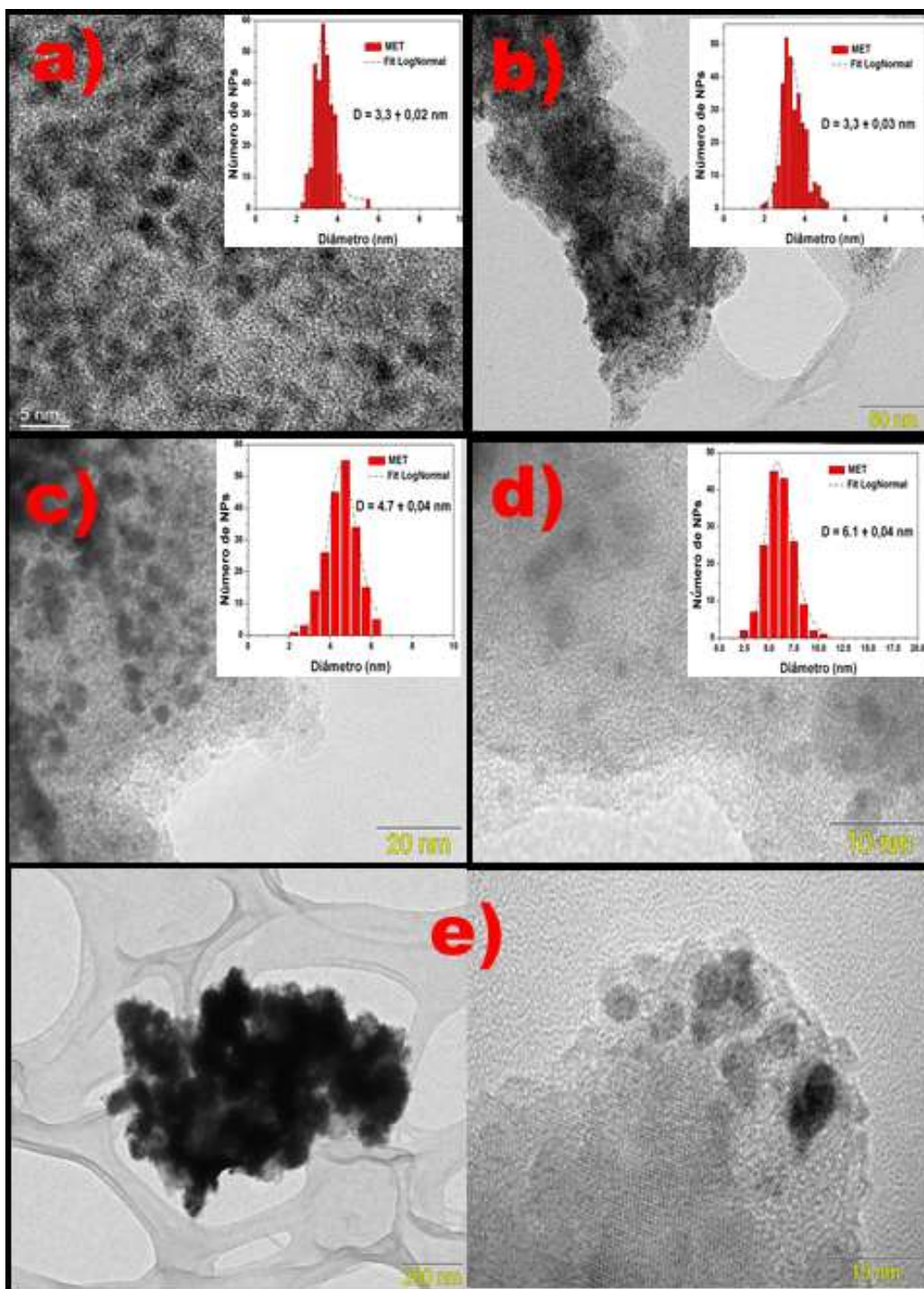
Sendo assim as nanopartículas CoPtSiNPs-900, as quais apresentaram melhores respostas magnéticas, foram escolhidas para serem incorporadas no vidro fosfato.

A Figura 58 mostra as imagens de MET e a distribuição de tamanho encontradas para as nanopartículas após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

As amostras CoPt-25°C e CoPtSiNPs-25°C apresentaram o mesmo tamanho médio de 3,3 nm. Pode-se observar que o recobrimento de sílica não foi monodisperso, assim como para as CdFSiNPs, resultando em aglomerados de SiO₂. Para as amostras tratadas a 500 e 700 °C os diâmetros médios obtidos foram de 4,7 nm (entre 2 e 6,5) e 6,1 nm (entre 2,5 e 11), mostrando que o tratamento térmico acarreta na difusão das nanopartículas dentro da camada de sílica e no crescimento.

Para a amostra CoPtSiNPs-1100°C não foi possível obter a distribuição de tamanho devido à grande aglomeração das partículas, é possível observar planos cristalinos em algumas partes da camada de sílica confirmando os traços de cristalização da fase cristobalita observada no DRX.

Figura 58. Imagens de MET para as amostras a) CoPt-25°C, b) CoPtSiNPs-25°C, c) CoPtSiNPs-500°C, d) CoPtSiNPs-700°C e e) CoPtSiNPs-1100°C. Os insertos mostram a distribuição de tamanhos encontradas para as nanopartículas.

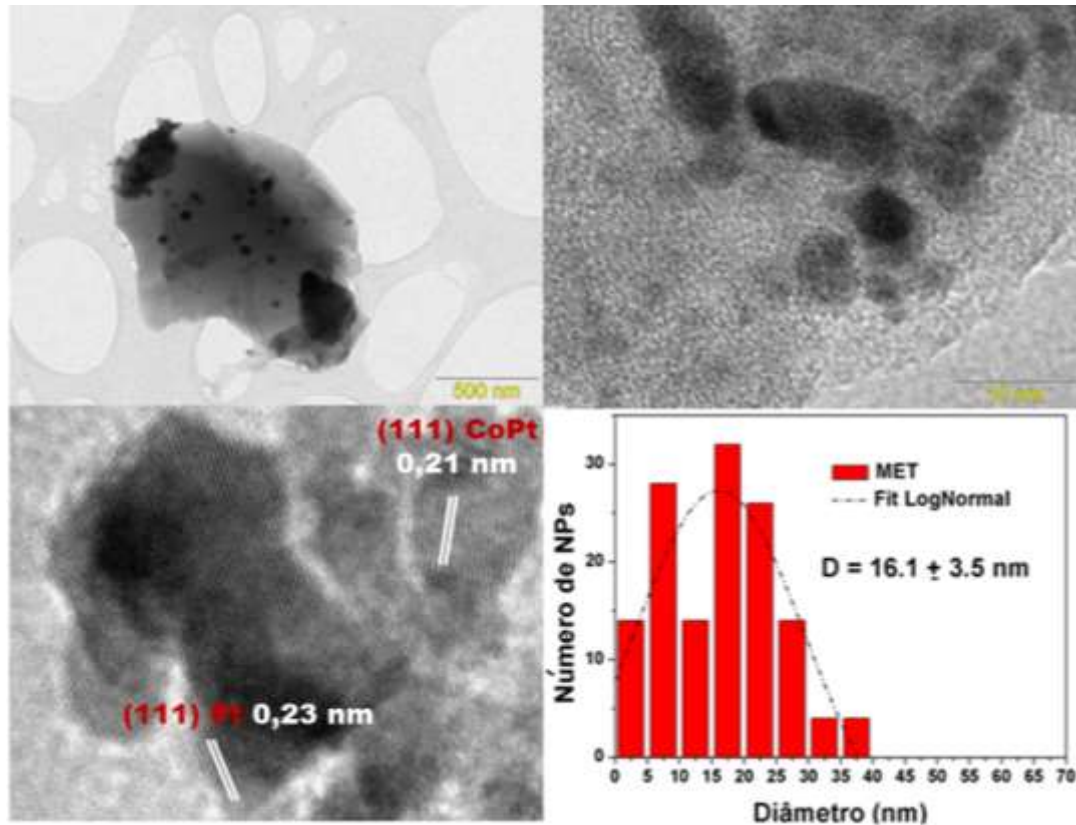


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na Figura 59 são apresentadas algumas imagens de MET da amostra CoPtSiNPs-900°C, a partir das quais pode-se observar uma variedade de tamanhos de nanopartículas de CoPt, o histograma mostra que a distribuição de tamanho variou

entre 2,5 a 40 nm com diâmetro médio de 16,1 nm. Também é possível ver que as nanopartículas tratadas a 900 ° C são altamente cristalinas.

Figura 59. Imagens de MET e histograma de distribuição de tamanho para a amostra CoPtSiNPs-900°C.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A distância interplanar de 0,21 nm foi identificada e é indexada ao plano (111), também foi encontrada a distância interplanar de 0,23 nm que é indexada ao plano (111) da Pt. Esses resultados de grande cristalinidade e maior diâmetro médio corroboram com os resultados magnéticos de maiores M_s e H_c apresentados por essa amostra.

4.2.2. Caracterização dos vidros contendo CoPtSiNPs

Foram preparadas amostras contendo CoPtSi900 em três diferentes % em massa, sendo elas 0,5, 1 e 2 %. Foram usadas baixas porcentagens para investigar o comportamento das nanopartículas, a amostra com 2% apresentou uma coloração fume muito intensa e acima de 2% as amostras ficaram opacas. Também foi

preparada uma amostra com 0,06 % em massa de íons Co^{2+} (VF-0,06% Co^{2+}) e uma amostra com nanopartículas de CoPtSiNPs sem tratamento térmico (VF-1%CoPtSi25) a fim de observar o comportamento e comparar com as amostras VF0,5%CoPtSi900, VF-1%CoPtSi900 e VF-2%CoPtSi900.

Na Figura 60 estão dipostos os vidros obtidos. A primeira observação que pode ser feita é quanto a coloração da amostra contendo uma baixa % de íons Co^{2+} , de fato este íon confere cores intensas a matriz fosfato mesmo em concentrações tão baixas como 0,005 %.^[175] As amostras contendo as nanopartículas de CoPtSi900 são transparentes e apresentaram coloração cinza, a qual se intensificou com aumento da % adicionada.

Figura 60. Foto dos VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.

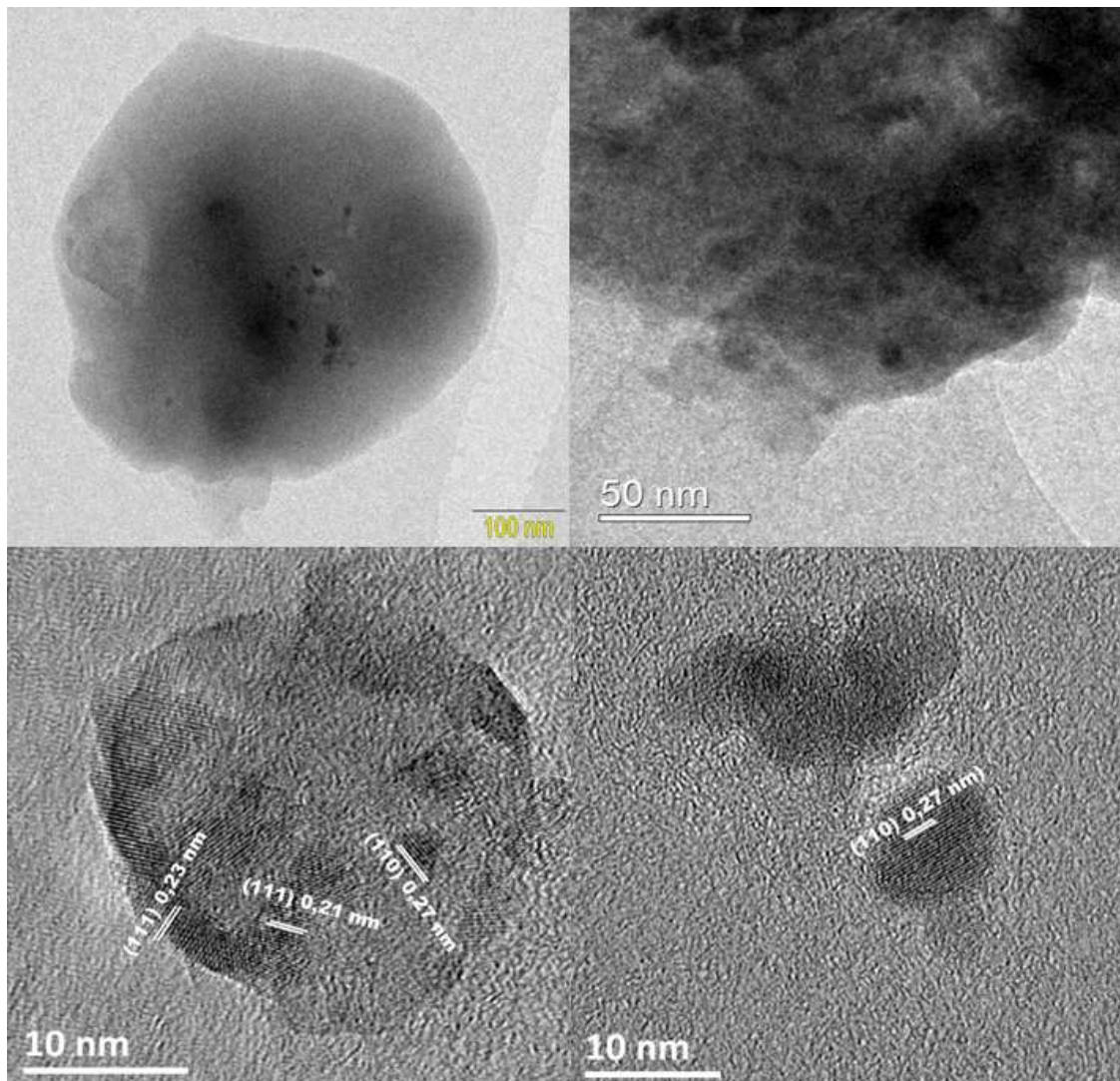


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Foram realizadas imagens de MET para a amostra VF-2%CoPtSi900, Figura 61, onde observa-se as nanopartículas na amostra e alguns aglomerados contendo maior concentração de CoPt. Quando foram realizadas imagens de MET-AR nas regiões mais concentradas foi possível observar os planos cristalinos das nanopartículas dentro da matriz fosfato com distâncias interplanares de 0,21, 0,27, que são indexados aos planos (111) e (110) da liga CoPt, respectivamente e 0,23 nm que corresponde ao plano (111) da Pt. Esses resultados confirmam a possibilidade da incorporação de nanopartículas bimetálicas em vidros fosfatos.

Nas imagens pode-se notar que o vidro apresentou nanopartículas um pouco menores do que o tamanho médio das CoPtSiNPs-900°C de 16,1 nm, indicando que a camada de sílica pode ter dissolvido e parte da nanopartícula foi dissolvida e se incorporou a matriz.

Figura 61. Imagens de MET e MET-AR para o vidro VF-2%CoPtSi900 em diferentes regiões.

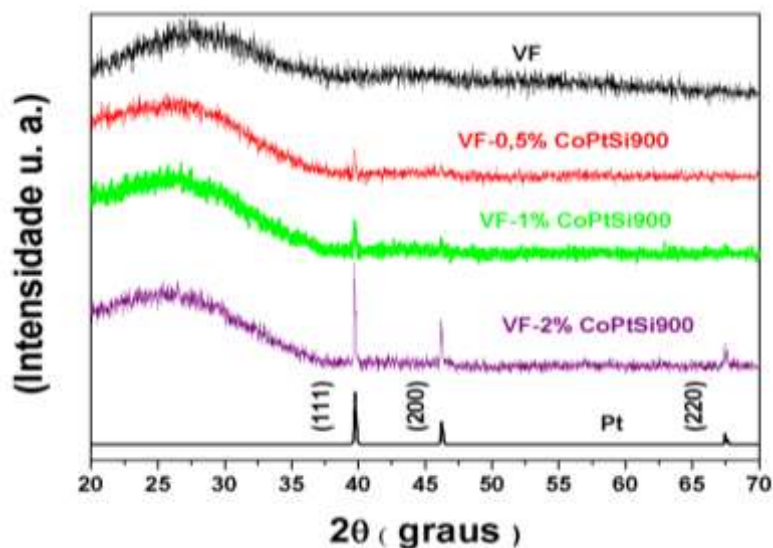


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.2.2.1. Caracterização estrutural dos VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.

A Figura 62 apresenta difratogramas de raios X do vidro fosfato, e das amostras VF-0,5%CoPtSi900, VF-1%CoPtSi900 e VF-2%CoPtSi900. Além do halo de difração característico de materiais amorfos, são observados os picos referentes aos planos (111), (200) e (220) da platina, mas estes picos são muito estreitos comparados aos geralmente observados para materiais em escala nanométrica. As amostras não apresentaram picos referentes a liga CoPt.

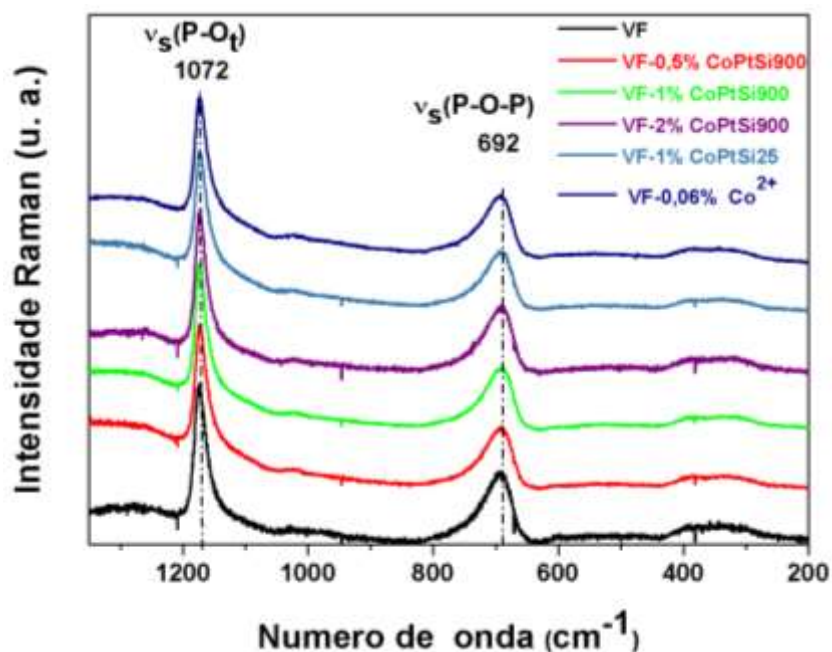
Figura 62. Difractogramas de Raios X das amostras contendo 0,5, 1 e 2% de CoPtSi900.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os espectros Raman das amostras de VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900, Figura 63, apresentaram o mesmo perfil com os modos vibracionais principais em 1172 e 692 atribuídos aos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{P-O}_{\text{terminal}})$ e $\nu_s(\text{P-O-P})$, respectivamente, e os movimentos de flexão O-P-O na faixa de 400-300 cm^{-1} .

Figura 63. Espectros Raman obtidos para os VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.



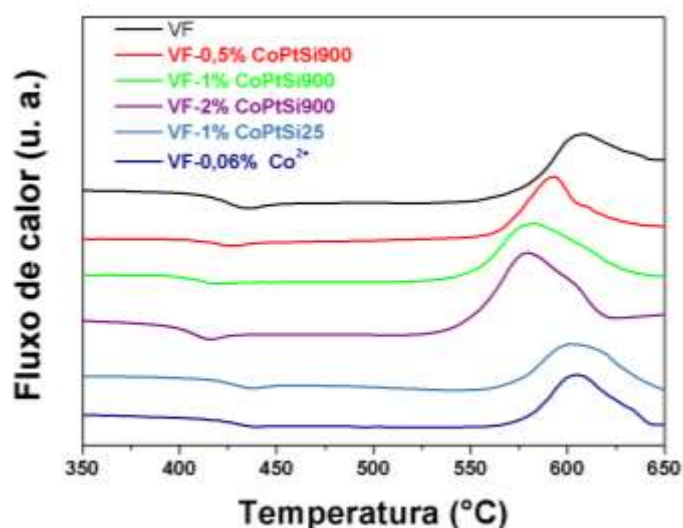
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Não foram observados nem alargamento e nem deslocamento das bandas principais para essas amostras, indicando que mesmo para o vidro contendo íons Co^{2+} a concentração não foi suficiente para promover mudanças na estrutura das cadeias fosfato, como foi observado para o sistema CdFSiNPs.

4.2.2.2. Análise térmica dos vidros dos VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.

A partir das curvas de DSC da Figura 64, verifica-se que para as amostras contendo CoPtSi900 a T_g e a T_p diminuem com o aumento da % de nanopartículas, mostrando esse sistema apresenta um comportamento contrário ao do sistema contendo CdFSiNPs.

Figura 64. Curvas de DSC obtidos para os VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os valores de T_g , T_x , T_p e $T_x - T_g$ são apresentados na Tabela 9, na qual observa-se que o parâmetro $T_x - T_g$ diminui de 154 °C (VF) para 135 °C (VF-2%CoPtSi900). Isso indica que mesmo pequenas porcentagens de CoPtSi900 causam uma desestabilização das propriedades térmicas do material. O que é atribuído a maior cristalização dessas partículas, pois foram verificados traços de cristobalita no DRX mostrando que a sílica já havia iniciado a cristalização em 900 °C, além disso foram verificados picos de Pt no DRX do vidro.

Para a amostra VF-1%CoPtSi25, para a qual as nanopartículas não passaram por tratamento térmico, foi observado um aumento na Tg de 2 °C, isso colabora para a explicação dada acima, já que para a amostra VF-1%CoPtSi900 a Tg diminuiu 12 °C, quando comparado ao VF.

Para o vidro VF-0,06%Co²⁺ a Tg aumentou 6 °C indicando que os íons Co²⁺ estão promovendo a ligação entre cadeias fosfato.

Tabela 9. Temperaturas características de Tg, Tx e Tp obtidas para os os VFs contendo Co²⁺, CoPtSi25 e CoPtSi900.

| Amostras | Tg (°C) | Tx (°C) | Tp (°C) | Tx-Tg (°C) |
|--------------------------|---------|---------|---------|------------|
| VF | 416 | 570 | 609 | 154 |
| VF-0,06%Co ²⁺ | 422 | 578 | 603 | 156 |
| VF-1%CoPtSi25 | 418 | 573 | 605 | 155 |
| VF-0,5%CoPtSi900 | 413 | 558 | 592 | 145 |
| VF-1%CoPtSi900 | 404 | 544 | 581 | 140 |
| VF-2%CoPtSi900 | 402 | 537 | 578 | 135 |

(erro ± 2 °C para Tg e Tx)

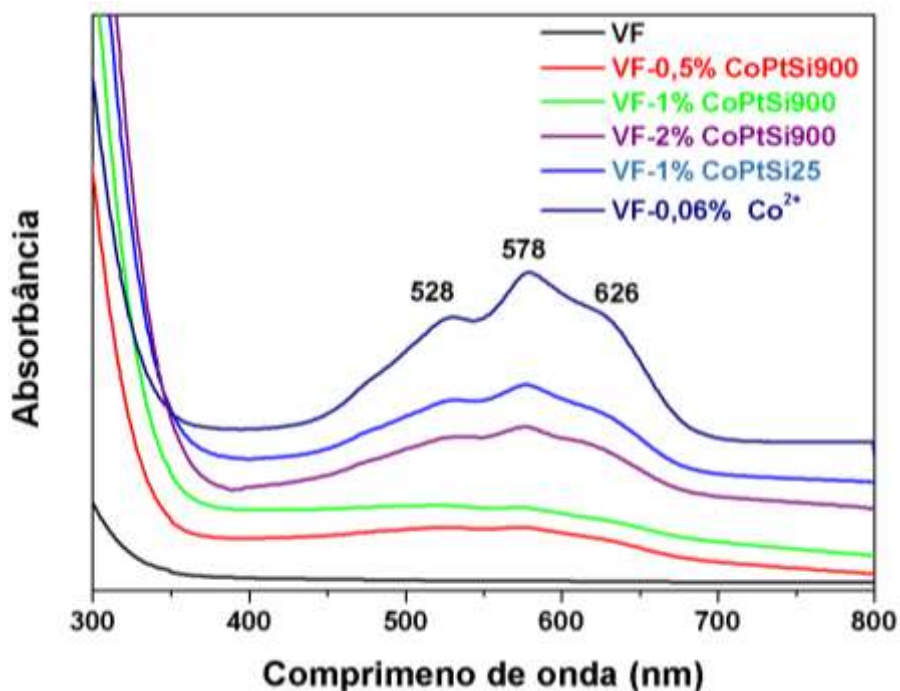
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.2.2.3. UV-Vis dos VFs os VFs contendo Co²⁺, CoPtSi25 e CoPtSi900.

As medidas de UV-Vis dos obtidos para os VFs contendo Co²⁺, CoPtSi25 e CoPtSi900 estão apresentadas na Figura 65, todas as amostras foram polidas com uma espessura de 1 mm.

Segundo Navarro,^[175] normalmente vidros fosfatos apresentam coloração azul quando os íons Co²⁺ ocupam sítios tetraédricos caracterizada por uma banda de absorção tripla em 540, 590, 640 nm as quais podem ser ligeiramente deslocadas dependendo da composição do vidro. E apresentaram coloração roxa quando os íon Co²⁺ estiverem coordenados octaedricamente na estrutura, com uma banda característica em 510 nm. Como podemos observar pela cor da amostra VF-0,06%Co²⁺ e pela banda intensa de absorção tripla característica em 528, 578 e 626 nm, correspondendo às transições $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$, respectivamente, cujo desdobramento é atribuído a uma distorção de Jahn-Teller, os íons Co²⁺ estão cordenados tetraedricamente na matriz.

Figura 65. Espectros de absorbância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para os VFs contendo Co^{2+} , CoPtSi25 e CoPtSi900. (Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.)



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Todas as amostras investigadas apresentaram a banda característica de íons Co^{2+} indicando que parte das nanopartículas, se dissolveram e os íons Co^{2+} se coordenaram tetraédricamente na matriz.

Observa-se também que a amostra VF-1%CoPtSi25 apresenta uma absorção mais intensa do que a VF- 1%CoPtSi900, e de fato a coloração dessa amostra foi de um tom mais azulado enquanto que no segundo caso foi cinza, respectivamente. Isso indica que o tratamento térmico a 900 °C protegeu mais as nanopartículas durante a fusão, e uma menor quantidade de íons Co^{2+} se incorporou à matriz. Além disso as intensidades de absorção das amostras VF-1%CoPtSi25 e VF-2%CoPtSi900 foram parecidas, colaborando com a explicação.

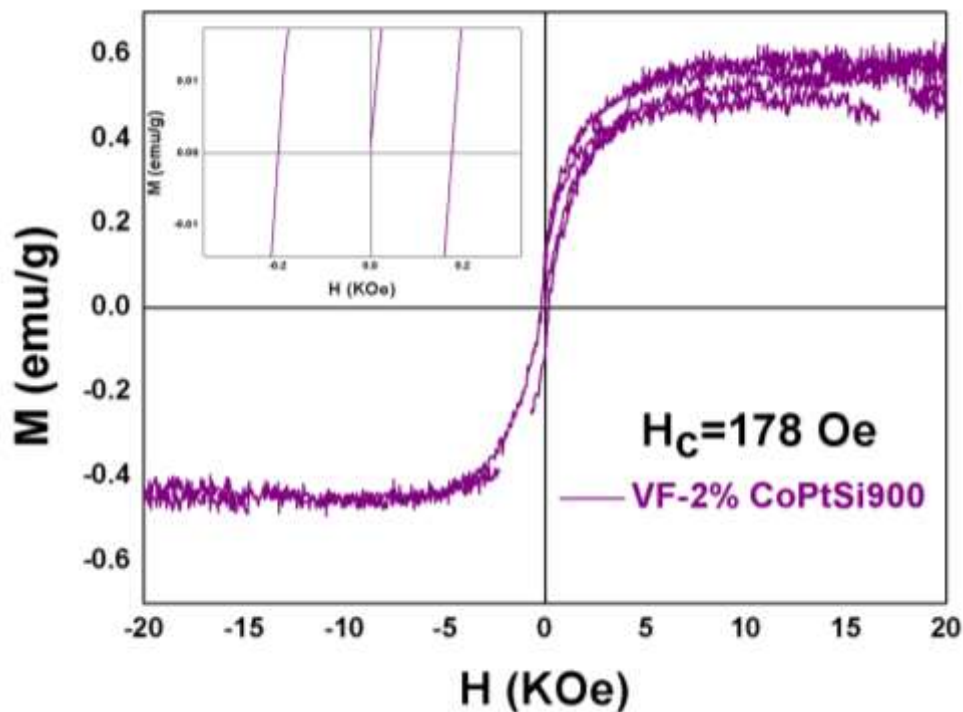
4.2.2.4. Medida magnética do VF-CoPtSi900

Embora a massa de CoPt adicionada ao precursor coacervato seja conhecida (desde que 2 % em massa de CoPtSi900 corresponde a 0,1 g, e 54,04 % disso é CoPt, o que resulta em 0,054 g de CoPt), o ajuste da massa de vidro utilizada para

fazer a medida de SQUID por esse valor resultaria em um erro muito grande, pois, como observado por MET a amostra não é homogênea, existem regiões com concentração de NPs e outras sem, além disso as NPs foram incorporadas no coacervato em gel, portanto água foi eliminada durante o tratamento térmico, e após a fusão do vidro, parte do material fundido fica grudado no cadinho, o que impossibilita saber a massa total correta de vidro obtido. Por esses motivos a magnetização em emu/g foi dividida pela massa total da amostra de vidro, resultando em baixos valores devido a diluição magnética causada pela casca de sílica e pela matriz fosfato.

A medida magnética de MxH a 300 K da amostra VF-2%CoPtSi900, Figura 66, apresentou um comportamento próximo ao ferromagnético, com um baixo valor de H_c de 178 Oe, quando comparado a amostra CoPt900 que possui um H_c de 2178 Oe.

Figura 66. Magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra VF-2%CoPtSi900 em 300 K.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Segundo Liang et al. ^[195] a coercividade depende da magnetização de saturação, da anisotropia e dos parâmetros estruturais correspondentes.

Como observado por MET o vidro apresentou nanopartículas um pouco menores do que o tamanho médio das CoPtSiNPs-900°C, embora alguns aglomerados maiores sejam visíveis, e pelo UV-Vis foi observado que parte das

nanopartículas dissolveram devido a presença de íons Co^{2+} em coordenação tetraédrica.

Isso pode causar desordens de vidro de spin (spin glass) na superfície das nanopartículas acarretando em imperfeições no número de coordenação, influenciando assim nas propriedades magnéticas obtidas após a incorporação no vidro, já que agora parte dessas partículas estão em um outro ambiente e em contato com os componentes do vidro e as distâncias interpartículas são diferentes do que eram para o pó das CoPtSiNPs-900°C antes da incorporação. Anigrahawati et al.,^[54] também notou esse comportamento após incorporar Fe_3O_4 de 70 nm em uma matriz fosfato.

Além disso no vidro essas partículas estão “congeladas” sendo mais difícil ocorrer o alinhamento com o campo magnético. Embora o resultado não tenha sido o mesmo das nanopartículas, a amostra apresentou sinal magnético com pequena histerese, mostrando que é possível tornar o vidro magnético incorporando nanopartículas previamente sintetizadas. Estudos magnéto-ópticos estáticos e dinâmicos estão sendo realizados.

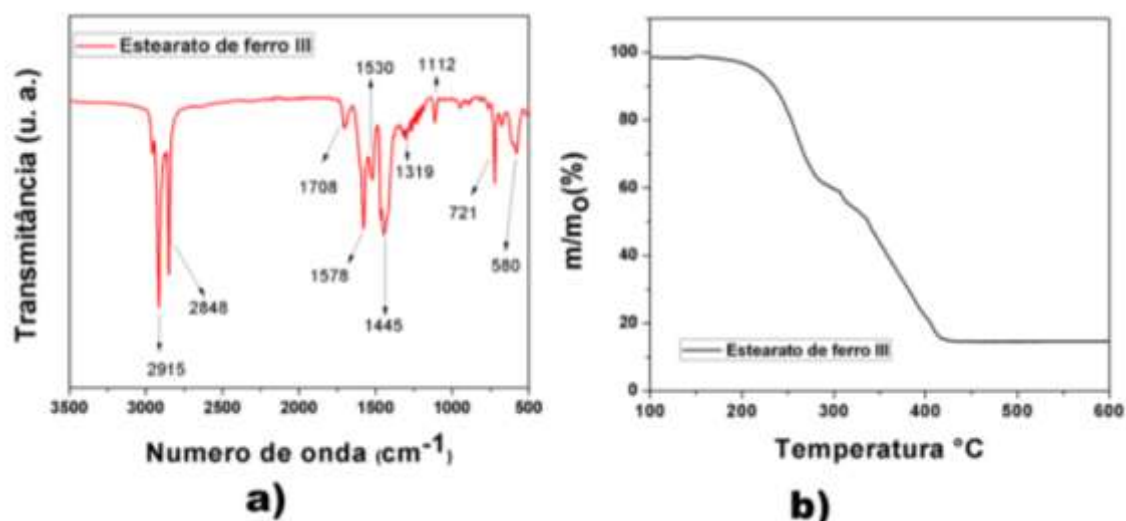
4.3. Vidros contendo FeO@SiNPs

4.3.1. Caracterização precursor e das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e FeO@SiO₂

4.3.1.1. Caracterização do estearato de ferro III

O estearato de ferro III é composto por um íon ferro trivalente (Fe^{3+}) e três ligantes estearato ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$),^[196] desta forma um espectro de IV foi realizado afim de confirmar se o composto sintetizado apresentava as principais bandas características (Figura 67 a)).

Figura 67. Caracterização do estearato de ferro III sintetizado a) espectro de infravermelho b) Curva de TGA.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Para o composto sintetizado os valores encontrados foram 1577 e 1530 cm^{-1} para os estiramentos assimétricos $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e 1445 cm^{-1} para o estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Por fim a banda em 721 cm^{-1} é atribuída a deformação do CH_2 , $\rho(\text{C-H})$, e a banda em 580 cm^{-1} corresponde ao estiramento metal-oxigênio $\nu(\text{Fe-O})$.^[197,198]

Tabela 10. Atribuições das bandas de infravermelho do estearato de ferro III.

| Atribuições | Estearato de ferro III (Sintetizado) | Estearato de ferro III (Literatura) |
|---------------------------------|---|--|
| cm^{-1} | | |
| $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ | 2915 | 2918 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ | 2848 | 2850 |
| $\nu(\text{C=O})$ | 1708 | 1714 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | 1577 , 1530 | 1571 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | 1445 | - |
| $\nu(\text{C-O})$ | 1319 | 1315 |
| $\nu(\text{C-O})$ | 1112 | 1112 |
| $\rho(\text{C-H})$ | 721 | 720 |
| $\nu(\text{Fe-O})$ | 580 | 580 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A Figura 67 b) mostra a curva de TGA para o estearato de ferro III e tem o mesmo perfil da curva apresentada por Baaziz et al.,^[81] pode-se observar que a decomposição do precursor ocorre em uma ampla faixa de temperatura entre 210 e 410 °C. Este fato é importante, pois permite um maior controle do tamanho das nanopartículas utilizando-se diferentes tipos de solvente uma vez que a temperatura irá controlar a formação dos monômeros, que são as unidades mínimas de nanocristais de óxido de ferro.^[108]

Desta maneira utilizando-se solventes com alto ponto de ebulição com temperaturas maiores do que a do passo de nucleação, mais monômeros estarão disponíveis para o posterior crescimento das nanopartículas.^[107] Dermortière et al.,^[108] por exemplo obtiveram nanopartículas de óxido de ferro de 11,2 nm utilizando dioctil-éter e de 22,7 nm utilizando docoseno (com pontos de ebulição de 288 °C e 364 °C, respectivamente), confirmando que o passo de crescimento depende da temperatura da reação e também do tempo de refluxo da reação.

Além disso, o passo de nucleação também é afetado pelo tipo de solvente devido à diferentes interações com o complexo de ferro precursor, Baaziz et al.^[81] verificaram que a nucleação ocorre abaixo de 287 °C em dioctil-éter enquanto Kwon et al.^[199] reportaram uma nucleação acima de 320 °C para um solvente octadeno.

Por estes motivos o solvente esqualano, com ponto de ebulição de 470 °C, foi utilizado neste trabalho, pois desta forma assegura-se uma maior separação entre o passo de nucleação favorecendo o passo de crescimento, já que o objetivo era sintetizar nanopartículas com aproximadamente 20 nm.

4.3.1.2. Caracterização das nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$

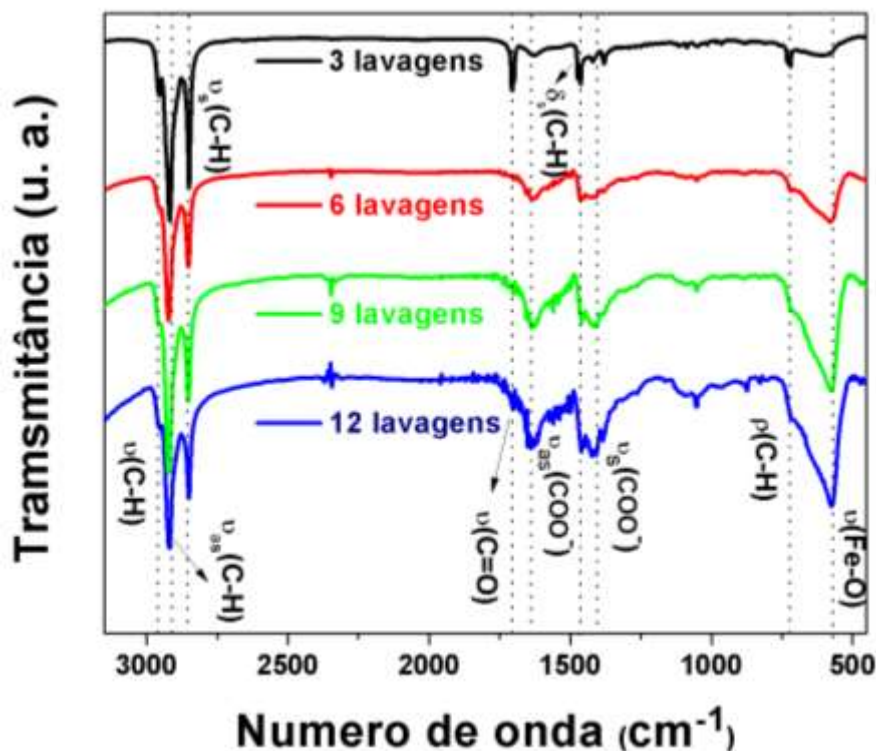
A decomposição térmica de complexos metálicos na presença de ligantes é muito utilizada na síntese de nanopartículas de óxido de ferro, sendo que a razão ligante/precursor e o tipo do ligante são fatores importantes no controle do tamanho das partículas.^[100,200] Segundo Bronstein et al.,^[200] as moléculas do ligante ácido oleico devem reagir com o precursor e induzir a formação de complexos de ferro mais estáveis do que o composto de ferro inicial, isso irá diminuir o passo de formação de monômeros diminuindo conseqüentemente a nucleação, dessa forma o tamanho vai ser controlado pelo passo de crescimento.

É importante que a razão estearato de ferro III/ácido oleico seja controlada afim de evitar a cobertura total dos sítios de crescimento,^[201] o que acarretará na estabilização dos núcleos e na inibição do crescimento das nanopartículas, como observado por Baaziz et al. para uma razão de 10.^[81] Sendo assim, neste trabalho foi utilizado como ligante o ácido oleico com uma razão de 3,3.

Após a síntese das nanopartículas por decomposição térmica é necessária uma etapa de purificação das nanopartículas para remoção do estearato de ferro que não foi decomposto, dos subprodutos resultantes da reação e do excesso de ácido oleico. Segundo Dermortière et al.,^[108] o processo de lavagem das nanopartículas sintetizadas utilizando-se solventes apolares é mais difícil do que quando se utiliza dioctil-éter, por exemplo.

Os espectros na região do IV foram realizados a cada 3 lavagens a fim de monitorar a remoção do ácido oleico livre (Figura 68).

Figura 68. Espectros de infravermelho das nanopartículas sintetizadas após 3, 6, 9 e 12 lavagens



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A banda em 2955 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação $\nu(\text{C-H})$ de grupos terminais CH_3 , enquanto as bandas em 2919 e 2850 cm^{-1} correspondem,

respectivamente, aos estiramentos assimétrico $\nu_{as}(C-H)$ e simétrico $\nu_s(C-H)$ de CH_2 provenientes do oleato da superfície das nanopartículas e das moléculas de ácido oleico livres.^[202]

A banda estreita em 1705 cm^{-1} está relacionada ao estiramento $\nu(C=O)$ do ácido oleico livre em solução. Já as bandas em 1640 e 1425 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos $\nu_{as}(COO^-)$ e simétricos $\nu_s(COO^-)$, respectivamente, e correspondem ao oleato da superfície das nanopartículas.

Os modos vibracionais em 1465 e 721 cm^{-1} correspondem, respectivamente, as deformações $\delta_s(C-H)$ e $\rho(C-H)$. As atribuições feitas neste trabalho estão em acordo com Dolci,^[203] para nanopartículas de magnetita de 20 nm sintetizadas por decomposição térmica. A banda larga entre 750 e 500 cm^{-1} , com intensidade máxima em 575 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(Fe-O)$ do óxido de ferro formado.^[81]

As lavagens das nanopartículas devem realizadas até que as bandas $\nu(C-H)$, $\nu(C=O)$, $\rho(C-H)$ tenham praticamente desaparecido, e a razão entre as bandas $\nu_{as}(C-H)-2915\text{cm}^{-1}/\nu(Fe-O)-575\text{cm}^{-1}$ seja de, aproximadamente, 1.

Além disso também é importante que permaneça um equilíbrio entre as moléculas de ácido oleico livres na solução e moléculas sob a superfície da nanopartículas. Isso é um fator determinante para que se tenha boa estabilidade da suspensão, caso ocorram demasiadas lavagens retirando-se todas as moléculas livres ocorrerá a aglomeração das partículas.^[204]

Segundo Dolci,^[203] a purificação das nanopartículas de óxido de ferro é diferente para cada síntese realizada e o número necessário de lavagens depende da temperatura local e umidade do laboratório, e em seu trabalho demonstrou que foram necessárias 11 lavagens para purificar nanopartículas de 5 nm e 6 lavagens para nanopartículas de 20 nm . Para as nanopartículas de 20 nm a banda em 1710 cm^{-1} permaneceu presente em baixa proporção, o que foi justificado pelo fato de que as nanopartículas de Fe_3O_4 de 20 nm tem fortes interações dipolares e um excesso de ácido oleico é necessário afim de evitar aglomerados.

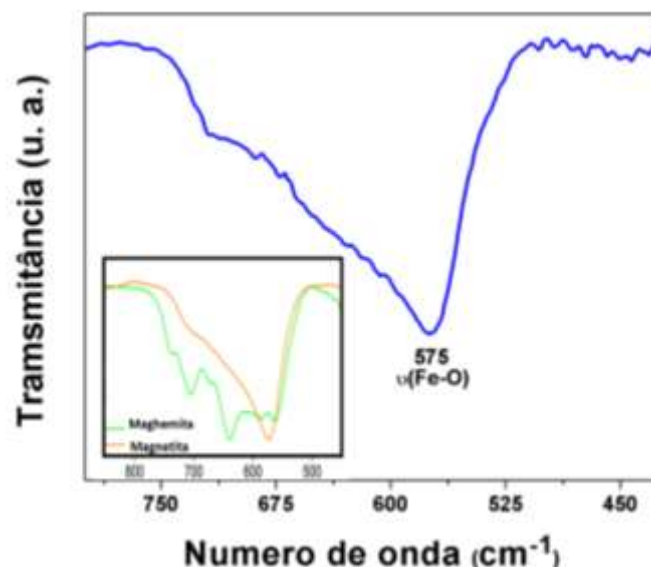
Pode-se observar na Figura 68 que foram necessárias 12 lavagens das nanopartículas sintetizadas no presente trabalho para atingir uma razão $\nu(C-H)-2915\text{cm}^{-1}/\nu(Fe-O)-575\text{ cm}^{-1}$ de 1,3, e apesar do espectro ainda apresentar as bandas $\nu(C-H)$, $\nu(C=O)$, $\rho(C-H)$ em baixas intensidades, as lavagens foram cessadas afim de garantir a boa estabilidade em clorofórmio.

Como a maghemita e a magnetita possuem estiramentos $\nu(\text{Fe-O})$ com características distintas no IV, esta técnica pode auxiliar na distinção entre as duas fases. Segundo Daou et al.,^[205] a maghemita apresenta várias bandas entre 800 e 400 cm^{-1} , com a banda mais intensa em 638 cm^{-1} , enquanto a magnetita apresenta uma única banda larga em 571 cm^{-1} (variando entre 570 e 590 cm^{-1}) e um ombro em 700 cm^{-1} os quais são atribuídos à superfície de oxidação.

De fato, todas as sínteses de nanopartículas de Fe_3O_4 implicarão em uma camada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de alguns nanômetros (2 a 3 nm), devido aos íons Fe^{2+} localizados na superfície serem muito sensíveis a oxidação, sendo a representação $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ utilizada, todavia a proporção de maghemita será mais importante para nanopartículas menores que 10 nm devido a maior razão superfície/volume.^[81,206,207]

A Figura 69 mostra um zoom na região entre 800 e 425 cm^{-1} , pode-se observar que o perfil do espectro obtido para as nanopartículas sintetizadas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ com 20 nm é muito parecido com o espectro reportado por Baazis et al.^[81] para nanopartículas de 40 nm magnetita (ver insert dos espectros de nanopartículas de maghemita e magnetita na Figura 69).

Figura 69. Espectro de infravermelho das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ com 20 nm, com zoom entre 800 e 425 cm^{-1} , após 12 lavagens (o inserto mostra os espectros da maghemita e magnetita adaptados de Baaziz et al. [81]).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

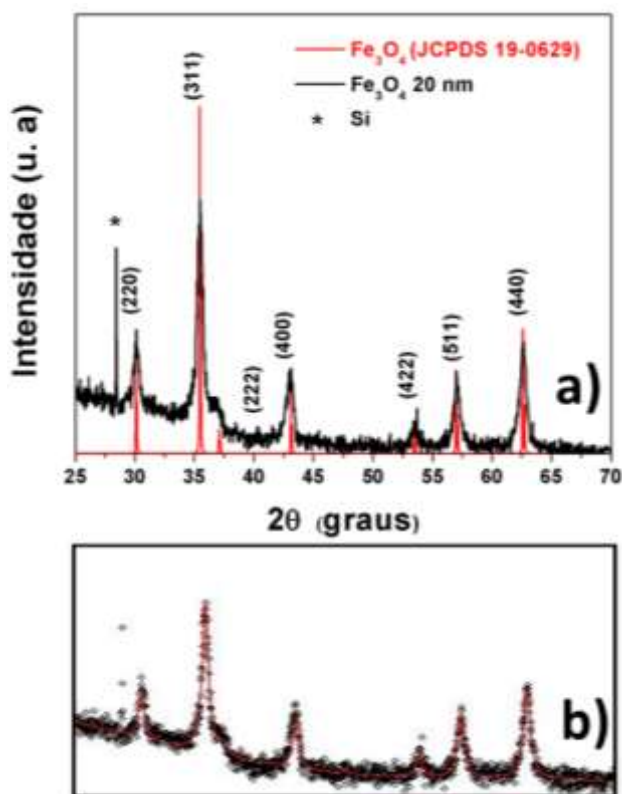
O valor encontrado, neste trabalho, de 575 cm^{-1} da banda $\nu(\text{Fe-O})$ é muito próximo do encontrado para fase magnetita (571 cm^{-1}), demonstrando que apesar da

camada de oxidação caracterizada pelo ombro em 700 cm^{-1} , pode-se dizer de uma maneira qualitativa que as nanopartículas sintetizadas tem a composição muito próxima da Fe_3O_4 .

Em seu trabalho Baaziz et al,^[81] encontrou para nanopartículas de 5, 8, 11, 15 e 20 nm uma banda larga com intensidade máxima entre as da magnetita e maghemita, atribuindo a estas partículas uma composição intermediária entre as duas fases, e verificou também que quanto maior o tamanho das nanopartículas mais a posição da banda $\nu(\text{Fe-O})$ se aproximava da magnetita. Enquanto Dolci,^[203] observou para nanopartículas de 20 nm a posição da banda $\nu(\text{Fe-O})$ em 590 cm^{-1} , com uma componente em 630 cm^{-1} demonstrando a presença de maghemita.

O padrão de difração de raios X das nanopartículas sintetizadas, Figura 70 a), apresentaram os principais picos característicos da estrutura espinel, sendo o pico de maior intensidade localizado em $35,4^\circ$ referente ao plano (311), o pico estreito (sinalizado com uma estrela) é atribuído ao pó de silício que foi adicionado para calibrar os padrões do DRX.

Figura 70. Medida de difração de raios X: a) difratograma obtido para as nanopartículas sintetizadas e b) refinamento de Rietveld (a linha sólida vermelha e os círculos pretos correspondem ao fit obtido e ao dado experimental, respectivamente).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Como a magnetita e sua fase correspondente oxidada maghemita possuem uma estrutura muito similar existe uma pequena diferença entre os valores dos parâmetros de rede da estrutura ($8.396 \pm 0.001 \text{ \AA}$ para magnetita (JCPDS19-0629) e $8.338 \pm 0.001 \text{ \AA}$ para maghemita (JCPDS 13-0458)), e seus difratogramas são particularmente idênticos.

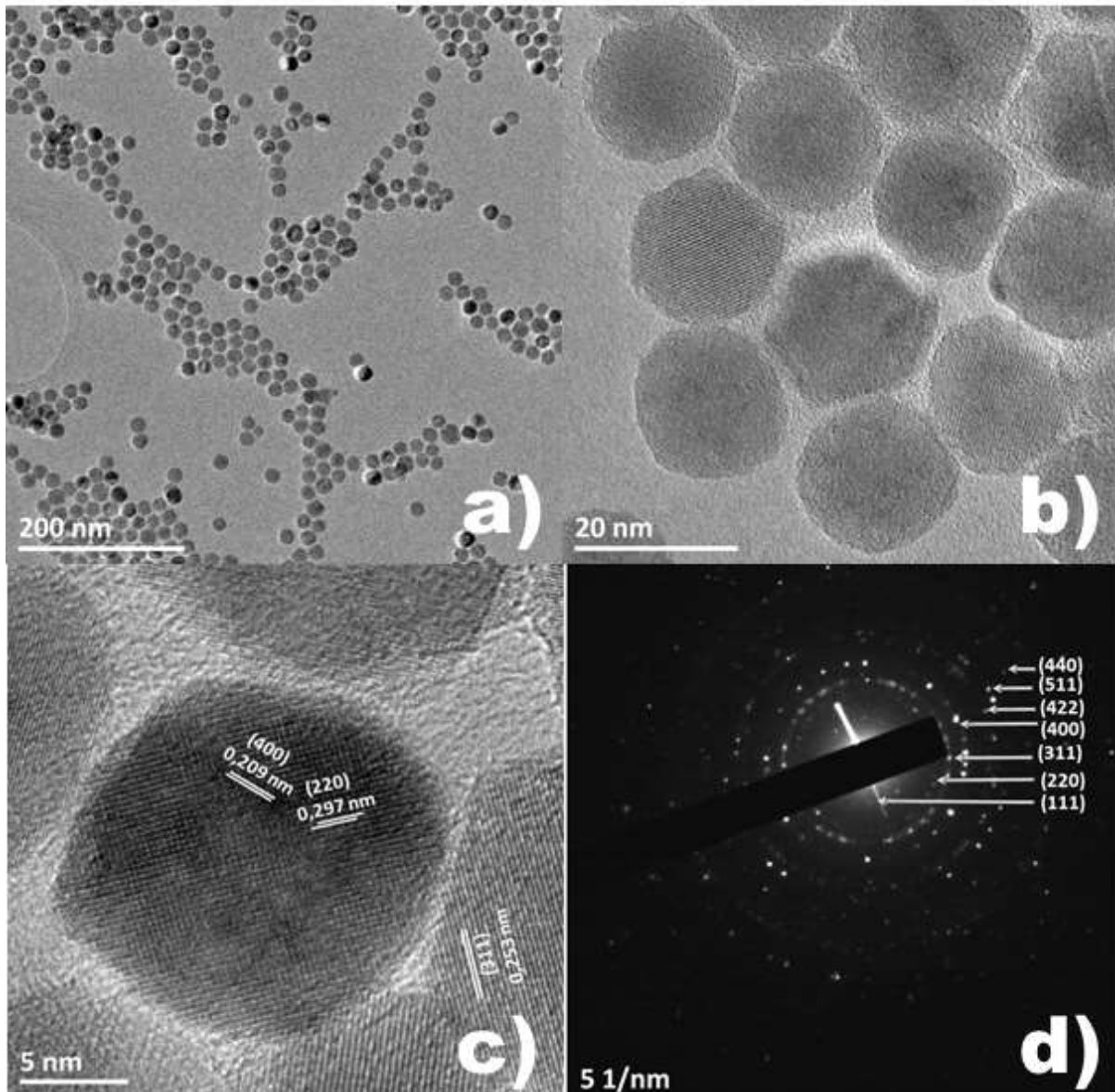
Desta forma, segundo Baaziz et al.,^[81] uma maneira de distinguir entre as fases é realizando refinamento de Rietveld, o qual permite calcular os valores do parâmetro de rede para comparar com os da magnetita estequiométrica além do tamanho do cristalito, e em seu trabalho obteve para duas sínteses de nanopartículas de 20 nm valores de 8.397 e 8.391 \AA com tamanho do cristalito de 24,0 e 18,7 nm. Enquanto Dolci,^[203] obteve um valor de 8.391 \AA com tamanho de cristalito de 13 nm, muito menor que os 21,2 nm obtidos por TEM, o que ele atribuiu a presença de deslocamentos de rede induzidas pela oxidação das nanopartículas.

A Figura 70 b) mostra o refinamento realizado para a amostra sintetizada, a partir do ajuste da curva teórica ao difratograma experimental foi possível obter o valor de $8,398 \pm 0,002 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede, o qual está muito próximo da magnetita, e um valor de 19.9 nm para o tamanho do cristalito. Estes resultados estão em acordo com o obtido por meio do espectro de IV, desta forma pode-se dizer que as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ de 20 nm foram sintetizadas satisfatoriamente.

Embora essas técnicas auxiliem na identificação qualitativa da composição majoritária das nanopartículas elas não são suficientes para determinar precisamente a estequiometria da camada de maghemita da superfície oxidada, para esta finalidade é necessário utilizar a técnica Mossbauer para determinar o estado de oxidação dos átomos de ferro,^[81,203] este estudo não foi realizado no presente trabalho.

A morfologia e o tamanho das nanopartículas foram caracterizadas por MET de alta resolução (MET-AR), a partir das imagens da Figura 71 a), b) e c) pode-se verificar que as nanopartículas obtidas são ligeiramente facetadas. Isso se deve ao fato de que os planos cristalinos não apresentarem as mesmas energias de superfície e dessa forma ocorre crescimento em diferentes taxas induzindo o aparecimento de faces, esse efeito é mais visível para nanopartículas maiores que 10 nm.

Figura 71. a) Imagem de MET, b) e c) imagens de MET-AR e d) padrão de difração eletrônico das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O padrão de difração eletrônico das nanopartículas sintetizadas confirma a formação de nanopartículas bem cristalizadas. A Tabela 11 mostra a indexação feita para os planos de reflexão hkl da magnetita a partir da Figura 71 d). A imagem c) mostra diferentes planos cristalinos dependendo da orientação das nanopartículas com a direção do feixe de elétrons, com valores de 0,209 ,0,297 e 0,253 (obtidos por meio do programa ImageJ) correspondendo aos planos (400), (220) e (311), respectivamente.

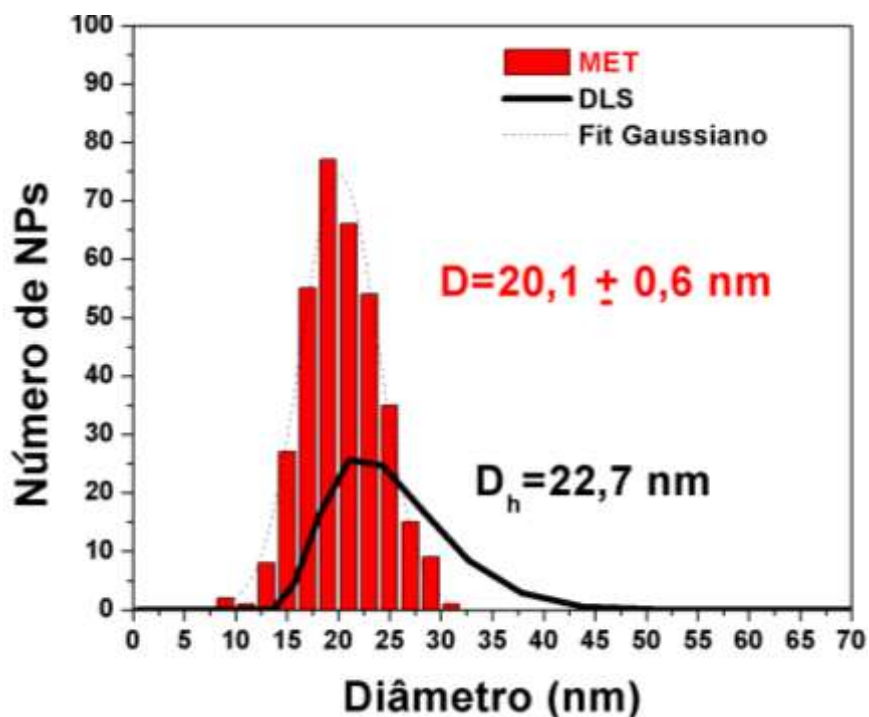
Tabela 11. Planos cristalinos da $Fe_{3-x}O_4$ e distâncias interplanares da literatura (JCPDS 19-0629) e experimental.

| (hkl) | d_{hkl} (nm) | |
|-------|----------------|--------------|
| | JCPDS 19-0629 | experimental |
| (111) | 0,487 | 0,479 |
| (220) | 0,297 | 0,292 |
| (311) | 0,253 | 0,249 |
| (400) | 0,210 | 0,210 |
| (422) | 0,171 | 0,169 |
| (511) | 0,161 | 0,160 |
| (440) | 0,148 | 0,151 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O tamanho médio das nanopartículas de $20,1 \pm 0,6$ nm foi calculado medindo-se o tamanho de 350 nanopartículas utilizando-se o programa ImageJ, a Figura 72 mostra o Histograma obtido.

Figura 72. Histograma de distribuição de tamanhos determinado por MET e distribuição do diâmetro hidrodinâmico em volume para as nanopartículas em clorofórmio.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A medida de DLS foi realizada afim de verificar a estabilidade coloidal no solvente clorofórmio, já que esse é um fator extremamente importante para garantir um posterior recobrimento monodisperso com a casca de sílica.

Pode-se observar na Figura 72 (curva em preto) que o diâmetro hidrodinâmico (D_h) apresenta apenas uma população de nanopartículas em suspensão com D_h de 22,7 nm, confirmando que as nanopartículas não estão agregadas já que o valor é muito próximo ao encontrado por MET. A diferença de 2,6 nm encontrada nas distribuições medidas por MET e DLS pode ser explicada devido ao D_h incluir a casca orgânica correspondente as moléculas de ácido oleico e a esfera de solvatação.

4.3.1.3. Caracterização das FeO@SiNPs

Após a síntese e Caracterização da nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$, foi realizado o recobrimento com sílica no formato estrelado. Este recobrimento foi escolhido por apresentar boa reprodutibilidade, nanopartículas homogeneamente monodispersas e rendimento de aproximadamente 2,0 g de nanopartículas em pó por síntese.

Foram realizados testes para a síntese com morfologia *raspberry* afim de modular o tamanho da casca de sílica, mas estas não apresentaram boa reprodutibilidade na distribuição de tamanho das nanopartículas, além de terem muitos aglomerados quando comparado com a síntese no formato estrelado, e além disso apresentaram um rendimento muito baixo por síntese (em torno de 0,2 g). Os resultados dos testes estão apresentados no anexo 1.

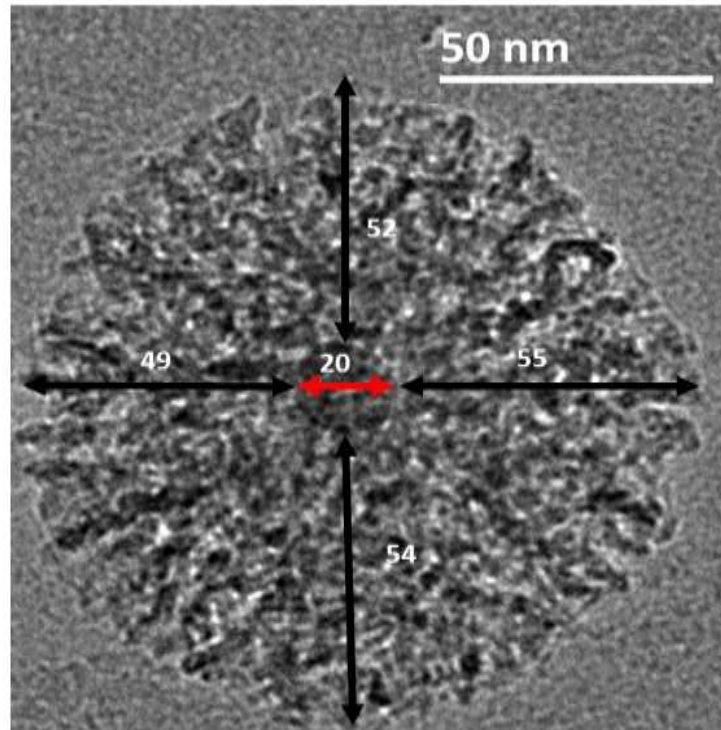
Durante a síntese para obtenção das nanopartículas no formato estrelado é importante que após a adição das nanopartículas à solução seja mantida sob agitação durante o processo de transferência de fase até que todo o clorofórmio seja removido completamente, em ordem de se obter uma solução de $Fe_{3-x}O_4$ bem dispersa no surfactante.

Outro passo importante para obter nanopartículas com a morfologia estrelada é a diminuição da temperatura para 65 °C após a dissolução do CTATOS, a adição do TEOS deve ocorre nesta temperatura e então a temperatura deve ser aumentada novamente para 80 °C por 2 h. Ramirez,^[208] observou que se a reação fosse mantida a 80 °C durante todo o tempo, nanopartículas com morfologia *worm-like* eram obtidas e que se a reação fosse processada a 65 °C as nanopartículas apresentavam um

formato estrelado com poros muito largos (maiores que 24 nm), demonstrando que a temperatura é um fator-chave e parece determinar o modelo da rede de sílica formada.

A Figura 73 apresenta uma imagem de MET típica para uma nanopartícula no formato estrelado, obtida neste trabalho, com um núcleo de óxido de ferro de 20 nm e uma casca de aproximadamente 105 nm.

Figura 73. Nanopartícula estrelada com núcleo de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e casca de SiO_2 .

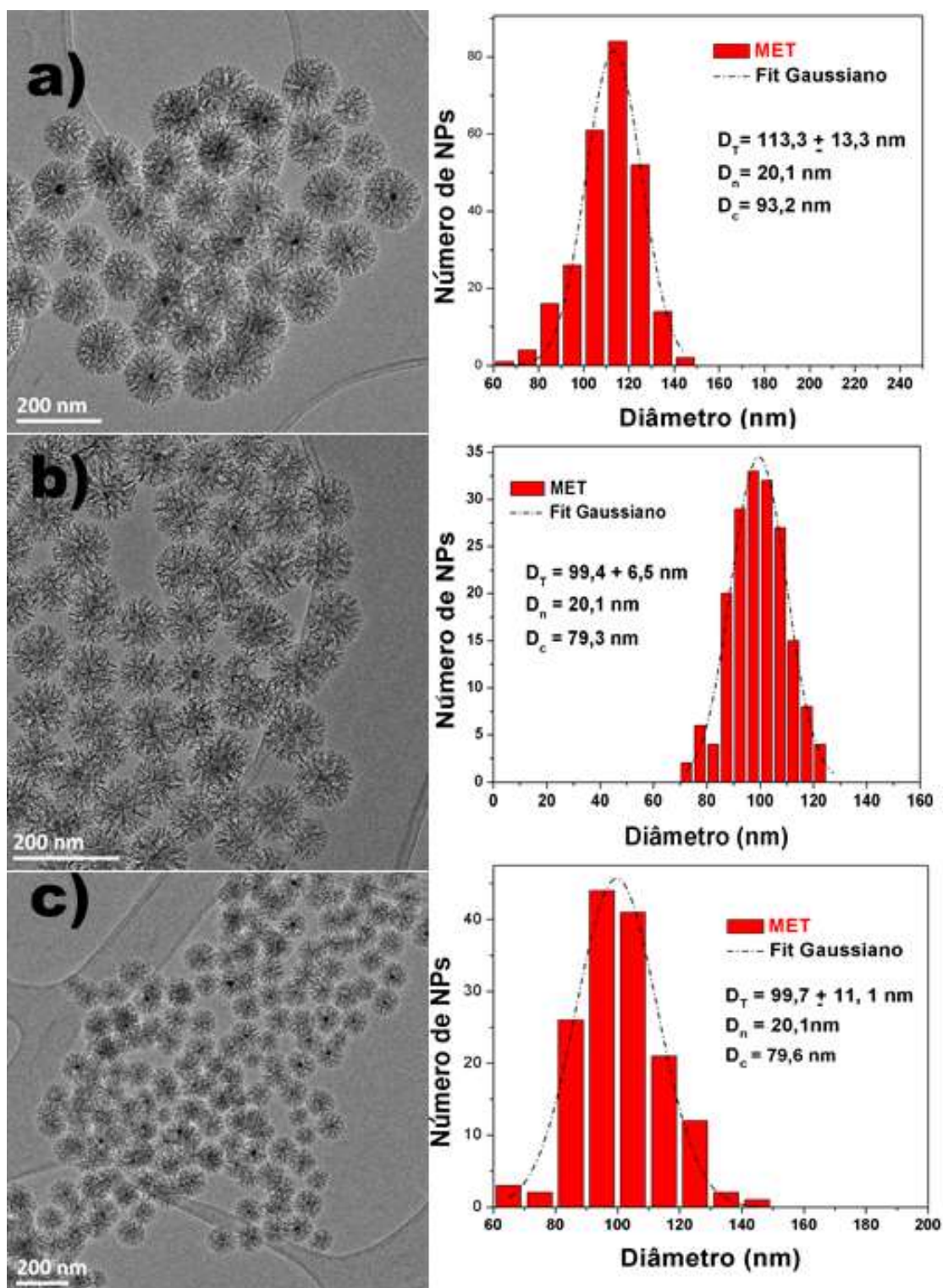


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A quantidade de base adicionada à síntese é um fator importante para se modular o tamanho das nanopartículas em formato estrelado, segundo Xiong et al.^[151] diminuindo-se a concentração de base o tamanho das nanopartículas irá aumentar.

Baseando-se num processo de nucleação e crescimento se a concentração de base for muito baixa o pH diminui muito rápido e a etapa de hidrólise de TEOS é limitada, dessa forma a nucleação ocorre num período de tempo curto e depois durante o restante da reação ocorrerá a etapa de crescimento da casca de sílica.^[151] Dessa forma para observar a evolução dos tamanhos da casca de sílica foram realizadas sínteses com três concentrações diferentes de 55, 110 e 220 mg de base AHMPD (razão AHMPD/TEOS = 0,027, 0,054 e 0,108). As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por MET (Figura 74).

Figura 74. Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanho médio total para as sínteses com razão AHMPD/TEOS de a) 0,027 b) 0,054 e c) 0,108.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A morfologia estrelada é claramente observada nas imagens de MET. Não foram observados núcleos de óxido de ferro sem recobrimento ou casca de sílica sem

núcleo em nenhuma das sínteses, também não foram observados grandes aglomerados de sílica como encontrado para a síntese de morfologia *raspberry*.

As distribuições de tamanhos encontradas foram $113,3 \pm 13,3$, $99,4 \pm 6,5$ e $99,7 \pm 11,1$ nm para as sínteses usando razão AHMPD/TEOS de 0,027, 0,054 e 0,108, respectivamente. Observou-se uma diminuição no tamanho médio de 14 nm aproximadamente quando a concentração de base foi duplicada. E não ocorreu mudança significativa quando a quantidade de base foi quadruplicada, mostrando um limite no efeito da quantidade da base na diminuição do tamanho.

Muller,^[209] em seu trabalho obteve para o mesmo tipo de síntese e nas mesmas condições, mas sem o núcleo de óxido de ferro, nanopartículas de sílica com distribuição média de 98 ± 10 nm para a razão AHMPD/TEOS de 0,054, o que indica que o núcleo de óxido de ferro não influencia no tamanho final da partícula.

Como a síntese com razão AHMPD/TEOS de 0,054 apresentou a faixa mais estreita de distribuição de tamanho, ela foi escolhida para caracterização e posterior incorporação nos vidros fosfato.

Um tratamento Térmico a 350 °C por 2 h foi realizado a fim de eliminar os resíduos orgânicos que não foram extraídos durante a lavagem. Esta temperatura foi escolhida pois trabalhos da literatura reportaram uma mudança de fase das nanopartículas de Fe₃O₄ para γ -Fe₂O₃ entre 300 e 400 °C, e de γ -Fe₂O₃ para α -Fe₂O₃ (hematita- fase não magnética) entre 500 e 800 °C.^[210–213] Gao et al., por exemplo obtiveram para nanopartículas de Fe₃O₄ tratadas a 400 °C uma mistura das fases Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ α -Fe₂O₃ a 400 °C enquanto que a 600 °C encontraram apenas a fase α -Fe₂O₃.^[212]

A Figura 75 a) apresenta os espectros na região do IV para as FeO@SiNPs após 2 e 4 processos de extração de surfactante (descritos no item 3.1.6.), e após tratamento térmico a 350 °C. Após 2 extrações é possível observar as bandas correspondentes aos estiramentos assimétricos ($\nu_{as}CH_2$) e simétricos (ν_sCH_2) com intensidade média em 2925, e 2848 cm⁻¹, respectivamente. A banda em 1451 cm⁻¹ é atribuída ao modo δ (CH₂). Esses modos de vibração podem estar relacionados tanto com a camada de oleato que não é removida durante a transferência de fase quanto ao surfactante CTATOS remanescente nos poros da camada de sílica.^[214,215]

A banda em 1636 cm⁻¹, é atribuída ao modo vibracional das ligações C-C do anel aromático, do contra íon tosilato.^[214] Já as bandas em 1490 e 1396 cm⁻¹, correspondem aos modos vibracionais $\delta_{as}(CH_3-N^+)$ e $\delta_s(CH_3-N^+)$,

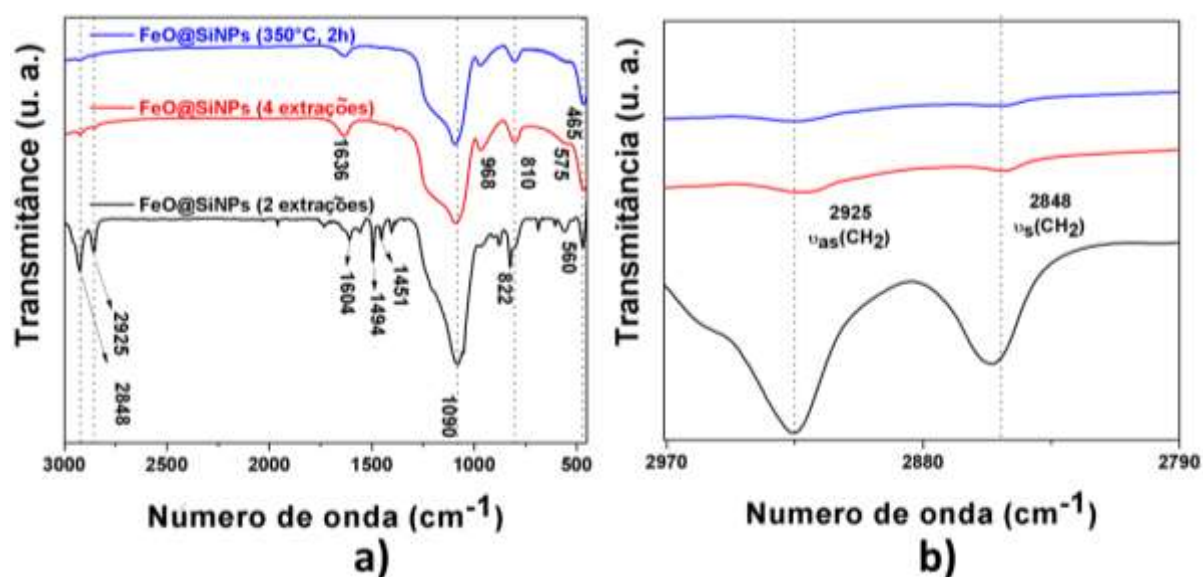
respectivamente.^[214,216] A banda em 820 cm^{-1} é característica de anel aromático paradisubstituído e a banda em 560 cm^{-1} é devido aos modos vibracionais do grupo SO^{3-} .^[217,218] A presença das bandas características do surfactante indicam que são necessárias mais etapas de extração.

A banda em 1090 cm^{-1} com grande intensidade e o ombro em 1160 cm^{-1} , são atribuídos ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ do tetraedro SiO_4 , a banda em 968 cm^{-1} está relacionada com o modo de vibração das ligações Si-O-H, enquanto as bandas em 810 cm^{-1} e 465 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, e aos movimentos de torção Si-O-Si e O-Si-O, respectivamente.^[177]

Após um total de quatro ciclos de extração foi realizada uma medida de potencial Zeta, o valor obtido foi de -27 mV , indicando que grande parte do surfactante foi removido.

O espectro na região do IV foi realizado novamente, e observa-se que as bandas características dos grupos $\text{CH}_3\text{-N}^+$ e SO^{3-} do CTATOS desapareceram, embora ainda apareçam sinal bem fracos dos estiramentos referentes aos $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$. É possível observar uma banda com intensidade fraca em 575 cm^{-1} que corresponde ao $\nu(\text{Fe-O})$.

Figura 75. a) Espectro na região do IV após extração do surfactante b) Zoom da região entre 2970 e 2790 cm^{-1} .

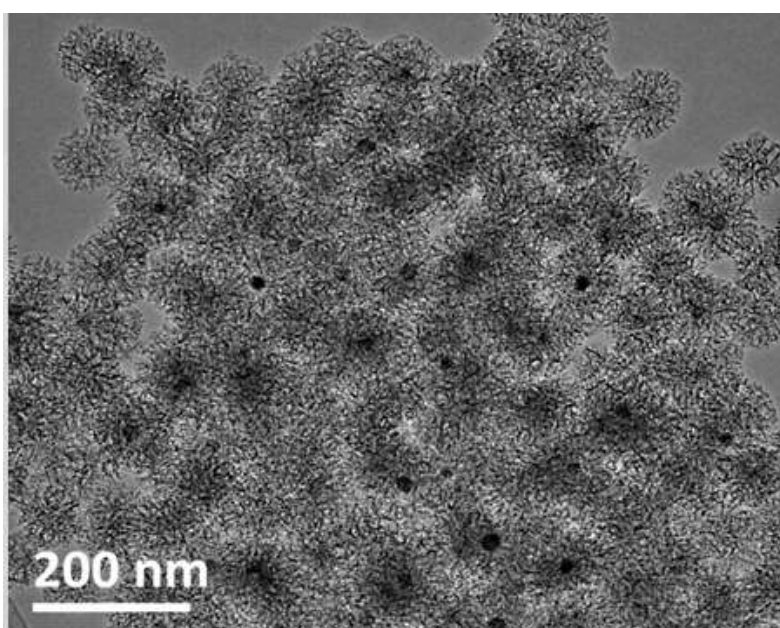


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O espectro para as nanopartículas recobertas com sílica após o tratamento térmico continuou apresentando as bandas de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$. (Figura 75 b)). Essas bandas não foram removidas durante a extração, podendo estar relacionadas com a camada de oleato em volta da nanopartícula, ou ainda, o tempo e temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para eliminar todo o resíduo orgânico.

Na Figura 76 a) observa-se a imagem de MET para as nanopartículas após serem secas e passar por tratamento térmico, nota-se que elas estão mais aglomeradas do que antes do tratamento térmico. A análise de fluorescência de raios X resultou em uma % de 2,44, 45,11 e 52,44 % para os elementos Fe, Si e O, respectivamente. A partir desses percentuais de cada elemento a composição das FeO@NPs foi estimada em 3,38 % de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e 96,61 % de SiO_2

Figura 76. Imagem de MET após tratamento térmico a 350°C.



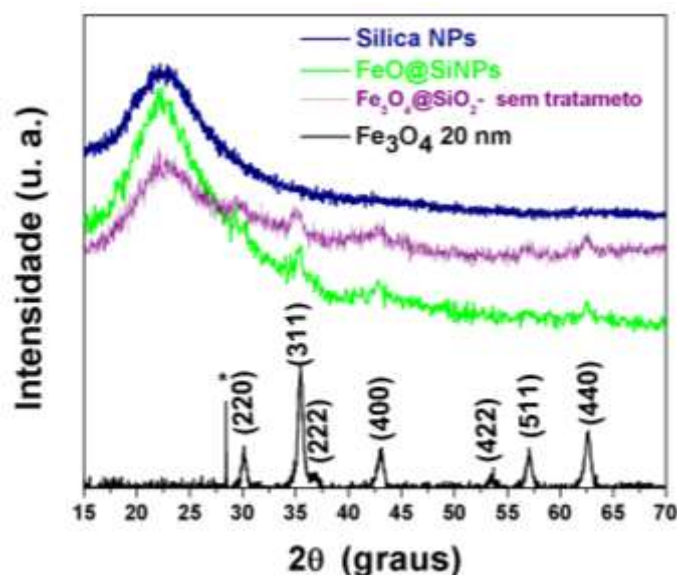
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Foram realizadas medidas de difração de raios X das nanopartículas de sílica, para as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@SiO_4$ sem tratamento térmico e para as FeO@SiNPs (Figura 77). Em ambos os difratogramas observa-se um halo-difuso de difração em $2\theta = 24^\circ$, característico de SiO_2 amorfa. Devido à grande proporção de sílica comparada ao óxido de ferro, a intensidade do sinal é muito baixa para os picos referentes às nanopartículas cristalinas, desta forma é possível observar apenas os picos mais intensos do óxido de ferro (311), (400) e (440), embora os difratogramas

para $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{FeO}@\text{SiNPs}$ sejam visualmente os mesmos, devido à alta relação sinal ruído não é possível dizer se a composição está mais próxima da magnetita ou da maghemita. Não foram observados picos referentes a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Alguns trabalhos tem reportado o aumento da estabilidade térmica das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ após recobrimento com uma casca de sílica, sugerindo que a matriz de sílica atua como um agente anti-sinterização, permitindo estabilizar as fases magnéticas do óxido de ferro.^[212,213,219,220] Gao et al.,^[212] reportaram uma composição majoritária de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ após tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h, com início da transformação para fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ caracterizada por picos de difração pouco intensos. Mornet,^[220] em sua tese sintetizou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ e não observou nenhum indício da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para tratamentos térmico realizados a 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Figura 77. Medida de difração de raios X das nanopartículas de sílica e $\text{FeO}@\text{SiNPs}$, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sem tratamento térmico e Fe_3O_4 .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A amostra $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sem tratamento térmico, foi analisada por termogravimetria a fim de descontar a contribuição do revestimento orgânico e do surfactante remanescente (anexo 2). A amostra apresentou perda de massa de 80 até $650\text{ }^\circ\text{C}$, totalizando $12,87\%$, portanto o resíduo inorgânico foi de $87,13\%$.

A porcentagem de resíduo foi utilizada para a correção da massa de material magnético nas curvas de magnetização da amostra $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$, após essa

correção uma segunda correção foi feita com relação a % $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e SiO_2 na amostra, utilizando a proporção encontrada por fluorescência de raios X.

As amostras $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (sem tratamento térmico) e $\text{FeO}@\text{NPs}$ (tratada a 300 °C, tiveram seu comportamento magnético caracterizado através de medidas de magnetização em função do campo aplicado e medidas de magnetização em função da temperatura. Uma amostra de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi tratada por 15 min a 1000 °C ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -1000 °C), e caracterizada magneticamente, a fim de observar se esta ainda seria magnética após o tratamento térmico à alta temperatura.

Na Figura 78 a) é possível observar os dados em 300 k, e verificar que as nanopartículas recobertas com sílica possuem características superparamagnéticas, os baixos valores de H_c , visíveis no inserto, podem ser considerados inexpressivos. A Figura 78 b) mostra as curvas obtidas em 5k, os valores de M_s medidas no campo aplicado de 70 KOe, foram de 69, 65 e 69 emu/g para as amostras $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{FeO}@\text{SiNPs}$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -1000 °C, respectivamente, demonstrando que os tratamentos térmicos não influenciaram de maneira expressiva a magnetização.

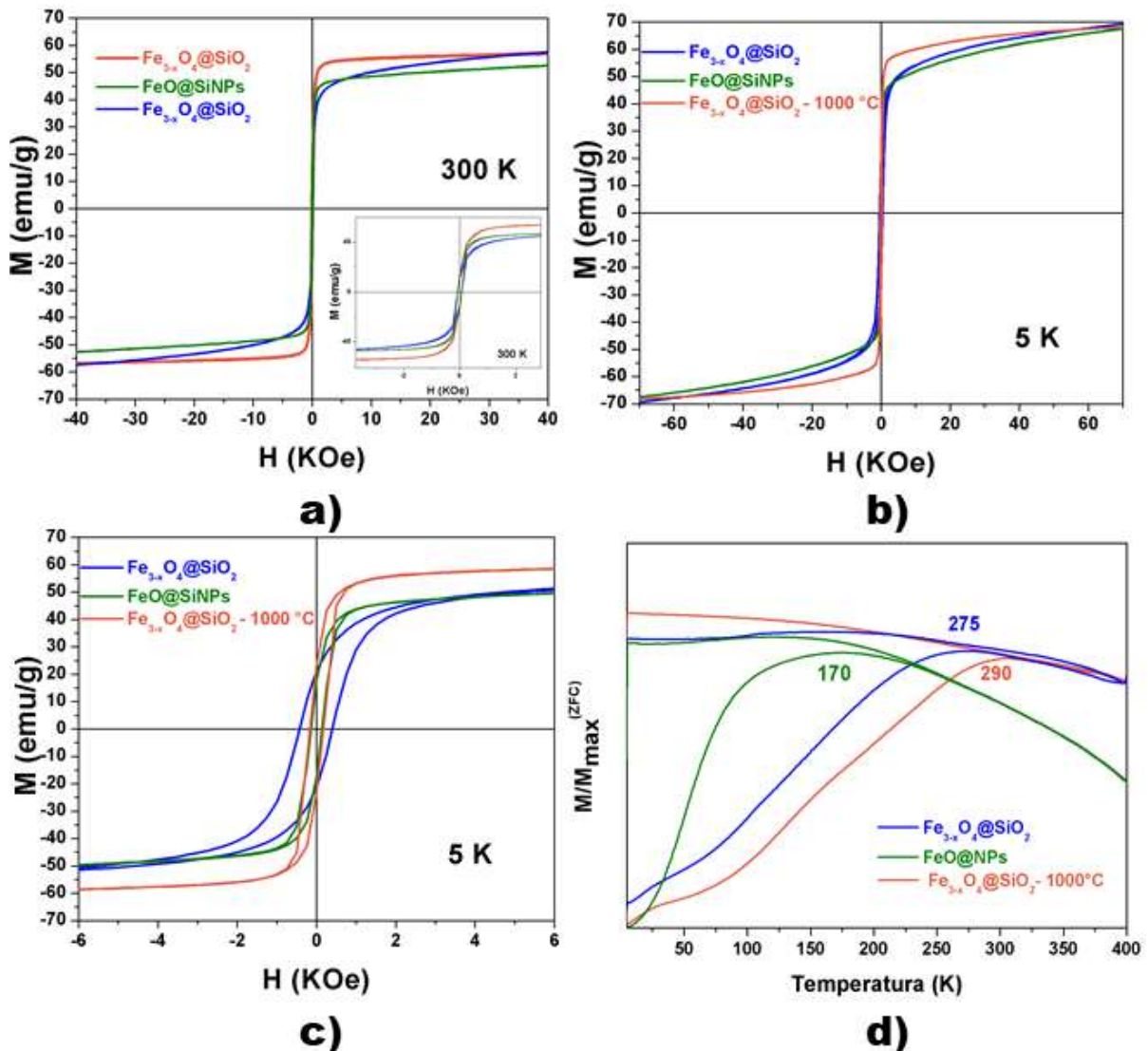
O valor de 69 emu.g⁻¹ encontrado para as $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sem tratamento térmico foi menor do que para o bulk (92 emu/g), o que pode ser atribuído à camada oxidada da superfície e à defeitos de superfície e volume, o valor obtido esta de acordo com o reportado na literatura para nanopartículas com tamanho médio de 20 nm.^[81,203] Para a maghemita o bulk tem uma M_s de 74 emu/g.^[203]

Os valores de H_c e T_B obtidos a partir das Figura 78 c) e d) para a amostra $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram de 395 Oe e 275 K, e estão de acordo com os reportados na literatura para nanopartículas de 20 nm.^[81] A amostra tratada a 350 °C apresentou uma diminuição de T_B para 170 °C, este valor pode ser devido a mudança de fase que ocorreu durante as 2 h de tratamento térmico, Dolci^[203] encontrou em seu trabalho uma T_B de 185 °C para nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ de 20 nm.

Segundo Salazar et al.,^[206] pequenos graus de não estequiometria podem causar grandes mudanças nos comportamentos de H_c e T_B , desta forma os menores valores de H_c de 136 e 173 Oe para as nanopartículas $\text{FeO}@\text{SiNPs}$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -1000°C, respectivamente podem ser explicados devido às mudanças de fase induzidas pela temperatura, embora não seja possível afirmar quais fases estão presentes. A amostra tratada a 1000 °C apresentou mudanças em H_c e T_B menos significativas, comparada à amostra sem tratamento térmico, isso pode ser atribuído ao fato da exposição à alta temperatura ser de apenas por 15 min. Mas em ambos os

casos, a casca de sílica auxiliou a estabilizar a fase magnética, como já reportado na literatura e comentado acima.

Figura 78. Curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@SiO_2$, $\text{FeO}@SiNPs$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@SiO_2 - 1000^\circ\text{C}$ em a) 300 K, b) 5 K, c) zoom da região entre -6 e 6 KOe e d) curvas ZFC e FC.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.3.2. Caracterização dos vidros contendo $\text{FeO}@SiNPs$

Na Figura 79 pode-se observar o perfil da matriz fosfato e dos vidros contendo 8% de $\text{FeO}@SiNPs$ fundidos em diferentes tempos (15, 45 e 75 min). Os vidros fundidos por 15 min apresentaram pequenas bolhas, o que é atribuído aos compostos orgânicos que não foram totalmente eliminados, mesmo após a extração de

surfactante e tratamento térmico das nanopartículas, nem durante a eliminação de água do coarcevato a 350 °C, pois o vidro VF sem nanopartículas obtido sob mesmas condições não apresentou bolhas. Para 45 min de fusão a quantidade de bolhas na amostra diminui significativamente, e a amostra fundida por 75 min não apresentou bolhas.

As amostras obtidas não apresentaram sinal de higroscopicidade, são transparentes e totalmente incolores, portanto, visualmente não à indicativo de que existam íons ferro dispersos na matriz.

A concentração de 8 % em massa foi escolhida par ser estudada pois, além desta quantidade o material obtido foi heterogêneo. Foi realizado um teste adicionando-se 10% de FeO@SiNPs, mas como o volume de nanopartículas foi muito grande o gel não incorporou bem todo o material, e após a fusão por 75 min foi obtido um material opaco esbranquiçado.

Figura 79. Foto dos VFs contendo 8% de FeO@SiNPs fundidos por 15, 45 e 75 min.



Fonte: Fotografia tirada pela autora, 2018.

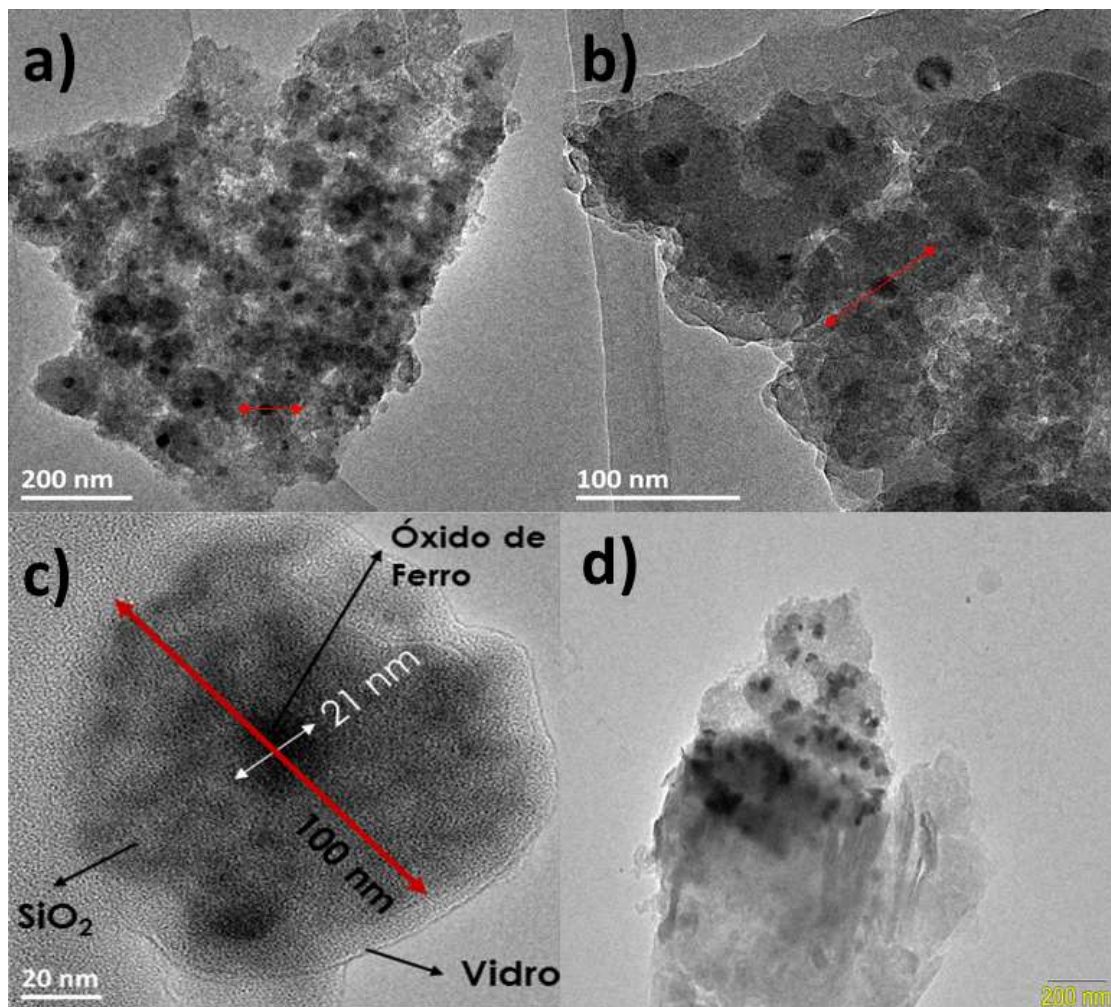
A Figura 80 mostra as imagens de MET em diferentes regiões obtidas para amostra VF1-FeO@SiNPs(15). Na Figura 80 a) e b) pode-se observar que as nanopartículas foram incorporadas eficientemente na matriz fosfato e estão dispersas, sem estarem tocando uma as outras. Um olhar atento permite identificar nas imagens um contraste diferente daqueles do núcleo de óxido de ferro e do vidro fosfato.

Na imagem c) fica claro que este terceiro contraste pertence a casca de sílica usada para proteger as nanopartículas, e que apresenta, aproximadamente, o mesmo tamanho total de antes da incorporação, assim como o núcleo que manteve seu tamanho de, aproximadamente, 20 nm.

Na Figura 80 d) observa-se que algumas regiões da amostra não contêm nanopartículas, evidenciando que as FeO@SiNPs mantiveram o comportamento

apresentado na Figura 76 a) (após o tratamento térmico de 350 °C) de se manterem bem próximas entre elas, como se o vidro tivesse encapsulado elas no mesmo formato.

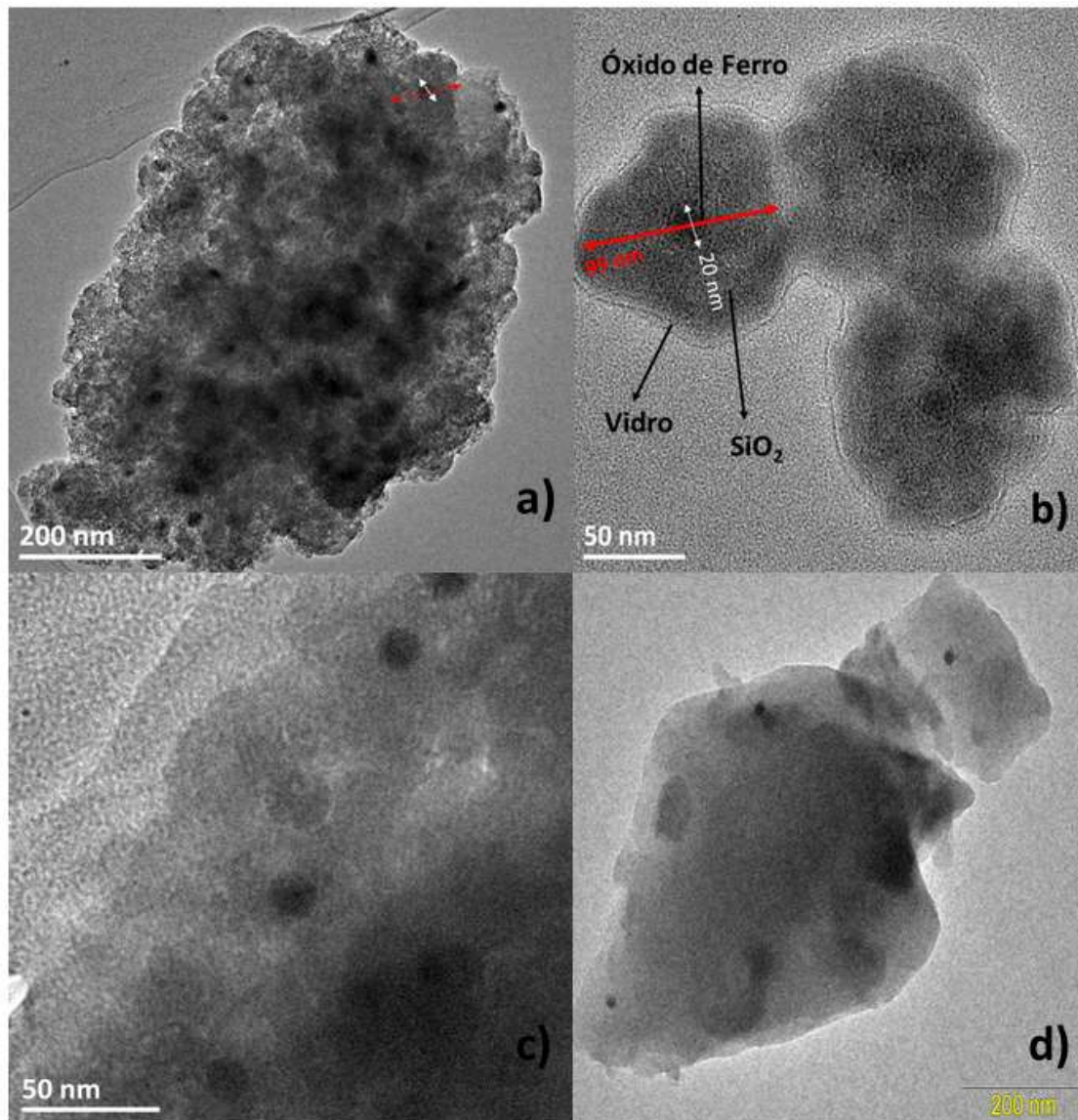
Figura 80. Imagens de MET para o vidro VF1-FeO@SiNPs(15) para diferentes regiões da amostra a), b) c) e d).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A amostra foi feita em duplicata a fim de verificar se o mesmo perfil seria encontrado e nomeada de VF2-FeO@SiNPs(15), e como pode ser visto nas Figura 81 a) b) c) e d) foi observado o mesmo padrão de nanopartículas concentradas em algumas regiões do vidro mas com alguma distância entre elas, outras regiões com apenas algumas nanopartículas um pouco mais distantes uma das outras e ainda regiões sem nanopartículas.

Figura 81. Imagens de MET para amostra VF2-FeO@SiNPs(15) para diferentes regiões da amostra a), b) c) e d).

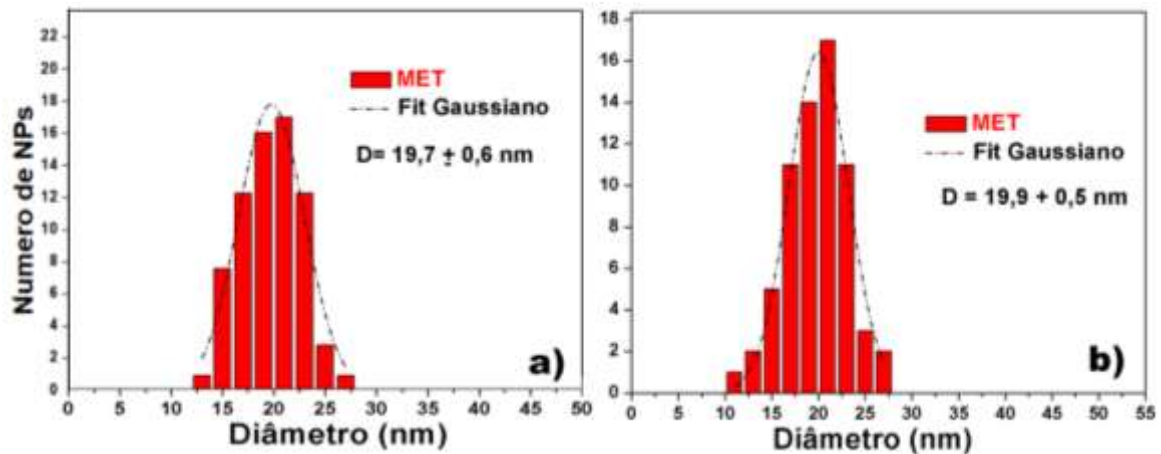


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A distribuição de tamanho dos núcleos de óxido de ferro para as amostras VF1-FeO@SiNPs(15) e VF2-FeO@SiNPs(15) apresentaram um tamanho médio de 19,7 e 19,9 nm, respectivamente, como pode ser observado na Figura 82. Esse resultado é extremamente interessante, e comprova que que as nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ mantiveram a mesma forma, tamanho médio, e faixa de distribuição de tamanhos (entre 15 e 27 nm) das nanopartículas antes da incorporação, mostrando que a camada de SiO_2 cumpriu o objetivo de proteger o núcleo durante a fusão por 15 min para obtenção do vidro.

Comparado aos outros dois sistemas, VF-CdFSiNPs e VF-CoPtSiNPs, o sistema VF-FeO@SiNPs forneceu o melhor resultado, e mostra que é totalmente possível obter uma amostra vítrea transparente e incolor com nanocristais incorporados por meio de fusão seguido de choque térmico.

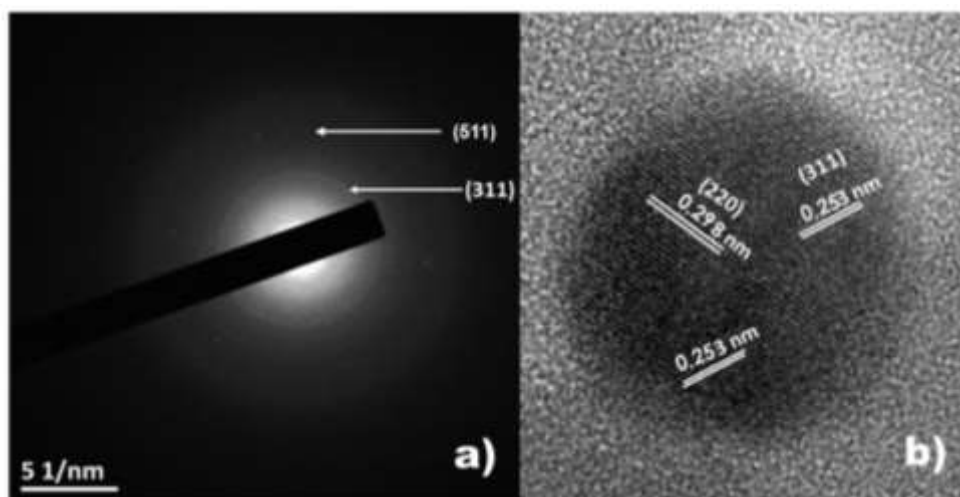
Figura 82. Histogramas apresentando a distribuição de tamanho para os vidros a) VF1-FeO@SiNPs(15) e b) VF2-FeO@SiNPs(15).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

O padrão de difração eletrônico da amostra VF1-FeO@SiNPs(15), Figura 83 a), não é tão bem definido quanto o obtido para as nanopartículas de $Fe_{3-x}O_4$ (Figura 71 d), devido a menor quantidade de amostra e a distância entre as nanopartículas no vidro, mas ainda assim é possível indexar os planos (311) e (511).

Figura 83. a) Padrão de difração eletrônico do vidro a) VF1-FeO@SiNPs(15) e b) Imagem de MET-AR de uma FeO@SiNP da Figura 80 a).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A Figura 83 b) é uma imagem de MET-AR para um das nanopartículas da Figura 80 a) na qual é possível identificar os planos cristalinos com valores de 0,298 e 0,253 que correspondem (220) e (311), respectivamente.

A

Tabela 12 resume os planos indexados das imagens acima, e apresenta as distâncias interplanares da magnetita e maghemita, as quais possuem quase os mesmos valores, e os valores obtidos experimentalmente sendo que estes estão bem próximos aos da literatura. Sendo assim não é possível afirmar qual das duas fases é majoritária.

Tabela 12. Planos cristalinos de uma FeO@SiNP dentro do vidro VF1 (Figura 80 a), e distâncias interplanares da literatura (JCPDS 19-0629 e JCPDS 39-1346) e experimental.

| (hkl) | d_{hkl} (nm) | | d_{hkl} (nm) |
|-------|----------------|---------------|----------------|
| | JCPDS 19-0629 | JCPDS 39-1346 | experimental |
| | Magnetita | Maghemita | |
| (220) | 0,297 | 0,295 | 0,298 |
| (311) | 0,253 | 0,252 | 0,254 |
| (511) | 0,161 | 0,161 | 0,161 |

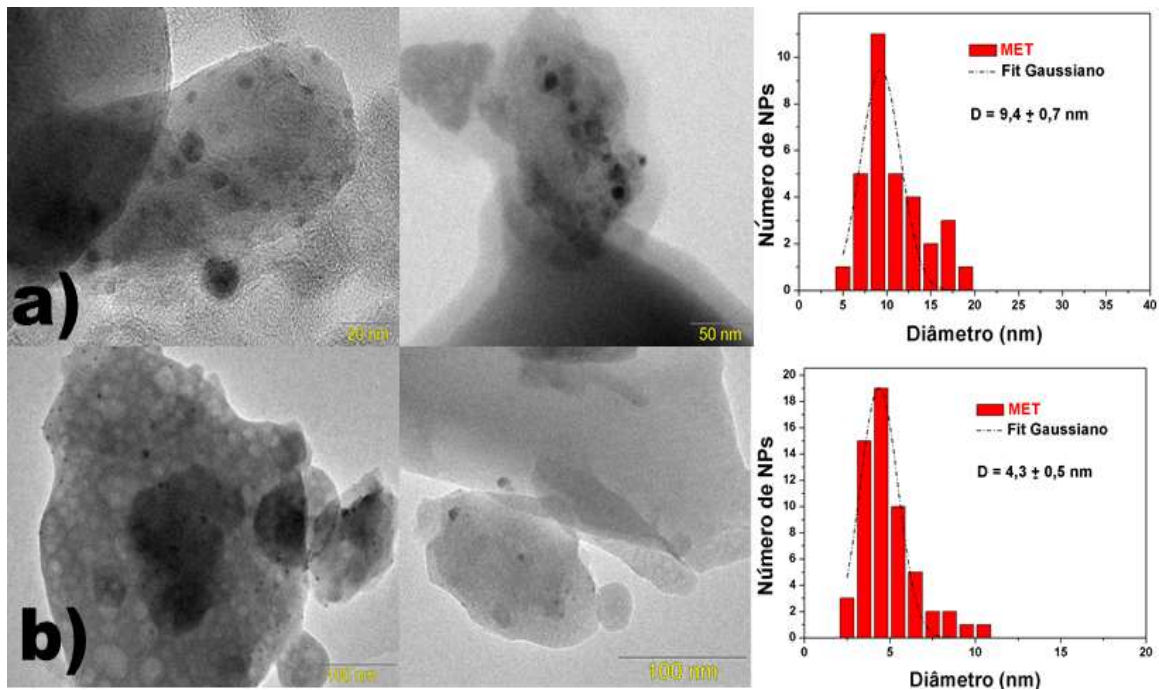
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Como as medidas magnéticas mostraram que as nanopartículas mantêm uma fase magnética mesmo tratadas termicamente, considera-se aqui mesmo após a fusão dos vidros essas distâncias estejam relacionadas a magnetita e maghemita, já que a hematita não apresenta distância interplanar de 0,298 nm, mas sim de 0,270 ou 0,368 nm, e possui uma distância interplanar de 0,160 indexada ao plano (122), mas de baixa intensidade (5%), enquanto que para magnetita ou maghemita, de acordo com as cartas JCPDS 19-0629 e 39-1346 a distância de 0,161 é indexada ao plano (511) com intensidade de 30%, por este motivo aqui é utilizada a indexação (511).

Foram preparadas amostras com tempos de fusão de 45 e 75 min, a fim verificar a possibilidade de obtenção de um vidro livre de bolhas e observar se o tempo de fusão teria alguma influência sobre as nanopartículas adicionadas. Na Figura 84 a) é possível ver que após um tempo de fusão de 45 min não é mais possível identificar a casca de sílica, também se nota que os núcleos não estão mais com o mesmo

tamanho, tendo algumas nanopartículas maiores e outras menores, o que é comprovado pelo histograma feito a partir das imagens de MET, no qual o tamanho médio obtido foi de 9,4 nm, menos da metade do tamanho das nanopartículas quando a amostra ficou exposta à 1050 °C por 15 min.

Figura 84. Imagens de MET e histograma de distribuição de tamanhos para as amostras: a) VF-FeO@SiNPs(45) e b) VF-FeO@SiNPs(75)



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

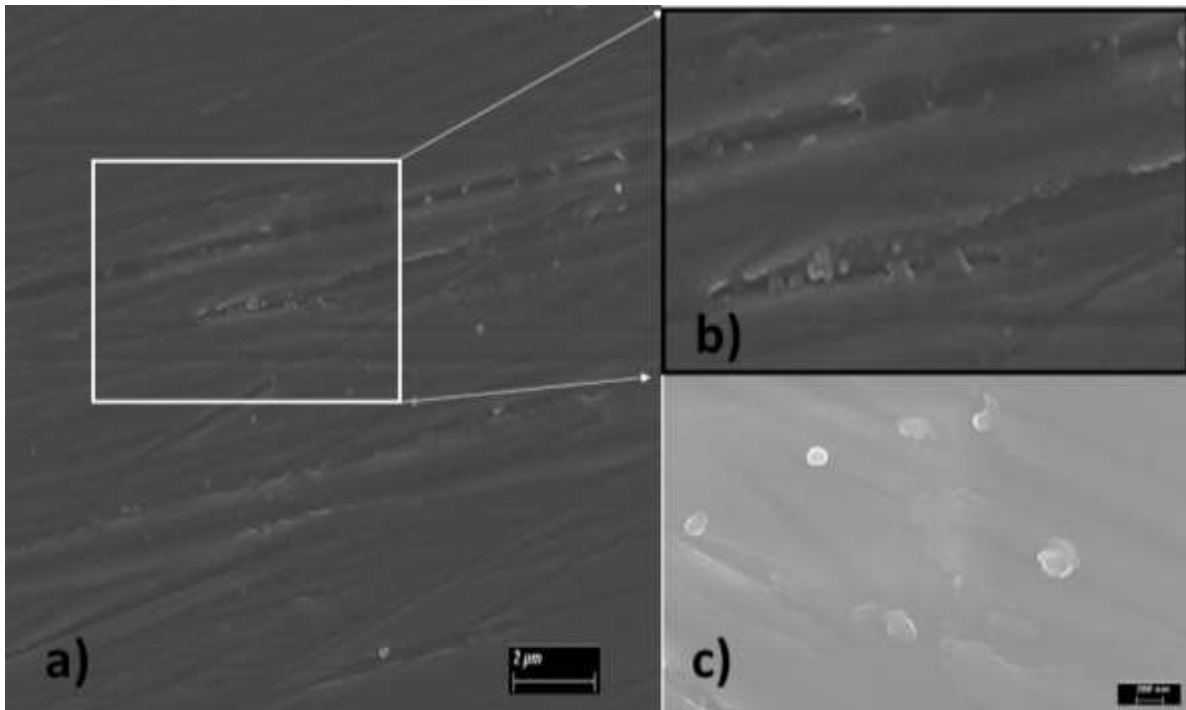
Para a amostra VF-FeO@SiNPs(75), fundida por 75 min o tamanho médio encontrado foi de apenas 4,3 nm, com distribuição de tamanho entre 3 e 10 nm, o qual está bem abaixo das outras duas condições utilizadas. Isso mostra que o tempo de fusão é um fator decisivo para preservar as nanopartículas incorporadas nos vidros em alta temperatura.

A morfologia da amostra VF1-FeO@SiNPs(15) também foi investigada por MEV-AR, na Figura 85 a) magnificada em 5000x pode-se observar que após o polimento da amostra várias nanopartículas ficam expostas na superfície, a imagem b) é um zoom da região destacada na Figura 85 a) onde são visíveis esferas com tamanho ente 95 e 105 nm com algumas bem próximas uma das outras e outras mais espalhasdas pela amostra.

A Figura 85 c) é de outra região da amostra e esta magnificada em 20000x, novamente são observadas esferas isoladas com tamanho aproximado de 100 nm e

algumas esferas bem próximas umas das outras. As imagens obtidas por MEV estão de acordo com as imagens obtidas por MET, e corroboram com o fato de que as nanopartículas recobertas com sílica em formato estrelado mantiveram a forma esférica.

Figura 85. MEV-AR para a amostra VF1-FeO@SiNPs(15) com magnificações de a) 5.000x ; b) Zoom da região em destaque da imagem a) e c) 20.000x.



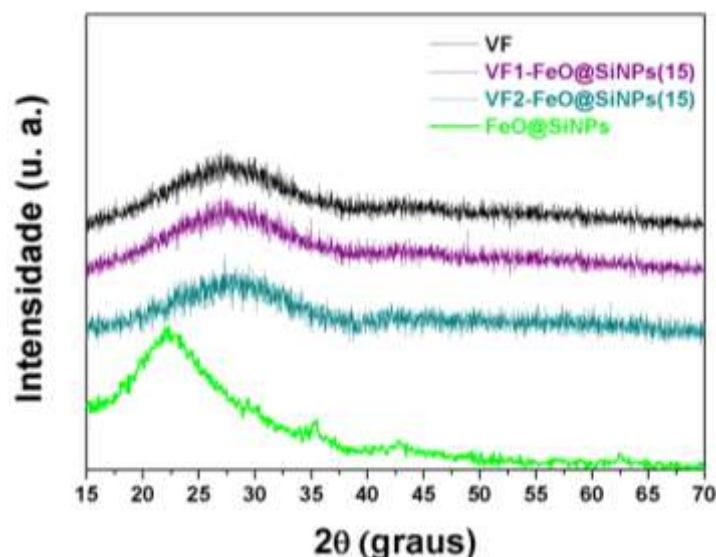
Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.3.2.1 Caracterização estrutural dos VFs contendo FeO@SiNPs.

Na Figura 86 estão dipostos os difratogramas de raios X do vidro fosfato, e das amostras VF1-FeO@SiNPs(15) e VF2- FeO@SiNPs(15), assim como para os VFs contendo CdFSiNPs, estes vidros apresentaram apenas o halo de difração característico de materiais amorfos.

Como já descrito anteriormente, após o recobrimento com sílica a intensidade dos picos referentes ao núcleo $Fe_{3-x}O_4$ diminui muito devido a proporção de $SiO_2 / Fe_{3-x}O_4$ ser de 28,5 x, quando incorporadas no vidro tem-se ainda a alta contribuição dos fosfatos, além da alta relação sinal ruído o que torna difícil a identificação dos picos das nanopartículas.

Figura 86. Difratoogramas de Raios X das amostras VF, VF1- FeO@SiNPs(15), VF2- FeO@SiNPs(15) e das FeO@SiNPs.

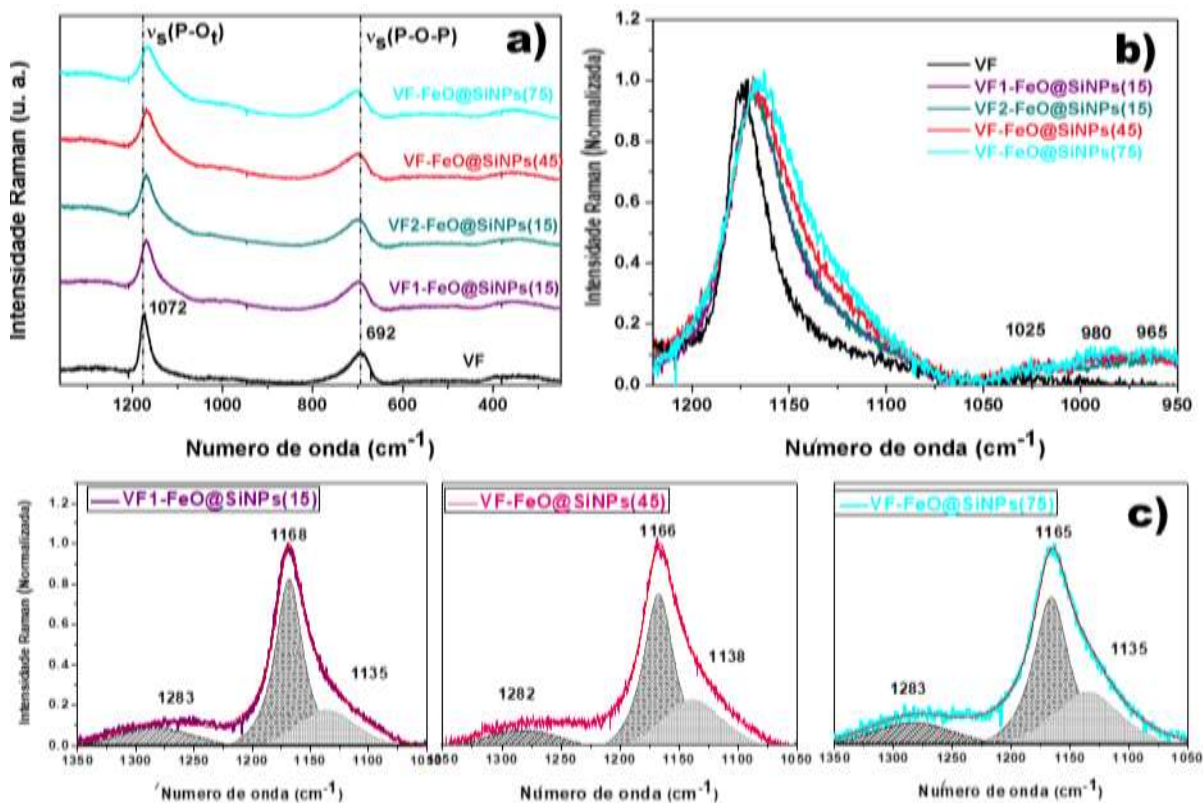


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na Figura 87 a) pode-se observar os espectros Raman para o vidro VF (atribuições já foram feitas no item 4.1.2.1.), e para os vidros contendo FeO@SiNPs fundidos em diferentes temperaturas. Novamente a adição das nanopartículas resultou em um deslocamento da banda $\nu_s(\text{P-O}_t)$ para menores números de onda (de 1172 cm^{-1} para o VF para 1168 , 1166 e 1165 cm^{-1} nas amostras VF1-FeO@SiNPs, VF-FeO@SiNPs(45) e VF-FeO@SiNPs(75), respectivamente) e da banda $\nu_s(\text{P-O-P})$ para maiores números de onda (de 692 cm^{-1} para o VF para 694 , 700 e 704 cm^{-1} nas amostras VF1-FeO@SiNPs, VF-FeO@SiNPs(45) e VF-FeO@SiNPs(75), respectivamente).

Como pode ser observado, os deslocamentos são mais significativos para as amostras com maiores tempos de fusão, corroborando com as imagens de MET que mostraram uma diminuição significativa das nanopartículas de óxido de ferro, indicando que esses átomos agora estão incorporados na matriz fosfato por meios de ligações $\text{P-O}_t\text{-Fe}$, diminuindo a densidade eletrônica das ligações P-O_t , e portanto deslocando a banda $\nu_s(\text{P-O}_t)$ para menores números de onda, e aumentando a força de ligação $\nu_s(\text{P-O-P})$, resultando no deslocamento para maiores números de onda, como já discutido para o sistema VF-CdFSiNPs.

Figura 87. a) Espectros Raman obtidos para os VFs contendo 8% de FeO@SiNPs em diferentes tempos de fusão, b) Zoom da região entre 1200 e 950 cm^{-1} e c) Deconvolução da região entre 1350 e 1050 cm^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na Figura 87 b) identificam-se as bandas fracas em 1025, 980 e 965 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos alongamentos assimétricos de ligações Si-O-Si e P-O-Si, aos estiramentos dos oxigênios não ligados e ao alongamento Si-O em unidades de silicato Q^2 , respectivamente.^[186,187] Observa-se também que ocorre um alargamento da banda entre 1200 e 1100 cm^{-1} e o surgimento de uma cauda para os vidros contendo nanopartículas, quando comparado ao VF, o que indica a existência de outra banda.

A Figura 87 c) mostra a deconvolução feita nesta região para os VFs fundidos a 15, 45 e 75 min, e confirma o aparecimento de uma banda em 1135 cm^{-1} . Stoch et al.,^[185] atribuí as bandas fracas na região de 1130 ao estiramento assimétrico de ligações $\nu_{as}(P-O)$ em tetraedros Q^1 , enquanto Shibata et al.^[221] atribuí as bandas na região de 1140 cm^{-1} , com intensidade forte, às vibrações dos estiramentos das ligações P-O-Si, desta forma neste trabalho considera-se as contribuições das duas atribuições citadas.

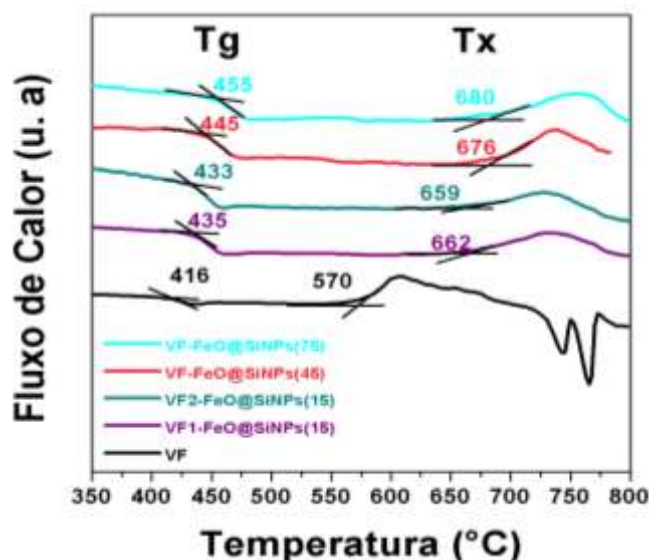
As bandas em 1035, 1038 e 1035 cm^{-1} para os vidros VF1-FeO@SiNPs(15), VF-FeO@SiNPs(45) e VF-FeO@SiNPs(75), respectivamente, apresentaram áreas de 28,6, 39,7 e 40, respectivamente, sugerindo que ocorre um aumento de estiramentos $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ em tetraedros Q^1 e dos estiramentos $\nu(\text{P-O-Si})$ com o aumento do tempo de fusão. Isso ocorre como consequência da quebra das cadeias do tipo Q^2 e da formação das novas ligações P-O-Si, devido a dissolução da camada de sílica, como observado nas imagens de MET, que resulta na incorporação dos átomos de silício na estrutura do fosfato. A banda em 1283 cm^{-1} é atribuída às vibrações P=O.^[187]

4.3.2.2. Análise térmica dos VFs contendo FeO@SiNPs

Na Figura 88 estão apresentadas as curvas de DSC do VF e dos vidros contendo 8% de FeO@SiNPs em diferentes tempos de fusão. Os valores de T_g , T_x , T_p e $T_x - T_g$ estão dispostos

Tabela 13. A T_g dos vidros VF1-FeO@SiNPs(15) e VF-FeO@SiNPs(75) aumentam 19 $^{\circ}\text{C}$ e 39 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, quando comparados ao VF. O aumento no primeiro caso pode ser atribuído as novas ligações P-O-Si que estão sendo formadas entre os fosfatos e a camada de sílica em contato com o vidro, pois como observado por MET essas cascas foram preservadas, além disso os fosfatos podem estar sendo incorporados nos poros largos das nanopartículas estreladas.

Figura 88. Curvas de DSC dos vidros VFs contendo 8% de FeO@SiNPs em diferentes tempos de fusão.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Já no segundo caso, como as cascas foram dissolvidas, uma quantidade maior de silício e parte do ferro foram incorporados à matriz, promovendo a ligação entre duas cadeias fosfato adjacentes, e aumentando a conectividade vítrea, assim uma maior temperatura é necessária para levar o vidro ao estado viscoelástico.

O parâmetro Tx-Tg aumentou de 154 °C no VF para 227 °C no VF1-FeO@SiNPs (e se manteve na faixa entre 225 e 231 para as outras amostras contendo FeO@SiNPs), mostrando que a adição das nanopartículas tornaram os VFs muito estáveis frente a cristalização.

Tabela 13. Temperaturas características de Tg, Tx e Tp obtidas para os VFs contendo FeO@SiNPs.

| Amostras | Tg (°C) | Tx (°C) | Tp (°C) | Tx-Tg (°C) |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| VF | 416 | 570 | 609 | 154 |
| VF1-FeO@SiNPs(15) | 435 | 662 | 731 | 227 |
| VF2-FeO@SiNPs(15) | 433 | 659 | 730 | 226 |
| VF-FeO@SiNPs(45) | 445 | 676 | 738 | 231 |
| VF-FeO@SiNPs(75) | 455 | 680 | 757 | 225 |

(erro ± 2 °C para Tg e Tx)

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Winadarto et al.,^[52] observaram um comportamento semelhante de aumento de Tg de 306 °C de vidros Teluritos para 315 °C para vidros teluritos com 1,5% de nanopartículas naturais de Fe₃O₄, atribuídos as novas ligações Te-o-Fe.

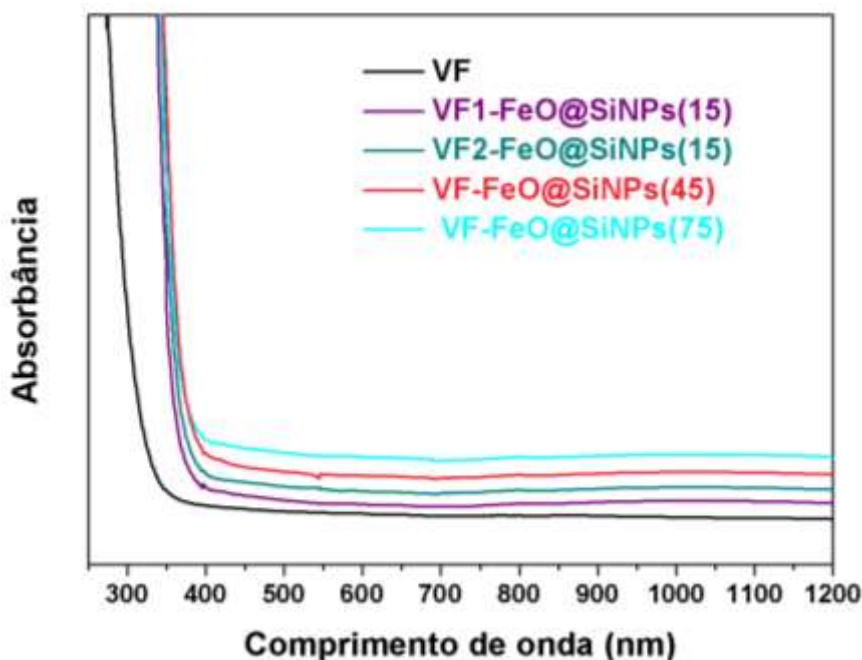
4.3.2.3. Espectroscopia na região do UV-Vis

Na Figura 89 podem ser observados os espectros na região UV-Vis-Infravermelho. Diferente das amostra contendo 8% de CdFNPs, as amostras contendo 8% de FeO@SiNPs não apresentaram as bandas em 415, e 520 nm atribuídas à presença de íons dos íons Fe³⁺, e apresentaram uma banda bem pouco intensa em 1025 nm característica de íons Fe²⁺ (inserto Figura 89), a qual é muito pronunciada no sistema CdFNPs. Isso já era esperado devido às amostras serem incolores, e também devido a concentração de Fe nessas amostras ser muito inferior ao do outro sistema.

A borda de absorção do VF, em aproximadamente 325 nm (fazendo-se extrapolação da curva), foi deslocada para maiores comprimentos de onda em todos os vidros contendo FeO@SiNPs, sendo, aproximadamente, em 370 nm para o VF1-FeO@SiNPs(15) e 388 nm para o VF-8%CdFSiNPs, indicando que o band gap do material diminui devido a incorporação das nanopartículas e que com o aumento do tempo de fusão mais níveis de energia são introduzidos entre a banda de valência e a banda de condução devido a dissolução das partículas.

O mesmo comportamento de deslocamento da borda de absorção com aumento da concentração de nanopartículas de óxido de ferro foi observado por Siqueira,^[48] o trabalho também reporta que a banda em 1200 cm^{-1} foi observada apenas para composições contendo Fe_2O_3 acima de 2% em mol, para vidros com composição $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$.

Figura 89. a) Espectros de absorbância na região do UV-Vis-Infravermelho obtidos para as amostras vítreas contendo 8% de FeO@SiNPs. (Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.)



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

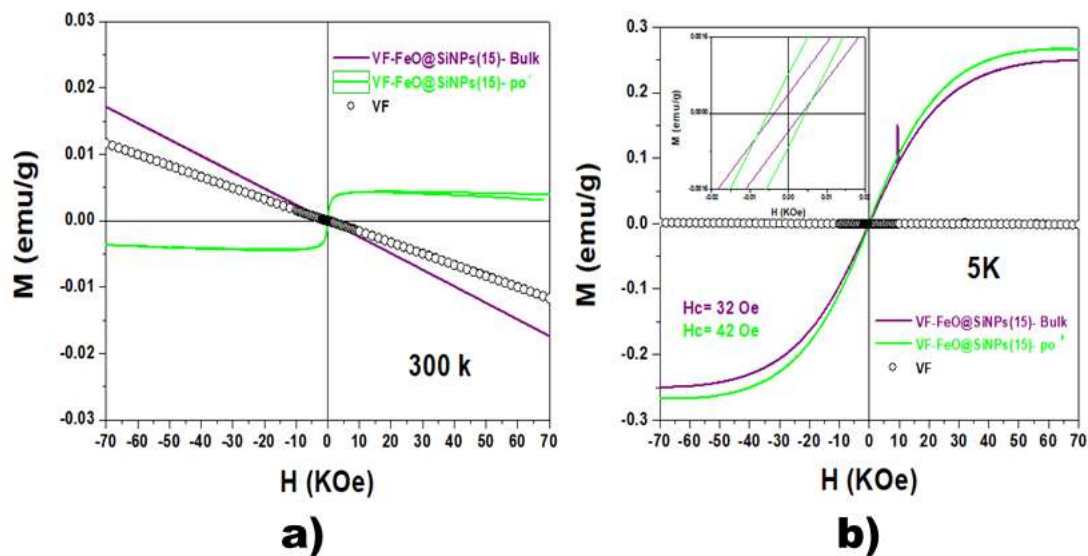
4.3.2.4. Medidas magnéticas do VF1-FeO@SiNPs

A amostra VF1-FeO@SiNPs(15) foi caracterizada magneticamente em função do campo a 300 K (Figura 90 a) e 5 K (Figura 90 b)), na forma de bulk e em pó (o bulk

foi moído e a medida foi realizada). Pelos mesmos motivos citados para o vidro VF-2%CoPtSi900 a magnetização em emu/g foi dividida pela massa total da amostra de vidro, resultando em baixos valores devido a diluição magnética causada pela casca de sílica e pela matriz fosfato

As medidas em 300 k (Figura 90 a)) apresentaram um comportamento diamagnético para o vidro sem nanopartículas e para o vidro VF1-FeO@SiNPs(15) na forma de bulk, enquanto que para a amostra VF1-FeO@SiNPs(15) na forma de pó um sinal magnético com baixa magnetização é observado.

Figura 90. Magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras VF e VF1-FeO@SiNps(15) em a) T=300K e b) T=5k



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Já para as medidas realizadas em 5 K, Figura 90 b), um comportamento próximo ao superparamagnético é observado com H_c de 42 e 32 Oe para as amostra em bulk e em pó, respectivamente. Indicando que em baixas temperaturas o comportamento superparamagnético se sobressai ao diamagnético. Também se observa que a magnetização de saturação é um pouco maior para a amostra na forma de pó. O fato de a amostra em pó mostrar uma maior resposta magnética pode ser atribuído ao fato de que as nanopartículas tem uma maior mobilidade para se alinhar ao campo magnético aplicado. Na forma de bulk, elas estão presas na estrutura de maneira aleatória e como observado por Ramam a casca de sílica esta fazendo ligações com o fosfato formando ligações P-O-Si.

Aqui poderíamos usar a analogia de *spin glass*, que é um fenômeno que acontece quando os spins dos átomos da superfície da nanopartícula apresentam desordem resultando em propriedades magnéticas anômalas. Se uma nanopartícula é a somatória dos momentos magnéticos de todos os átomos que a constituem, num conjunto de nanopartículas aleatoriamente distribuídas em uma matriz vítrea, as interações entre os momentos magnéticos de cada nanopartícula também são aleatórias, onde os momentos magnéticos da partícula inteira (e não dos spins da superfície da partícula) estão “congelados” em uma configuração desordenada. Causando assim uma frustração, ou seja, impossibilitando o alinhamento das partículas com o campo.

Segundo Fisher,^[222] o comportamento magnético de nanopartículas com diferentes graus de interação em uma matriz, é ainda um assunto muito controverso e necessita de maiores evidências experimentais.

Baseando-se nos resultados obtidos e na idéia de que as partículas estariam congeladas aleatoriamente, um experimento interessante seria verter os vidros entre um campo magnético tentando alinhar as nanopartículas com o campo e “congelando” as nanopartículas já alinhadas.

Anigrahawati e Ghoshal,^[54] relataram em seu trabalho a preparação de amostras vítreas compostas por $(69-x)\text{P}_2\text{O}_5 - 30\text{ZnO} - 1\text{Er}_2\text{O}_3 - (x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ sendo x a porcentagem em mol (0,5, 1, 1,5 e 2,0%) de nanopartículas naturais de Fe_3O_4 incorporadas na matriz, os tamanhos de nanopartículas encontradas no vidro após a fusão foram entre 26 e 31 nm. Para as amostras vítreas contendo 0,5 e 1% as amostras apresentaram um comportamento paramagnético linear com o campo aplicado, já para amostras contendo 1,5 e 2%, foi observada uma histerese estreita devido a presença de aglomerados de Fe_3O_4 , com H_c de 40 Oe, e M_s de 0,8 e 0,6 emu/g e as imagens de MET mostraram que as nanopartículas estavam interagindo entre elas dentro do vidro.

Sharma et al,^[49] preparam um vidro com composição $25\text{SiO}_2 - 50\text{CaO} - 15\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{Fe}_2\text{O}_3$, ou seja 10 % em mol de óxido de ferro, e trataram a amostra termicamente a 800 °C por 8 h para o crescimento das nanopartículas dentro da matriz, obtiveram nanopartículas de 50 nm, aglomeradas, a amostra apresentou comportamento superparamagnético em 300 K, com M_s de 1,6 emu/g.

Neste trabalho as nanopartículas não estão interagindo entre si, e estão em uma proporção muito baixa comparada a matriz fosfato.

CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

- [16] ALMEIDA, F. J. M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas**. 2006. 59 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [17] SARANTI, A.; KOUTSELAS, I.; KARAKASSIDES, M. A. Bioactive glasses in the system CaO-B₂O₃-P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 5, p. 390–398, 2006.
- [18] EHRT, D. REVIEW: Phosphate and fluoride phosphate optical glasses - properties, structure and applications. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 56, n. 6, p. 217–234, 21 dez. 2015.
- [19] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 1–28, 2000.
- [20] KARABULUT, M. et al. Mechanical and structural properties of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 288, n. 1–3, p. 8–17, 2001.
- [21] ROPP, R. **Inorganic polymeric glasses, studies in inorganic chemistry**. Amsterdam: Elsevier Science, 1992.
- [22] FILHO, F. A. D. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio**. 2003. 110 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2003.
- [23] HOPPE, U. et al. Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 29–47. 2000.
- [24] BROW, R.; CLICK, C.; ALAM, T. Modifier coordination and phosphate glass networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 9–16, 2000.
- [25] O'KEEFFE, M.; NAVROTSKY, A. **Structure and Bonding in Crystals**. New York: Academic Press, 1981.
- [26] DIAS FILHO, F. A. et al. Spectroscopic study and local coordination of polyphosphate colloidal systems. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1776–1783, 2005.
- [27] FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. 153 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- [28] SILVA, M. A. P.; FRANCO, D. F.; DE OLIVEIRA, L. F. C. New insight on the structural trends of polyphosphate coacervation processes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 24, p. 5385–5389, 2008.

- [29] WILLOT, G. et al. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 899–906, 2002.
- [30] GOMEZ, F.; VAST, P. Optimization of the Preparation of Polyphosphate Coacervates Used As Glass Precursors. **Phosphorus Research Bulletin**, v. 11, p. 61–68, 2000.
- [31] UMEGAKI, T.; KANAZAWA, T. Torsional Braid Analysis of Magnesium Highpolyphosphate Coacervates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, p. 3587-3588, 1973.
- [32] UMEGAKI, T.; NAKAYAMA, Y.; KANAZAWA, T. Thermal Change of Magnesium high polyphosphate coacervates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 49, n. 8, p. 2105-2107, 1976.
- [33] FRANCO, D. F. et al. Preparation and structural characterization of sodium polyphosphate coacervate as a precursor for optical materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 114–121, 2016.
- [34] SILVA, M. A. P. et al. Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 1, p. 547–551, 2010.
- [35] FRANCO, D. F. et al. Structural investigation of nickel polyphosphate coacervate glass–ceramics. **RSC Advances**, v. 6, n. 94, p. 91150–91156, 2016.
- [36] PALAVIT, G.; MONTAGNE, L.; DELAVAL, R. Preparation of Zinc-Sodium Phosphate-Glass Precursors By Coacervation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 189, n. 3, p. 277–282, 1995.
- [37] LIPOVSKII, A. A. et al. Cadmium sulfide-selenide doped glasses: silicate and phosphate glass matrices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 221, n. 1, p. 18–26, 1997.
- [38] CHEN, Q. et al. Structure, spectra and Faraday rotation in TiO₂ doped diamagnetic PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 464, p. 14–22, 2017.
- [39] EDELMAN, I.; KLIAVA, J. Oxide glasses with magnetic nanoparticles: Transparent magnets (Faraday rotation and electron magnetic resonance studies). **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 246, n. 10, p. 2216–2231, 2009.
- [40] KLIAVA, J. et al. Formation and evolution of magnetic nanoparticles in borate glass simultaneously doped with Fe and Mn oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 10, 2008.

- [41] DAY, G. W.; ROSE, A. H. Faraday Faraday Effect Sensors: The State of the Art. **SPIE: Fiber Optic and Laser Sensors IV**, v. 985, p. 138–150, 1988.
- [42] BENTIVEGNA, F. et al. Magnetically textured γ -Fe₂O₃ nanoparticles in a silica gel matrix: Optical and magneto-optical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 4, p. 2270–2278, 1999.
- [43] GUERRERO, H. et al. Faraday rotation in magnetic gamma - Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 1997, p. 2698–2700, 1997.
- [44] BERGER, R. et al. Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 10, p. 7389–7396, 2000.
- [45] WORSCH, C. et al. Multicore magnetite nanoparticles prepared by glass crystallisation. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 6, p. 2299-2307, 2013.
- [46] SHENG, J.; ZHANG, J.; QIAO, L. Long-term stability of X-ray induced color centers in silver-doped glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2914–2916, 2006.
- [47] ZHANG, J. et al. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 1, p. 234–239, 2008.
- [48] SIQUEIRA, R. F. **Preparação de vidros e vitrocerâmicas contendo metais de transição**. 2014. 67 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [49] SHARMA, K. et al. Preparation and study of magnetic properties of silico phosphate glass and glass-ceramics having iron and zinc oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 22, p. 3821–3828, 2009.
- [50] WOLTZ, S.; RÜSSEL, C. Self organized nano crystallinity of magnetite precipitated from a 4.9Na₂O · 33.3CaO · 17.1Fe₂O₃· 44.7B₂O₃ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 337, n. 3, p. 226–231, 2004.
- [51] CHEN, Q. et al. Effect of magnetite nanoparticles doped glass with enhanced verdet constant for magnetic optical current transducer applications. **Advanced Materials Research**, v. 271–273, p. 13–18, 2011.
- [52] WIDANARTO, W. et al. Effect of natural Fe₃O₄ nanoparticles on structural and optical properties of Er³⁺ doped tellurite glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 326, p. 123–128, 2013.

- [53] WIDANARTO, W. et al. Thermal, structural and magnetic properties of zinc-tellurite glasses containing natural ferrite oxide. **Materials Letters**, v. 108, p. 289–292, 2013.
- [54] ANIGRAHAWATI, P.; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K. Influence of Fe₃O₄ nanoparticles on structural, optical and magnetic properties of erbium doped zinc phosphate glass. **Materials Chemistry and Physics**, v. 155, p. 155–161, 2015.
- [55] FARAG, H. K.; MARZOUK, M. A. Preparation and characterization of nanostructured nickel oxide and its influence on the optical properties of sodium zinc borate glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15480–15487, 2017.
- [56] RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583, 2006.
- [57] KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. **Nanoscale materials in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, v. 3, 2001.
- [58] BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles : **Journal of physics d: applied physics**, v. 15, n. 35, p. R15–R42, 2002.
- [59] GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.
- [60] QIAN, H.; ZHU, Y.; JIN, R. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 3, p. 696–700, 2012.
- [61] SHI, F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 5, p. 1307–1314, 1994.
- [62] KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.
- [63] KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 32, p. 7729–7744, 2002.
- [64] CASALS, E.; GONZALEZ, E.; PUNTES, V. F. Reactivity of inorganic nanoparticles in biological environments: Insights into nanotoxicity mechanisms. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 44, 2012.
- [65] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância magnética em sólidos**. São Paulo: Edusp, 2009.

- [66] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Piscataway, NY: IEEE Press, 2009.
- [67] JILLES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Chapman & Hall, 1991.
- [68] PLOUFFE, B. D.; MURTHY, S. K.; LEWIS, L. H. Fundamentals and application of magnetic particles in cell isolation and enrichment: A review. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 1, p. 16601, 2015.
- [69] MORJAN, R.; PRASALOVICH, S. **EM4 : Magnetic Hysteresis**, Lab manual, p. 1-12, 2003.
- [70] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 1–28, 2009.
- [71] FREY, N. A. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532, 2009.
- [72] HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Edinburgh: Person prentice Hall, 2005.
- [73] HAJALILOU, A. et al. Fabrication of spherical CoFe_2O_4 nanoparticles via sol–gel and hydrothermal methods and investigation of their magnetorheological characteristics. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89510–89522, 2016.
- [74] KAUR, H.; SINGH, J.; RANDHAWA, B. S. Essence of superparamagnetism in cadmium ferrite induced by various organic fuels via novel solution combustion method. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART A, p. 12235–12243, 2014.
- [75] KUMBHAR, S. S. et al. Synthesis and characterization of spray deposited Nickel-Zinc ferrite thin films. **Energy Procedia**, v. 54, p. 599–605, 2014.
- [76] JEONG, D. W. et al. High temperature water–gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol–gel combustion method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 6, p. 3870–3876, 2016.
- [77] SHI, W. et al. Magnetic nano-sized cadmium ferrite as an efficient catalyst for the degradation of Congo red in the presence of microwave irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 63, p. 51027–51034, 2015.
- [78] BAKUZIS, A. F. et al. Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 13, p. 2355–2357, 2004.

- [79] NASERI, M. Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite (CdFe_2O_4) nanostructure prepared by thermal treatment method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 392, p. 107–113, 2015.
- [80] WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, 2015.
- [81] BAAZIZ, W. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Reproducible tuning of the size and nanosized-dependent composition, defects, and spin canting. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 7, p. 3795–3810, 2014.
- [82] TEPPER, T. et al. Magneto-optical properties of iron oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10 2, p. 6948–6950, 2003.
- [83] WANG, Y. et al. Enhanced magnetic behaviors of CoPt nanoparticles by addition of SiO_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 204–209, 2014.
- [84] BIGOT, J. et al. Magnetic Properties of Annealed Core – Shell CoPt Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 12, p. 1189–1197, 2012.
- [85] VIŠŇOVSKÝ, Š. et al. Origin of magneto-optic enhancement in CoPt alloys and Co/Pt multilayers. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 23, 2012.
- [86] FROMMEN, C.; ROSNER, H.; FENSK, D. Wet-Chemical Synthesis and Properties of CoPt and CoPt_3 Alloy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 509–515, 2002.
- [87] KAROUI, S. et al. Magnetism: The driving force of order in CoPt, a first-principles study. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 25, n. 5, 2013.
- [88] GONÇALVES, V. F. DE L. **Preparação e caracterização de nanopartículas magnética de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa.** 95 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo (Instituto de Física), São Paulo, 2013.
- [89] OHTAKE, M. et al. L10ordered phase formation in FePt, FePd, CoPt, and CoPd alloy thin films epitaxially grown on $\text{MgO}(001)$ single-crystal substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 2012–2015, 2012.
- [90] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical**, v. 72, n. 8, p. 4847–4854, 1950.

- [91] DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.
- [92] KWON, S. G.; HYEON, T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods. **Small**, v. 7, n. 19, p. 2685–2702, 2011.
- [93] OCAÑA, M.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; SERNA, C. J. Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms. **Advanced Materials**, v. 7, n. 2, p. 212–216, 1995.
- [94] SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, n. C, p. 65–108, 1987.
- [95] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.
- [96] LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.
- [97] GUBIN, S. P. et al. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 489–520, 2005.
- [98] LÓPEZ-PÉREZ, J. A. et al. Preparation of Magnetic Fluids with Particles Obtained in Microemulsion. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 33, n. 5, p. 4359–4362, 1997.
- [99] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
- [100] WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.
- [101] BLASKOV, V. et al. Magnetic properties of nanophase CoFe_2O_4 particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 331–337, 1996.
- [102] JANASI, S. R. et al. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 238, n. 2–3, p. 168–172, 2002.
- [103] AUZANS, E. et al. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluidos. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1253–1260, 1999.

- [104] KIM, Y. IL; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 337, n. 1–4, p. 42–51, 2003.
- [105] ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 83 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas (Instituto de Física Gleb Wataghin), Campinas, 2007.
- [106] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.
- [107] PARK, J. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature Materials**, v. 3, n. 12, p. 891–895, 2004.
- [108] DEMORTIÈRE, A. et al. Size-dependent properties of magnetic iron oxidenanocrystals. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 225–232, 2011.
- [109] HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 8, p. 927–934, 2003.
- [110] MURRAY, C. B. et al. Monodisperse 3d Transition-Metal (Co,Ni,Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices. **MRS Bulletin**, v. 26, n. 12, p. 985–991, 2001.
- [111] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.
- [112] PARK, J. et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630–4660, 2007.
- [113] SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 4325–4330, 1999.
- [114] SHEN, C. M. et al. Monodisperse CoPt Nanoparticles Synthesized Using Chemical Reduction Method. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 4, p. 1479–1481, 2008.
- [115] KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7420–7425, 2003.

- [116] BALA, T. et al. Phase transfer of oleic acid capped Ni@Ag shell nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 422–431, 2005.
- [117] LU, A.-H. et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells. **Chemical Communications**, n. 1, p. 98–100, 2005.
- [118] CHEN, M. et al. Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7551–7553, 2003.
- [119] CARVALHO, M. H. et al. Determination of the effective anisotropy constant of CoFe_2O_4 nanoparticles through the T -dependence of the coercive field. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 9, p. 93909, 2016.
- [120] VIALI, W. R. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas do Tipo Carvão@casca de Co@Pd com propriedades para aplicações tecnológicas**. 2013. 139 f. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2013.
- [121] JINHAO, G. A. O.; HONGWEI, G. U.; BING, X. U. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 8, p. 1097–1107, 2009.
- [122] SCHÄRTL, W. Current directions in core–shell nanoparticle design. **Nanoscale**, v. 2, n. 6, p. 829, 2010.
- [123] EULISS, L. E. et al. Cooperative Assembly of Magnetic Nanoparticles and Block Copolypeptides in Aqueous Media. **Nano Letters**, v. 3, n. 11, p. 1489–1493, 2003.
- [124] HERRMANN, I. K. et al. Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 14, p. 3275–3281, 2009.
- [125] LI, M. et al. A facile and novel approach to magnetic Fe@SiO_2 and $\text{FeSi}_2\text{@SiO}_2$ nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 609–616, 2012.
- [126] HAN, L. et al. A facile one-pot synthesis of uniform core–shell silver nanoparticle@mesoporous silica nanospheres. **Chemical Communications**, v. 47, n. 30, p. 8536, 2011.
- [127] LIZ-MARZÁN, L. M.; MULVANEY, P. The Assembly of Coated Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7312–7326, 2003.
- [128] YANG, Y. et al. Self-assembled 3-dimensional arrays of Au@SiO_2 core-shell nanoparticles for enhanced optical nonlinearities. **Surface Science**, v. 579, n. 2–3, p. 215–224, 2005.

- [129] CHERTOK, B. et al. Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors. **Biomaterials**, v. 29, n. 4, p. 487–496, 2008.
- [130] SHEVCHENKO, E. V et al. Organization of Matter on Different Size Scales : Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures Organization of Matter on Different Size Scales : Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures . **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 10, p. 653–664, 2002.
- [131] SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393–403, 2006.
- [132] NOGUÉS, J. et al. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005.
- [133] WANG, L. et al. Monodispersed core-shell Fe₃O₄@Au nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21593–21601, 2005.
- [134] LI, M. et al. Multifunctional Ruthenium(II) Polypyridine Complex-Based Core–Shell Magnetic Silica Nanocomposites: Magnetism, Luminescence, and Electrochemiluminescence. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 905–912, 2008.
- [135] JIANG, F. et al. Fabrication of iron oxide/silica core-shell nanoparticles and their magnetic characteristics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 543, p. 43–48, 2012.
- [136] SUTTEEWONG, T. et al. Ordered mesoporous silica nanoparticles with and without embedded iron oxide nanoparticles: structure evolution during synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 36, p. 7807, 2010.
- [137] STOBER, W.; FINK, A. Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- [138] FARIAS, R. F. DE; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de Sílica Lamelar. **Química Nova**, v. 23, p. 88–93, 2000.
- [139] NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.
- [140] BUCKLEY, A.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **Journal of chemical education**, v. 71, n. 7, p. 599–602, 1994.
- [141] SILVA, C.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. **Journal of colloid and interface science**, v. 195, n. 2, p. 381–7, 1997.

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

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

- [169] MANZANI, D. **Aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 217 f. Tese de Doutorado - Universidade estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Araraquara, 2011.
- [170] DIEM, M. **Introduction to modern vibrational spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1993.
- [171] LONG, D. A. **The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2002.
- [172] FARIA, D. L. A. DE; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Demonstração Sobre a Dispersão Inelástica de Luz. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.
- [173] JHA, A. **Inorganic Glasses for Photonics: Fundamentals, Engineering, and Applications**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2016.
- [174] SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. Boston, United States: Brooks Cole, 2014.
- [175] FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: CSIC Press, 2003.
- [176] FANG, X. et al. Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized via a chloride-ammonia coprecipitation method: Electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7471–7475, 2009.
- [177] SILVA, J. B. et al. Characterization of porous nanocomposites formed by cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 115–122, 2005.
- [178] SARAVANAN, M.; GIRISUN, T. C. S. Nonlinear optical absorption and optical limiting properties of cadmium ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 413–419, 2015.
- [179] HARISH, K. N. et al. Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd–Zn ferrites under sunlight. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 1033, 2012.
- [180] KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1, p. 359–372, 1999.
- [181] PEDDIS, D. et al. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall CoFe_2O_4 nanoparticles. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 29, p. 8507–8513, 2008.
- [182] PEDDIS, D. et al. Cationic distribution and spin canting in CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 23, n. 42, 2011.

- [183] CLAYDEN, N. J. et al. Solid state ^{29}Si and ^{31}P NMR study of gel derived phosphosilicate glasses. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 936–943, 2001.
- [184] SZUMERA, M. Structural investigations of silicate-phosphate glasses containing MoO_3 by FTIR, Raman and ^{31}P MAS NMR spectroscopies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 1–6, 2014.
- [185] STOCH, P. et al. Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 450, p. 48–60, 2016.
- [186] AGATHOPOULOS, S. et al. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO-SiO_2 system with B_2O_3 , Na_2O , CaF_2 and P_2O_5 additives. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 4, p. 322–328, 2006.
- [187] PLOTNICHENKO, V. G. et al. On the structure of phosphosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, n. 3, p. 209–226, 2002.
- [188] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- [189] ARDELEAN, I.; TODERAS, M.; FILIP, S. Influence of melting temperature on iron ions behavior in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ glasses studied by magnetic susceptibility. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, n. 1, p. 339–341, 2004.
- [190] GANJOO, A.; GOLOVCHAK, R. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors. v. 10, n. 6, p. 1328–1332, 2008.
- [191] CHINNASAMY, C. N. et al. Polyol-process-derived CoPt nanoparticles: Structural and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10 2, p. 7583–7585, 2003.
- [192] ZHANG, Y. J. et al. A novel approach to the synthesis of CoPt magnetic nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 29, 2011.
- [193] HUANG, H. et al. Facile Fabrication of Platinum- Cobalt Alloy Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity for a Methanol Oxidation Reaction. **Nature**, n. 5, p. 1–9, 2017.
- [194] PENUELAS, J. et al. Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles. **Surface Science**, v. 602, n. 2, p. 545–551, 2008.

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

- [207] TAEGHWAN HYEON, SU SEONG LEE, JONGNAM PARK, Y. C. AND H. B. N. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanoystallites without a Size- Selection Process. **Journal of American Chemical Society**, v. 123, n. 8, p. 12789–12801, 2001.
- [208] RAMIREZ, P. D. **Drug releasing core-shell nanoplatfoms**. 2017. 50 f. Master Thesis - Université de Strasbourg (Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg), Strasbourg, 2017.
- [209] MULLER, R. **Development of recyclable and chelating magnetic mesoporous silica materials for metal decontamination**. 2017. 50 f. Master Thesis - Université de Strasbourg (Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg), Strasbourg, 2017.
- [210] ALIAHMAD, M.; NASIRI MOGHADDAM, N. Synthesis of maghemite (γ - Fe_2O_3) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **Materials Science- Poland**, v. 31, n. 2, p. 264–268, 2013.
- [211] KHAN, U. S. et al. Transformation mechanism of magnetite nanoparticles. **Materials Science- Poland**, v. 33, n. 2, p. 278–285, 2015.
- [212] GAO, M. et al. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Core-Shell Composite Nanoparticles. **World Journal of Condensed Matter Physics**, v. 01, n. 02, p. 49–54, 2011.
- [213] LEE, J. S.; LEE, E. J.; HWANG, H. J. Synthesis of Fe_3O_4 -coated silica aerogel nanocomposites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, p. s702–s706, 2012.
- [214] SALKAR, R. A. et al. Elongated Copper Nanoparticles Coated with a Zwitterionic Surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 893–897, 2000.
- [215] RAMOS GUIVAR, J. A. et al. Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized Fe_3O_4 nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 158–166, 2015.
- [216] VIANA, R. B.; DA SILVA, A. B. F.; PIMENTEL, A. S. Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2012.
- [217] KULKARNI, M. V. et al. Synthesis, characterization, and morphology of p-toluene sulfonic acid-doped polyaniline: A material for humidity sensing application. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 16, p. 2161–2169, 2005.

- [218] CASTAGNA, R. et al. Highly homogeneous core–sheath polyaniline nanofibers obtained by polymerisation on a wire-shaped template. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 23, p. 6779–6788, 2014.
- [219] CHEN, F. et al. Templated synthesis of monodisperse mesoporous maghemite/silica microspheres for magnetic separation of genomic DNA. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 16, p. 2439–2445, 2010.
- [220] MORNET, S. **Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales**. 2002. 221 f. Thèse - L'Université de Bordeaux I, Bordeaux, 2002.
- [221] SHIBATA, N.; Horiguchi, M.; Eda Hiro, T. Raman spectra of binary high-silica glasses and fibers containing GeO₂, P₂O₅ and B₂O₃. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 45, n. 1, p. 115–126, 1981.
- [222] FISHER, K. H. **Spin Glasses**. United Kingdom: Cambridge University Press, 1991.

ANEXO

1. Nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia *raspberry*

Uma sequência de experimentos foi realizada a fim de verificar a possibilidade da modulação do tamanho da casca de sílica de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia *raspberry*.

A Figura 1 apresenta as imagens de MET para as nanopartículas sintetizadas com concentração de TEOS fixada em 1,5 mL variando-se a temperatura da reação e a concentração de Fe^{3+} (Figura 1 a) 70 °C/10 mg Fe^{3+} , b) 80 °C/10 mg Fe^{3+} , c) 70 °C/20 mg Fe^{3+} e d) 70 °C/20 mg Fe^{3+}).

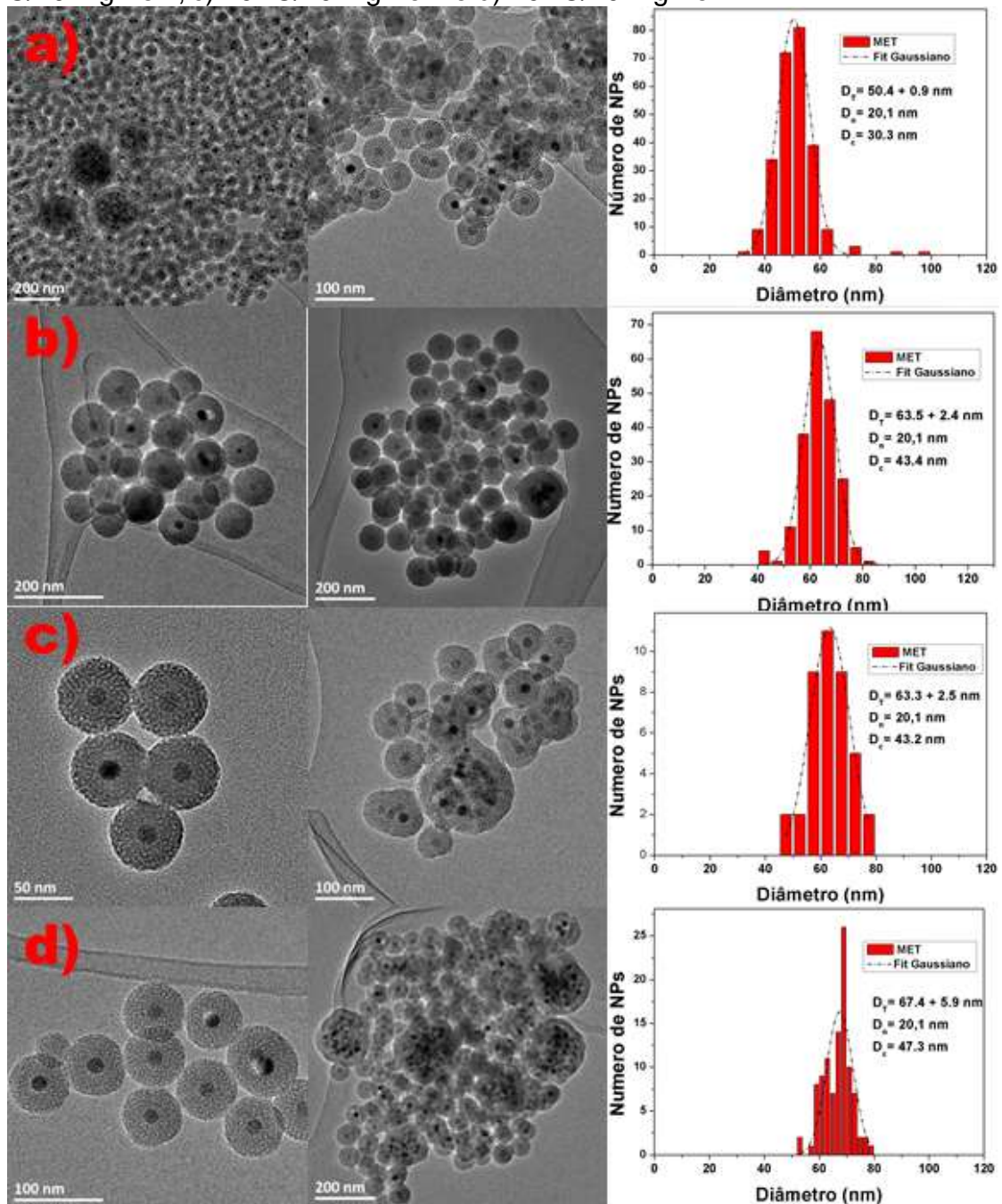
Os valores dos tamanhos médios totais (caroço + casca), estão dispostos na tabela 1. A síntese de recobrimento de sílica a 70 °C usando 10 mg de Fe^{3+} de ferro foi realizada duas vezes e os tamanhos médios totais encontrados foram $50,4 \pm 0,9$ nm e $64,3 \pm 5,9$ nm, mostrando uma diferença de 14 nm de uma síntese para outra, isso pode ter ocorrido devido variações na temperatura durante a síntese, diferença de temperatura climática no dia que a síntese foi realizada ou ainda devido a diferença no tempo e velocidade de adição do TEOS ao meio reacional.

Apesar disso, essa foi a melhor condição encontrada para se obter nanopartículas com morfologia *raspberry* recobertas monodispersamente. Esse sistema apresentou menor quantidade de aglomerados comparado com as outras condições utilizadas, sendo possível remover os aglomerados por diferença do tempo de centrifugação para decantar as nanopartículas mais pesadas.

Quando a temperatura de síntese foi aumentada para 80 °C foram obtidas nanopartículas com tamanho médio total de $63,5 \pm 2,4$ nm, mas com mais aglomerados do que na condição anterior. É possível observar a presença de nanopartículas de sílica sem núcleo de óxido de ferro devido ao aumento da cinética de reação quando a temperatura é aumentada.

Ao duplicar a concentração de ferro, tanto para temperatura de 70 °C quanto para 80 °C não houve redução no tamanho médio total das nanopartículas, isso é devido ao aumento considerável no volume de nanopartículas agregadas, desta forma a quantidade de sílica não foi igualmente distribuída pelas nanopartículas de óxido de ferro.

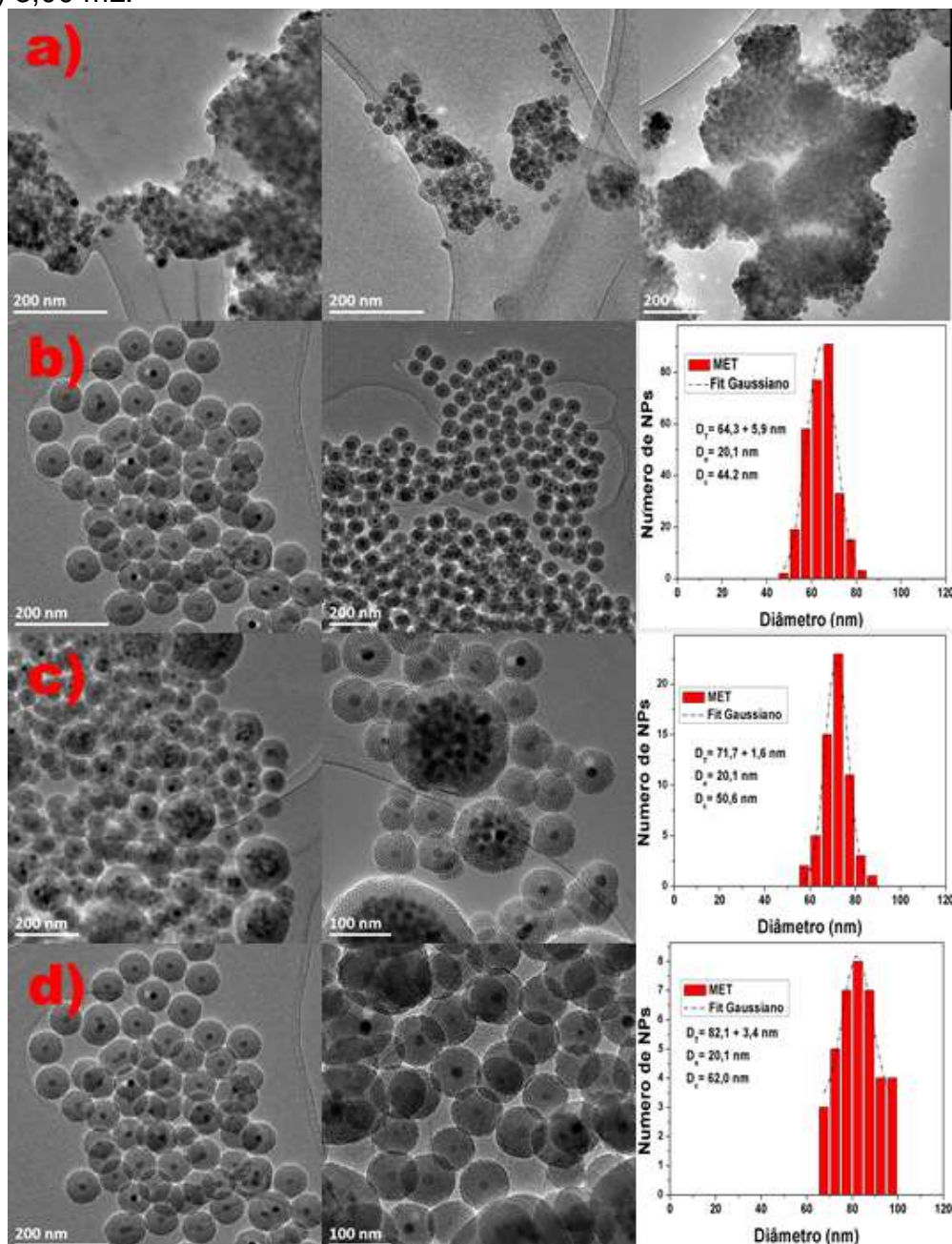
Figura 1. Imagens de MET e distribuição de tamanhos para nanopartículas sintetizadas alterando-se temperatura e concentração de Fe^{3+} e mantendo-se a concentração de TEOS constante em 1,5 mL nas condições a) 70 °C/10 mg Fe^{3+} , b) 80°C/10 mg Fe^{3+} , c) 70 °C/20 mg Fe^{3+} e d) 70 °C/20 mg Fe^{3+} .



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Na Figura 2 estão dispostas as imagens de MET para as nanopartículas sintetizadas em diferentes concentrações de TEOS, com temperatura de 70 °C e concentração de 10 mg de Fe^{3+} .

Figura 2. Imagens de MET e distribuição de tamanhos para nanopartículas sintetizadas mantendo-se a temperatura (70 °C) e concentração Fe^{3+} (10 mg) constantes e alterando-se a concentração de TEOS: a) 0,75 mL, b) 1,50 mL, c) 2,25 mL e d) 3,00 mL.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Quando a quantidade de sílica inicial é reduzida para 0,75 mL não há revestimento individual do núcleo de óxido de ferro. Grandes aglomerados são observados. Desta maneira fica evidente que uma quantidade mínima de TEOS é necessária para obter nanopartículas monodispersas.

Embora o tamanho das nanopartículas tenha aumentado para $71,7 \pm 1,6$ nm e $82,1 \pm 3,4$ nm quando a quantidade de TEOS foi aumentada para 2,25 e 3,0 mL,

respectivamente, o resultado não é conclusivo devido ao aumento no volume de grandes aglomerados.

Todas as sínteses de nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia *raspberry* apresentaram baixo rendimento, em torno de 0,2 g e como para síntese dos vidros era necessário aproximadamente 0,95 g para cada amostra vítrea, optou-se por utilizar a síntese com formato estrelado que tem um rendimento de aproximadamente 2,0 g. Além disso a síntese se mostrou não reproduzível e muito sensível a mudanças de temperatura.

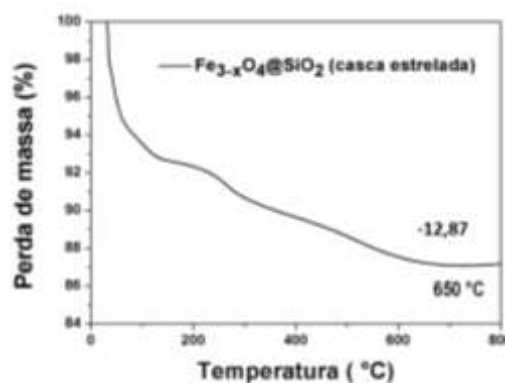
Tabela 1. Parâmetros utilizados na síntese de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com morfologia *raspberry*.

| Temperatura (°C) | [Fe ³⁺] | TEOS (mL) | Tamanho (nm) |
|------------------|---------------------|-----------|--------------|
| 70 | 10 | 1,50 | 50,4 |
| 80 | 10 | 1,50 | 63,5 |
| 70 | 20 | 1,50 | 63,3 |
| 80 | 20 | 1,50 | 67,4 |
| 70 | 10 | 0,75 | Aglomerado |
| 70 | 10 | 1,50 | 64,3 |
| 70 | 10 | 2,25 | 71,7 |
| 70 | 10 | 3,00 | 82,1 |

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

2. Análise termogravimétrica

Figura 3. Curva de análise termogravimétrica das amostras $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com casca estrelada.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.