

Universidade de Brasília

Instituto de Física

**Multifuncionalização de nanopartículas de CoFe_2O_4 pela
Incorporação da Prata na sua Superfície : Síntese e
Caracterização**

Ísis Oliveira Szlachetka

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Brasília – DF

Dezembro de 2015

“Multifuncionalização de nanopartículas de CoFe_2O_4
pela Incorporação da Prata na sua Superfície:
Síntese e Caracterização.”

Por

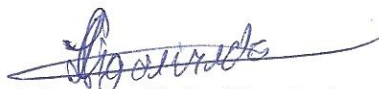
Ísis Oliveira Szlachetka

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

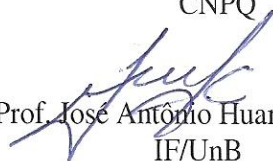
Aprovada por:



Prof. Sebastião William da Silva
IF/UnB



Prof. Leandro Carlos Figueiredo
CNPQ



Prof. José Antônio Huamaní Coaquira
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*“Algo só é impossível até que
alguém duvide e acabe
provando o contrário.”*

Albert Einstein

Dedico este trabalho à minha família, em particular, ao meu amado Pedro.

Agradecimentos

Agradeço especialmente ao Pedro, por me apoiar em todos os momentos, por sempre acreditar em mim, pela paciência infinita e por estar em minha vida. Te amo.

À minha enorme família, principalmente meu pai e minha mãe, que sempre apoiam as minhas decisões. Aos meus irmãos, que são insubstituíveis. E à enorme família do Pedro, que já me adotou.

Ao meu orientador, Sebastião, por todo o conhecimento e paciência, junto com os puxões de orelha.

Aos meus amigos veteranos do laboratório, Camila Messias, Fábio Nakagomi e Queila. Vocês se tornaram lendas.

À minha também amiga veterana do laboratório, Camila Letti, mas que merece um parágrafo só pra ela de agradecimento, afinal ela é filha única e como uma tia pra mim! Sempre me ajudou.

Aos demais amigos do laboratório que fazem de lá um ótimo ambiente de trabalho, Antônia, Hermano, Grazi, Paulo, Manu, Lucélia, Deizi, Luanna, Alberto, Leandro, Ana Paula, Aline, Lizbet, Marco e ao Thiago por também me ajudar nas medidas de DRX.

E aos meus amigos de curso, dentre eles, Rodrigo, Ayessa, Gabi, Pati, Lorena, Akira, Arthur, Gustavo, Moisés, Tati e Anndréia.

Ao Marcelão e ao Marcelinho, por me ajudarem a não colocar fogo no laboratório de química, pelos ensinamentos e broncas.

Ao professor Coaquira e John, pelas medidas de magnetização e troca de conhecimentos. Aos professores Aderbal e Garg pelas medidas de Mössbauer e pelas conversas. Ao professor Kalil pela convivência e horas de conversa.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo

Neste trabalho, foi investigada a eficiência de duas diferentes rotas de incorporação de prata na superfície de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), obtidas por coprecipitação química em meio alcalino. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização. Os dados de DRX das amostras funcionalizadas confirmaram a presença das fases cristalográficas da ferrita de cobalto e da prata. Os Resultados referentes à caracterização por DRX, espectroscopias Raman e Mössbauer sugerem que íons de prata provenientes do processo de funcionalização são incorporados intersticialmente na estrutura cristalina das nanopartículas de CoFe_2O_4 . A redução do campo coercivo bem como a redução da temperatura de bloqueio sugere que o processo de funcionalização com prata reduz a interação entre as nanopartículas de ferrita de cobalto das amostras funcionalizadas.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, *core-shell*, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer.

Abstract

In this work, it was investigated the efficiency of the functionalization of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles with silver, following two different chemical coprecipitation routes in alkaline medium. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements. The XRD data from the functionalized samples confirmed the presence of cobalt and silver ferrite crystalline phases. The results concerning the characterization by XRD, Raman and Mössbauer spectroscopies suggests that silver ions from the functionalization process are incorporated interstitially in CoFe_2O_4 nanoparticles' crystal structure. The reduction in the coercive field as well as the reduction of the blocking temperature suggests that the functionalization process with silver reduces the interaction between cobalt ferrite nanoparticles and functionalized samples.

Key-words: magnetic nanoparticles, core-shell, Raman Spectroscopy, Mössbauer Spectroscopy.

Sumário

1. Introdução	1
2. Materiais Ferrimagnéticos	4
2.1. Materiais Magnéticos.....	4
2.2. Materiais Ferrimagnéticos com Estrutura Cristalina.....	7
3. Técnicas de Caracterização	10
3.1. Difração de Raios-X (DRX).....	10
3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	14
3.3. Espectroscopia Raman.....	17
3.3.1. Espectroscopia Raman em Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4).....	20
3.4. Medidas de Magnetização.....	23
3.5. Espectroscopia Mössbauer.....	26
3.5.1. Interações Hiperfinas.....	28
4. Procedimentos Experimentais	32
4.1. Materiais.....	32
4.2. Descrição das Sínteses.....	33
4.2.1. Síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4	33
4.2.2. Preparação do fluido iônico de CoFe_2O_4	34
4.2.3. Recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata - usando glucose como agente redutor.....	35
4.2.4. Recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata - usando PVP e etileno glicol como agentes redutores.....	36
4.3. Difração de Raios-X (DRX).....	37
4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	37
4.5. Espectroscopia Raman.....	38
4.6. Medidas de Magnetização.....	38
4.7. Espectroscopia Mössbauer.....	39
5. Resultados e Discussões	40
5.1. Difração de raios-X.....	40
5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	45
5.3. Espectroscopia Raman.....	48
5.4. Medidas de Magnetização.....	51
5.5. Espectroscopia Mössbauer.....	63
6. Conclusões e Perspectivas	68
Referências Bibliográficas.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 Modos vibracionais das amostras CoFe_2O_4 -pura, CoFe_2O_4 @Ag- α e CoFe_2O_4 @Ag- β .. 48

Tabela 5.2 Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer: IS - desvio isomérico, QS – interação quadropolar elétrica, HF – campo hiperfino..... 66

Lista de Figuras

Figura 2.1 Representação da classificação de diferentes tipos de materiais magnéticos, adaptada de (Mathew & Juang, 2007).....	6
Figura 2.2 Estrutura cristalina da ferrita de cobalto. (a) Representação do sítio A, tetraédrico. (b) Representação do sítio B, octaédrico. (c) Estrutura cúbica com parâmetro de rede a. (d) Representação dos sítios A e B na estrutura, adaptada de (Cullity & Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2009).....	8
Figura 3.1 Difractograma de Ferrita de Cobalto sintetizada neste trabalho.....	13
Figura 3.2 Difractograma de nanopartículas de prata, adaptada de (Kooti, Saiahi, & Motamedi, 2012).....	14
Figura 3.3 Interação do feixe de elétrons com a amostra no microscópio eletrônico.....	15
Figura 3.4 Esquema dos espalhamentos Anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.....	18
Figura 3.5 Espectros Raman de amostra de silício, à temperatura ambiente. O sinal do pico Raman Stokes, nesse caso, é cerca de dez vezes mais intenso que o sinal do espectro Raman Anti-Stokes (Melo, 2004).....	19
Figura 3.6 Modos normais de vibração da estrutura espinélio cúbica para a magnetita (Verble, 1974).....	21
Figura 3.7 Espectro Raman da ferrita de cobalto pura sintetizada neste trabalho.....	22
Figura 3.8 Curva de histerese, adaptada de (Mathew & Juang, 2007).....	24
Figura 3.9 Absorção ressonante de um fóton entre os estados fundamentais e excitados em dois núcleos, adaptada de (Gonser U. , Fujita, Grant, Gütlich, Hafner, & Jonhson, 1975).....	26
Figura 3.10 Vista esquemática de um espectrômetro Mössbauer. A fonte, móvel em relação ao absorvedor, emite raios gama de diferentes energias de acordo com sua velocidade. Os raios gama chegam ao detector com contagem inalterada ou reduzida pelo processo de absorção ressonante na amostra, adaptada de (Beran & Libowitzky, 2004).	27
Figura 3.11 Representação dos parâmetros hiperfinos, adaptada de (Dyar, Agresti, Schaefer, Grant, & Sklute, 2006).....	31
Figura 5.1 Difração de raios-X para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$	42
Figura 5.2 Gráfico de Williamson-Hall para as fases ferrita de cobalto (símbolos fechados) e prata metálica (símbolos abertos).....	43
Figura 5.3 MET e histogramas das amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (c).....	47
Figura 5.4 Espectro Raman das amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (c).....	49
Figura 5.5 Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado, nas temperaturas de 5 e 300K, para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$	53
Figura 5.6: Curvas de histerese, magnetização vs campo magnético aplicado, das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, para a temperatura de 5K. Na inserção é mostrado detalhes dos laços de histerese para as amostras funcionalizadas com prata em torno	54

de $H=0$	
Figura 5.7 Determinação da magnetização de saturação para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, a partir da extrapolação da curva de magnetização em altos campos vs o recíproco do campo magnético aplicado, para a temperatura de 5K.....	55
Figura 5.8 Determinação da magnetização de saturação para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, a partir da extrapolação da curva de magnetização em altos campos versus o recíproco do campo magnético aplicado, para a temperatura de 300K.....	58
Figura 5.9 Regressão linear da curva de magnetização a baixo campo vs campo magnético aplicado para as amostras de CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$	60
Figura 5.10 Curvas de magnetização <i>zero-field-cooled</i> (ZFC) e <i>field-cooled</i> (FC) das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$	62
Figura 5.11 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$	67

Lista de Símbolos

NPs – nanopartículas

nm – nanômetros

CoFe₂O₄ – ferrita de cobalto

CoFe₂O₄@Ag- α - ferrita de cobalto funcionalizada com prata, recobrimento α

CoFe₂O₄@Ag- β - ferrita de cobalto funcionalizada com prata, recobrimento β

MFe₂O₄ – fórmula de ferrita cúbica

DRX – Difração de Raios-X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy

GSAS - General Structure Analysis System

H – campo magnético externo

H_c – campo coercivo

H_c^- - campo coercivo do lado esquerdo do gráfico de histerese

H_c^+ - campo coercivo do lado direito do gráfico de histerese

M - magnetização

M_s – magnetização de saturação

M_R - magnetização residual ou remanente

M_R^- - magnetização remanente da parte inferior do gráfico de histerese

M_R^+ - magnetização remanente da parte superior do gráfico de histerese

K_{eff} - constante de anisotropia efetiva

χ_{hf} – susceptibilidade magnética a alto campo

χ_i - susceptibilidade magnética a baixo campo

κ_B - constante de Boltzman

ρ - densidade mássica da ferrita de cobalto

T - temperatura

T_B – temperatura de bloqueio

T_C - temperatura de Curie

O_h^7 ($Fd\bar{3}m$) – grupo de simetria espacial da ferrita de cobalto

A - sítio tetraédrico

B - sítio octaédrico

FCC – cúbico de face centrada

a – parâmetro de rede da célula unitária

Co^{2+} - cátion bivalente de Cobalto

Fe^{3+} - cátion trivalente de Ferro

D_{mag} – diâmetro magnético

μ_B – magnéton de Bohr

ZFC - *zero-field-cooled*

FC - *field-cooled*

IS - desvio isomérico (*Isomer Shift*)

QS – interação quadropolar elétrica (*Quadrupole Splitting*)

HF – campo hiperfino (*Hyperfine Field*)

δ - deslocamento isomérico

Capítulo 1 - Introdução

A nanociência trabalha com materiais cuja escala de tamanho, de pelo menos uma de suas dimensões, seja da ordem de 10^{-9} (prefixo nano). Por mais que nos últimos anos, materiais nanoestruturados vêm sendo cada vez mais utilizados nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia para as mais diferentes aplicações, a nanociência sempre esteve presente em nossa volta, desde as características das asas da borboleta azul quanto no efeito lótus, em que algumas folhas de plantas possuem em sua superfície uma característica super hidrofóbica, o que resulta no rolamento da gota de água ao invés de simplesmente escorrer. Outro exemplo de nanociência são os vitrais europeus produzidos durante a idade média que devido à presença de nanopartículas (NPs) em sua composição podem mudar de cor.

Uma particularidade de fundamental importância dos nanomateriais é a mudança das propriedades físicas e químicas quando comparados às suas macroestruturas (Chaudhuri & Paria, 2011). Dentre esses materiais, as NPs magnéticas têm ganhado significativa atenção, principalmente na nanobiomedicina, devido às potenciais aplicações, tais como: separação magnética (Chen, et al., 2015), biossensores (Li, Zhang, To, You, & Sun, 2011), agentes de contraste em ressonância magnética nuclear, sistema de carreadores de drogas (Veisoh, Gunn, & Zhang, 2010), reparação de tecido

(Vulic & Shoichet, 2014), tratamento de câncer por magneto-hipertermia (Estevanato, et al., 2012), dentre outros.

A grande versatilidade dessas nanopartículas vem da possibilidade de sua multifuncionalização por meio da modificação de sua superfície (Chaudhuri & Paria, 2011) em um sistema caroço/casca (*core/shell*). Uma das vantagens desse sistema é dada pela mudança e controle das propriedades de acordo com a escolha do material que constitui o caroço e a superfície da nanopartícula, resultando em aumento das opções de funcionalidade, estabilidade coloidal, liberação controlada do caroço, dispersão em meio líquido, biossensor (Suchita, Gosavi, Urban, & Kulkarni, 2006), dentre outras.

As ferritas são materiais de óxidos de ferro largamente utilizadas devido às suas propriedades elétricas, magnéticas e óticas, além de aplicações tecnológicas, ambientais e biomédicas. Particularmente, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é de grande interesse devido à sua alta estabilidade química e térmica, dureza mecânica, alto valor de coercividade, moderado valor de magnetização de saturação e alta anisotropia magneto cristalina (Kim, Kim, & Lee, 2003). Além disso, o interesse da ferrita de cobalto cresce devido à novas aplicações, especialmente quando ligada com metais nobres como prata (Kooti, Saiahi, & Motamedi, 2012) ou ouro (Carlà, Campo, Sangregorio, Caneschi, Fernández, & Cabrera, 2013).

As nanopartículas de prata tem recebido considerável atenção devido à sua estabilidade, dureza e inúmeros efeitos antibacterianos (Rai, Yadav, & Cioffi, 2011), (Radzig, Koksharova, & Khemel', 2009), (Marambio-Jones &

Hoek, 2010). Entretanto, há riscos envolvendo essas pequenas partículas de prata nas aplicações biomédicas, uma vez que há uma grande dificuldade na remoção da prata coloidal do organismo, além do controle de sua toxicidade em células humanas (Zhou, Liu, Long, Sun, & Jiang, 2015).

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar NPs magnéticas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e recobri-las com uma camada de prata de modo a produzir um sistema *core/shell*, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$. Uma das aplicações desse mecanismo é possibilitar a remoção da prata do organismo com auxílio de um campo magnético externo que atuará no caroço magnético (Chudasama, Vala, Andhariya, Upadhyay, & Mehta, 2009).

As amostras sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopias Raman, Mössbauer e medidas de magnetização. A partir dos dados experimentais obtidos foi possível avaliar a cristalinidade do caroço, a eficiência do recobrimento e suas respectivas propriedades magnéticas.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 há uma breve descrição teórica sobre materiais magnéticos e estrutura cristalina; no capítulo 3 é apresentado um resumo das técnicas de caracterização; no capítulo 4 as sínteses são descritas; no capítulo 5 são mostrados os resultados experimentais e suas análises, e por último, no capítulo 6 estão as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Materiais Ferrimagnéticos

2.1 Materiais Magnéticos

Os materiais são classificados de acordo com seu comportamento sob a ação de um campo magnético externo (Guimarães, 2009). Eles podem ser diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (Faraji, Yamini, & Rezaee, 2010), ver esquema Fig. 2.1.

Os materiais diamagnéticos são caracterizados por produzirem uma leve repulsão que se opõe ao campo magnético externo aplicado. Sua susceptibilidade é negativa e geralmente pequena. Na ausência de campo magnético externo, os materiais diamagnéticos não possuem momentos magnéticos devido aos elétrons que se encontram emparelhados em suas subcamadas eletrônicas preenchidas.

Todos os materiais apresentam diamagnetismo, entretanto por essa repulsão ser muito fraca, geralmente qualquer outro comportamento magnético sobrepõe essa fraca repulsão. Já os outros comportamentos magnéticos podem ser pelo menos parcialmente atribuídos à existência de elétrons desemparelhados nas subcamadas eletrônicas (Faraji, Yamini, & Rezaee, 2010).

Os materiais paramagnéticos possuem seus momentos de dipolos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. A origem dos momentos magnéticos é devida aos spins desemparelhados e momento angular orbital. Ao se aplicar um campo magnético externo, eles respondem fracamente e

tendem a orientar-se na mesma direção do campo magnético aplicado. Apresentam pequena susceptibilidade positiva.

Os materiais ferromagnéticos possuem magnetização espontânea que é anulada acima da temperatura de Curie, T_c , nessas condições a energia térmica se torna grande suficiente para desordenar os momentos magnéticos. Esses materiais possuem momentos magnéticos alinhados paralelamente e de mesma magnitude. Uma característica importante vem da presença de domínios magnéticos. Quando um campo magnético externo é aplicado, força os momentos magnéticos efetivos dos domínios se alinharem na direção do campo. Esse mecanismo envolve deslocamento das paredes e rotação dos domínios magnéticos, assim, ao remover o campo magnético aplicado, o sistema não retorna para a configuração inicial, apresentando uma magnetização remanescente. Possuem susceptibilidade magnética alta.

Os materiais ferrimagnéticos, de íons distintos, também possuem magnetização espontânea. Possuem momentos magnéticos que se alinham antiparalelamente e apresentam magnetização resultante não nula na ausência de campo magnético externo. Isso ocorre para temperatura abaixo de Néel, pois acima dessa temperatura eles se tornam paramagnéticos.

Os materiais antiferromagnéticos possuem momentos magnéticos de mesma magnitude alinhados antiparalelamente na ausência de campo externo, apresentando magnetização resultante zero abaixo da temperatura de Néel. Acima dessa temperatura esses materiais exibem comportamento paramagnético.

Devido ao tamanho reduzido das nanopartículas magnéticas, há o surgimento de um fenômeno novo: o superparamagnetismo. Esse fenômeno apresenta características similares ao paramagnetismo ao observar o momento magnético efetivo da partícula na presença e ausência do campo magnético aplicado. Contudo, o momento magnético efetivo de uma partícula é de ordens de grandeza maior que de um átomo individual. Para diâmetros menores que um diâmetro crítico, as nanopartículas possuem um só domínio.

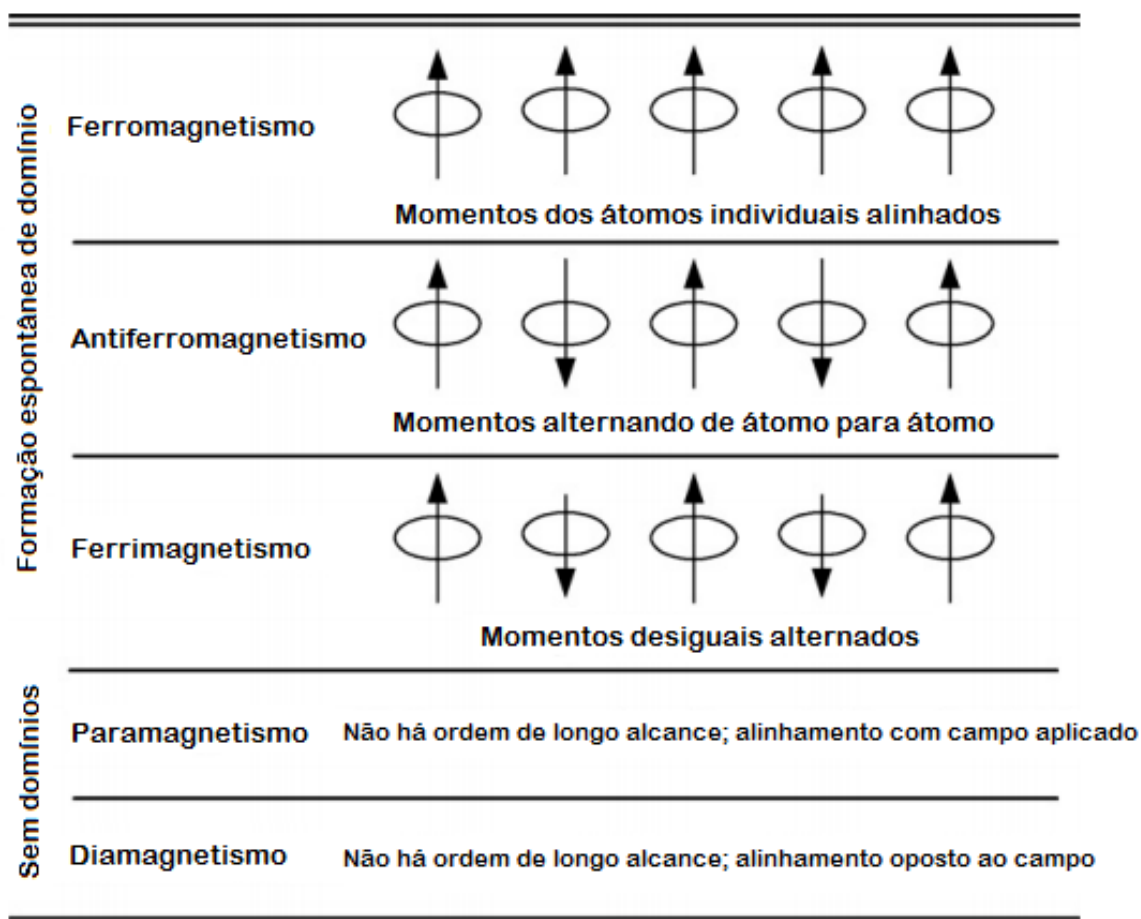


Figura 2.1: Representação da classificação de diferentes tipos de materiais magnéticos, adaptada de (Mathew & Juang, 2007).

2.2 Materiais Ferrimagnéticos com Estrutura Cristalina

Os materiais ferrimagnéticos, como a ferrita de cobalto, possuem íons distintos cujos momentos magnéticos se alinham antiparalelamente e possuem magnetização resultante não nula. Essa magnetização espontânea é o resultado da soma das magnetizações de duas sub-redes cristalinas opostas.

A ferrita de cobalto é um óxido de ferro, cuja estrutura cristalina é do tipo espinélio cúbica inversa e pertence ao grupo espacial O_h^7 ($Fd\bar{3}m$) (Verble, 1974). Os íons de oxigênio formam um empacotamento denso cúbico de face centrada, enquanto os íons de cobalto e ferro (Co^{2+} e Fe^{3+}) preenchem os espaços vazios entre os oxigênios. O sítio tetraédrico (também chamado de sítio A) consiste dos íons trivalentes de Fe (Fe^{3+}) cercado por quatro oxigênios. O sítio octaédrico (denominado sítio B) é composto de íons trivalentes de ferro e bivalentes de cobalto (Fe^{3+} , Co^{2+}) cercados por seis oxigênios que formam um arranjo octaédrico. Esse arranjo particular de íons do sítio A e B é denominado espinélio inverso. Já a estrutura espinélio cúbica se refere à uma célula unitária, com 32 íons de oxigênio, forma 64 sítios A e 32 sítios B, sendo que somente 8 e 16 sítios, respectivamente, são ocupados por íons metálicos. Esse esquema está representado na Fig.2.3.

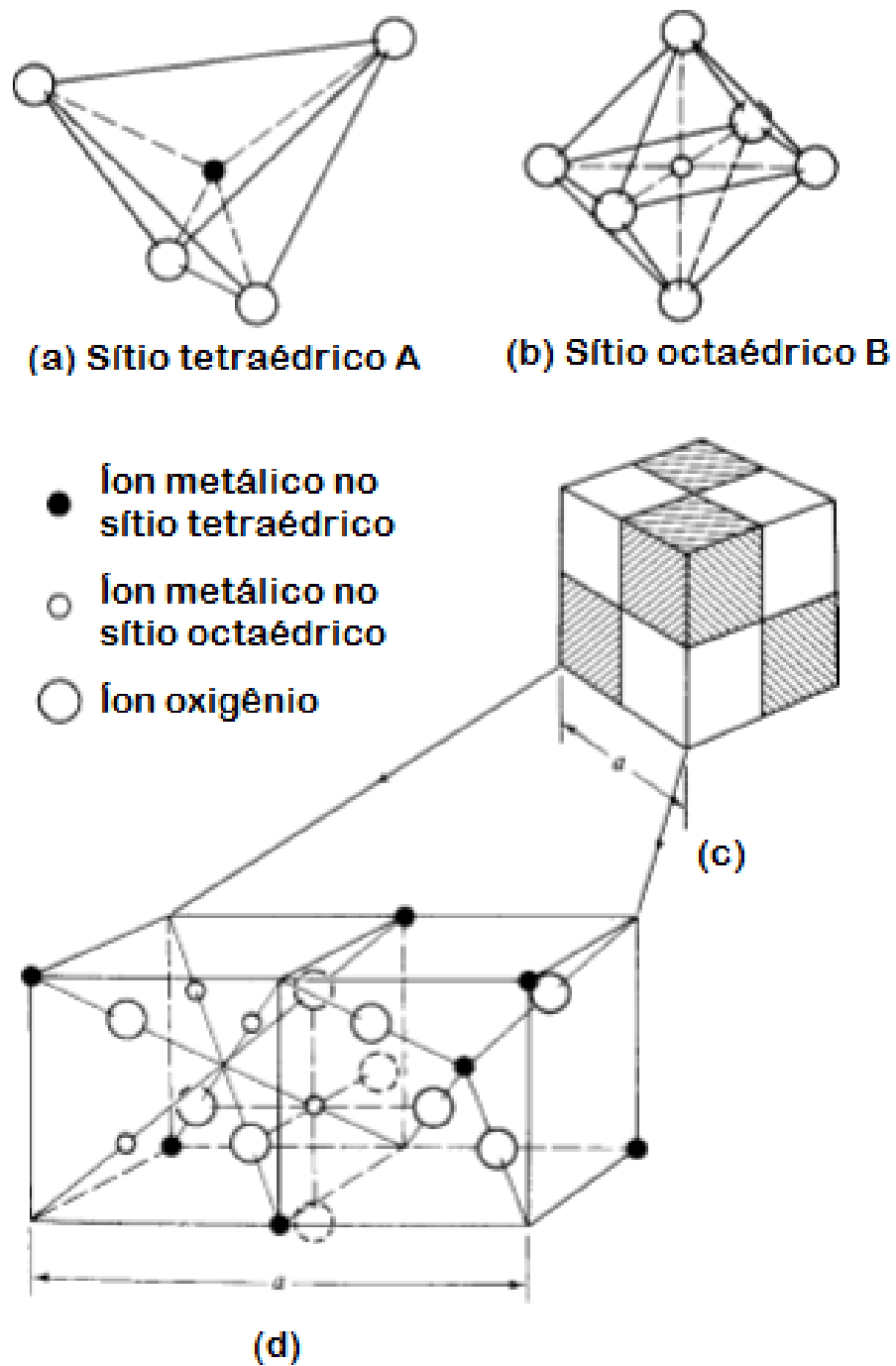


Figura 2.2: Estrutura cristalina da ferrita de cobalto. (a) Representação do sítio A, tetraédrico. (b) Representação do sítio B, octaédrico. (c) Estrutura cúbica com parâmetro de rede a . (d) Representação dos sítios A e B na estrutura, adaptada de (Cullity & Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2009).

A distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos nos espinélios ferrimagnéticos é representada pela fórmula da estrutura espinélio do tipo MFe_2O_4 ,



onde, M é um cátion bivalente, podendo ser Co, Mn, Zn, Cu, Ni, Fe. A expressão entre parênteses representa o sítio tetraédrico e, entre colchetes, o sítio octaédrico. O grau de inversão é dado por δ . A estrutura é normal para $\delta = 0$, é estrutura mista para $0 < \delta < 1$, e por fim, é estrutura espinélio inversa para $\delta = 1$. Esse grau de inversão é atribuído à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos da estrutura (Gorter, 1955).

A ferrita de cobalto *bulk* é denotada por apresentar estrutura cristalina espinélio inversa, mas na forma de nanopartículas os cátions Co^{2+} e Fe^{3+} não possuem preferência pelos sítios A ou B, apresentando assim estrutura espinélio mista (Santos, Efeito da Variação nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de $CoFe_2O_4$, 2008). Esse grau de inversão vai influenciar no cálculo do momento magnético por célula unitária, visto que o momento magnético dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} são $3,8 \mu_B$ e $5\mu_B$, respectivamente.

Capítulo 3 - Técnicas de Caracterização

Neste capítulo será dado um breve resumo teórico das técnicas de caracterização usadas neste trabalho.

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A ordem de grandeza das distâncias interatômicas de um sólido é da ordem de angströms (10^{-10} m). Para o estudo dos sólidos, necessita-se de radiações eletromagnéticas com comprimento de onda nessas dimensões de grandeza, nesse caso, as ondas eletromagnéticas utilizadas são provenientes dos raios-X (Ashcroft & Mermin, 2011).

O fenômeno de emissão de raios-X ocorre quando partículas eletricamente carregadas, geralmente elétrons, com suficiente energia cinética, são desaceleradas bruscamente. Para isso usa-se um tubo de raios-X, que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta energia cinética é devida a uma grande diferença de potencial numa escala de dezenas de milhares de volts, que implicará no movimento dos elétrons do catodo em direção ao anodo, ao atingir o alvo metálico apropriado é produzida a radiação de raios-X em todas as direções.

Dos diferentes comprimentos de onda emitidos nesse processo, surge um espectro contínuo de radiação eletromagnética, devido à rápida perda de energia cinética desses elétrons. Outro tipo de espectro, caracterizado por um pico estreito (linhas características), surge devido aos elétrons que conseguem

atravessar o anodo e arrancam um elétron de camada interna do alvo metálico instalado no aparelho. Imediatamente, essa vacância será preenchida por um elétron de uma camada posterior, que emitirá um fóton de energia característica para estabilização do átomo (Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 1967).

Desde a descoberta por Laue em 1912, a difração de raios-X em cristais foi desenvolvida, e um dos principais autores foi W.H. Bragg e W. L. Bragg. A base teórica considera que os átomos de um cristal estão dispostos em planos paralelos separados por uma distância d . A Lei de Bragg expressa pela equação abaixo

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

nos informa que ao incidir um feixe monocromático de raios-X de comprimento de onda λ haverá o fenômeno de difração da radiação incidente se houver interferência construtiva, valor inteiro de n , das ondas difratadas no sólido de estrutura periódica com ângulo de incidência θ .

A distância entre planos adjacentes de um cristal cúbico é expressa por:

$$d_{hkl} = \frac{a_{001}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde a_{001} é a constante de rede para a direção [001] identificado pelos índices de Miller, $[hkl]$, também conhecido como coordenadas da rede recíproca normais ao plano da rede cristalográfica.

As energias das linhas características de um difratograma são determinadas pela posição angular do detector em relação ao cristal e

diferentes ordens de difração podem ser observadas. A difração pode ocorrer para valores de comprimento de onda ligeiramente diferentes de λ . Isso ocorre devido às pequenas dimensões do cristal. Logo, o diâmetro médio das nanopartículas pode ser calculado através do alargamento da linha à meia altura da reflexão mais intensa. Esse resultado é fornecido pela Equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

onde β é a largura à meia altura corrigida ($\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$) e K é a constante de Scherrer (Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 1967).

Outra forma de calcular o diâmetro médio é a partir do padrão de DRX, aonde leva-se em conta o alargamento dos picos de difração causados pelo tamanho do cristalito e pela deformação da rede cristalina expressa pela representação gráfica de Williamson-Hall. Este gráfico se baseia na relação,

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (3.4)$$

onde ϵ representa a microdeformação. Pode-se inferir dessa equação que o gráfico de Williamson-Hall fornece o valor da microdeformação inferido pela inclinação da curva e o tamanho médio da partícula a partir da intersecção da curva com o eixo das ordenadas.

Atualmente, um método muito utilizado para diferentes tipos de análises cristalográficas é o método de Rietveld, desenvolvido por H. M. Rietveld na década de 1960. Esse método consiste no refinamento do difratograma por meio do cálculo do fator de estrutura de cada reflexão que é posteriormente

comparado com a intensidade da reflexão de Bragg (Young, 1993). Desse modo, a intensidade calculada é comparada aos dados experimentais e cada parâmetro do modelo é refinado, utilizando o método de mínimos quadrados, para se obter o melhor ajuste. O difratograma calculado é obtido num processo de varredura em todos os dados, com passo constante. O GSAS (*General Structure Analysis System*) é um dos programas mais conhecidos que executa o Refinamento Rietveld (Larson & Dreele, 1985).

A Fig. 3.1 mostra um difratograma típico da amostra de CoFe_2O_4 sintetizada neste trabalho.

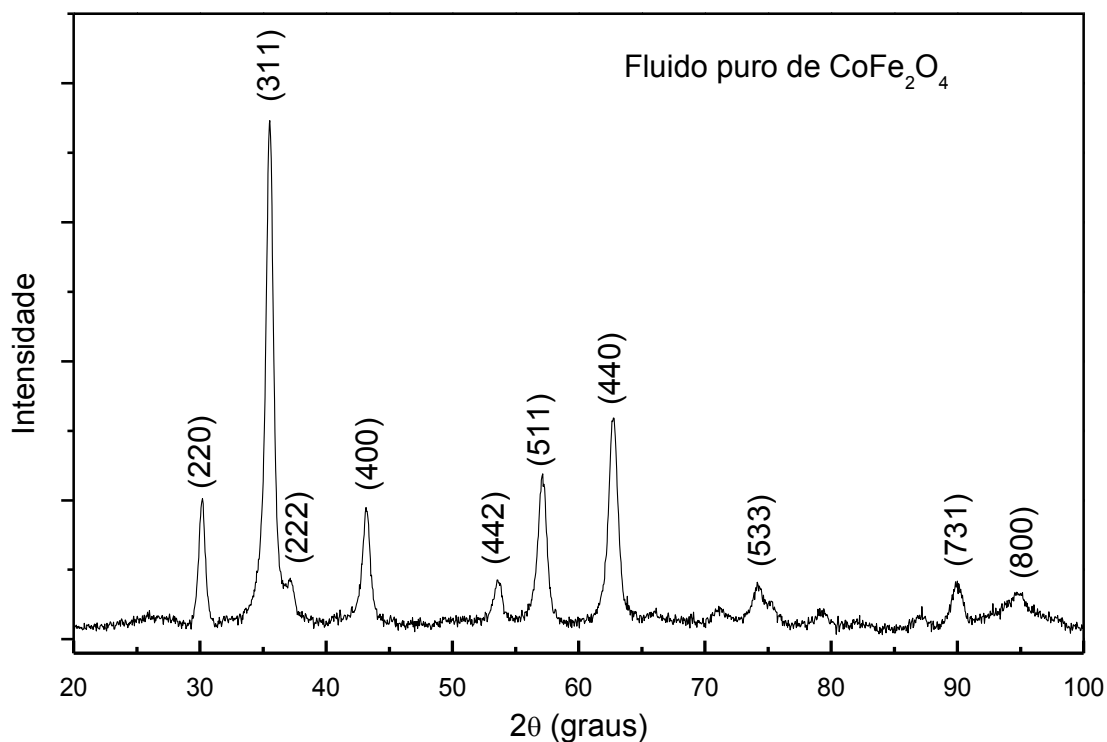


Figura 3.1: Difratograma de Ferrita de Cobalto sintetizada neste trabalho.

Um difratograma de nanopartículas de prata retirado do trabalho de (Kooti, Saiahi, & Motamedi, 2012), é mostrado na Fig. 3.2. Pode-se notar que o pico mais intenso corresponde aos índices de Miller [111].

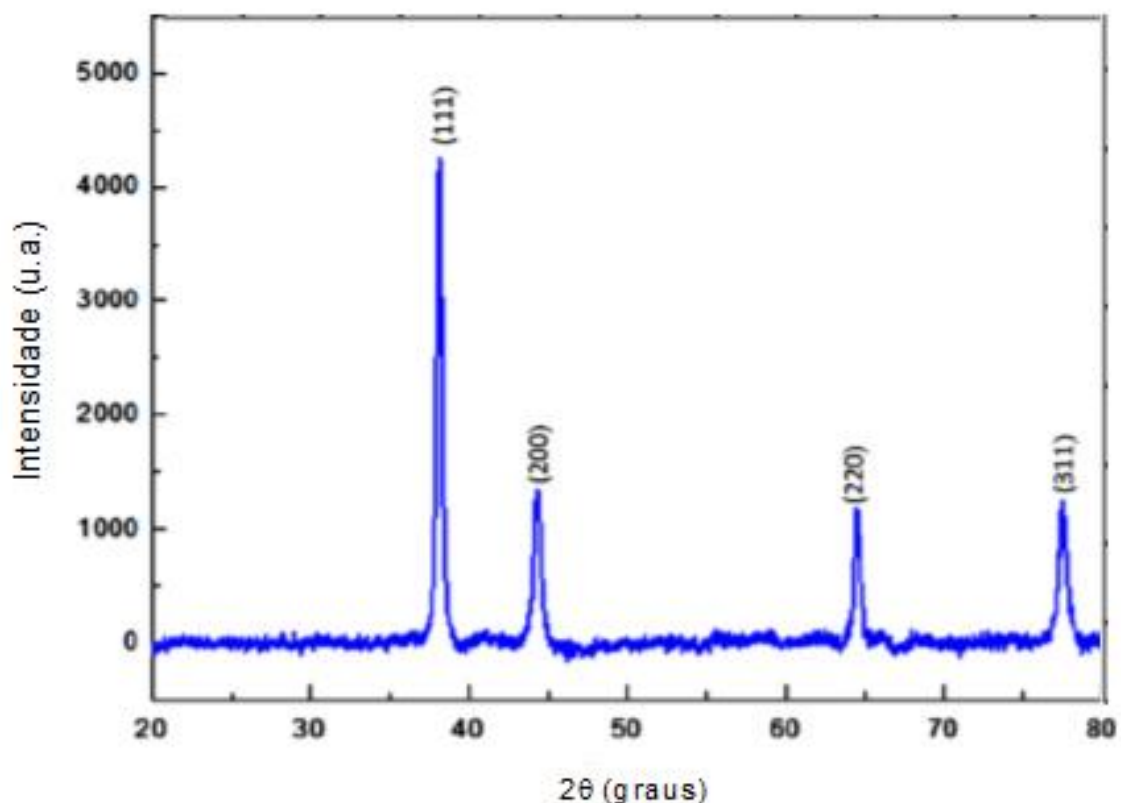


Figura 3.2: Difratograma de nanopartículas de prata, adaptada de (Kooti, Saiahi, & Motamedi, 2012).

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os microscópios eletrônicos atuais são capazes de promover observações estruturais e morfológicas. Eles fornecem inúmeras informações qualitativas (identificação e localização de elementos químicos) e quantitativas (conteúdo iônico e estrutural) do objeto em estudo.

A radiação utilizada na microscopia eletrônica é proveniente de feixe de elétrons (canhão eletrônico) que são refratados por meio de lentes eletrônicas em um sistema de alto vácuo. Esse feixe de elétrons interage com a matéria resultando em vários fenômenos, tais como, espalhamento elástico, elétrons retro-espalhados, espalhamento inelástico, elétrons absorvidos, elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X, catodoluminescência, além do feixe que é transmitido, como ilustrado na Fig. 3.3. Os dois tipos básicos desses microscópios são o de transmissão e o de varredura (Haddad, et al., 1998).

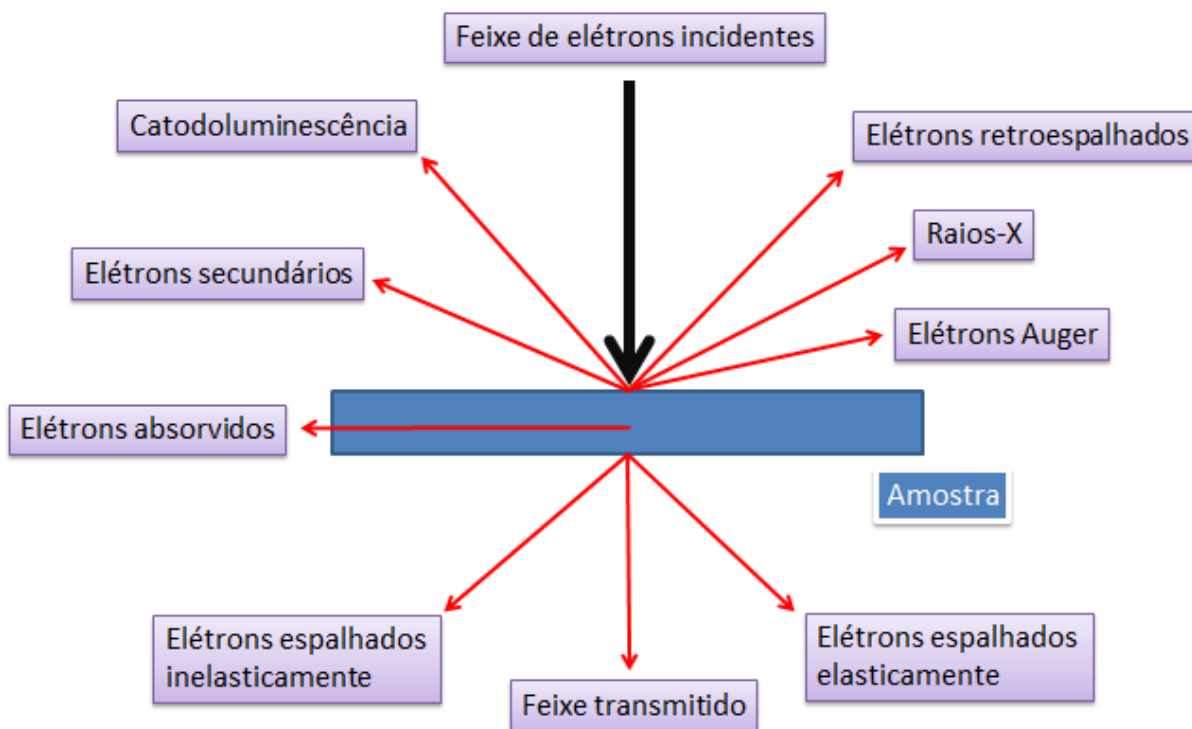


Figura 3.3: Interação do feixe de elétrons com a amostra no microscópio eletrônico.

O fenômeno responsável pelo contraste no microscópio eletrônico de transmissão é o espalhamento elástico, pois parte desses elétrons são barrados pela abertura da lente objetiva. A imagem bidimensional é projetada num anteparo recoberto com material que fluoresce quando irradiado com elétrons.

Essa técnica permite calcular o tamanho médio das nanopartículas a partir das imagens obtidas, ou seja, é uma técnica que fornece as dimensões físicas independentemente da estrutura cristalográfica da amostra, podendo conter fases amorfas. A contagem das NPs pode ser feita com ajuda do software Image-J. Com esses dados, plota-se um histograma, que pode ser ajustado com uma distribuição log-normal $f(D)$ do tipo,

$$f(D) = \frac{A}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln(D/D_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (3.5)$$

onde, σ é o desvio padrão do diâmetro (dispersão), D_0 é o diâmetro médio da distribuição e A parâmetro de normalização.

O diâmetro máximo ($D_{m\acute{a}x}$) da distribuição pode ser dado por,

$$D_{m\acute{a}x} = D_0 \exp(-\sigma^2) \quad (3.6)$$

sendo o valor do diâmetro médio ($\langle D \rangle$) de,

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (3.7)$$

e o desvio padrão de,

$$\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{\exp\sigma^2 - 1} \quad (3.8)$$

3.3 Espectroscopia Raman

Em 1871, Lord Rayleigh (1842-1919) propôs uma formulação clássica do espalhamento elástico da luz, ou seja, a frequência da onda luminosa incidente não se altera no espalhamento. Em 1923, o físico Adolf Gustav Smekal (1895-1959) previu teoricamente o efeito Raman, um fenômeno baseado no espalhamento inelástico da luz. Esse efeito foi comprovado experimentalmente, em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), que ganhou o prêmio Nobel de Física em 1930 por tal descoberta.

O efeito Raman é descrito por um feixe de luz monocromático que ao interagir com a matéria resulta em luz espalhada com frequência diferente da luz incidente. Quanticamente isso pode ser explicado da seguinte forma: Quando um fóton interage com uma molécula, pode ocorrer espalhamento elástico ou inelástico. O espalhamento elástico ocorre quando um fóton, de energia $\hbar\omega_i$, incide sobre uma molécula que se encontra no estado fundamental, e após a interação, a molécula passa para um estado excitado e posteriormente volta ao seu estado fundamental, liberando um fóton de energia $\hbar\omega_i$, sem sofrer alteração de sua frequência. Esse espalhamento elástico é denominado espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico pode ocorrer de duas maneiras. A primeira é denominada Efeito Stokes e ocorre quando a molécula no estado fundamental interage com o fóton incidente, passa para um estado intermediário ou virtual, e posteriormente libera um fóton de energia $\hbar(\omega_i - \omega_e)$, ou seja, a molécula não retorna ao seu estado fundamental, ela

decai para um estado vibracionalmente excitado de energia, considerando que o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente. A segunda é denominada efeito Anti-Stokes e ocorre quando a molécula se encontra num estado excitado e, após a interação com o fóton incidente, ela emite um fóton de energia $\hbar(\omega_i + \omega_e)$, retornando ao seu estado fundamental. Veja esquema da Fig. 3.4.

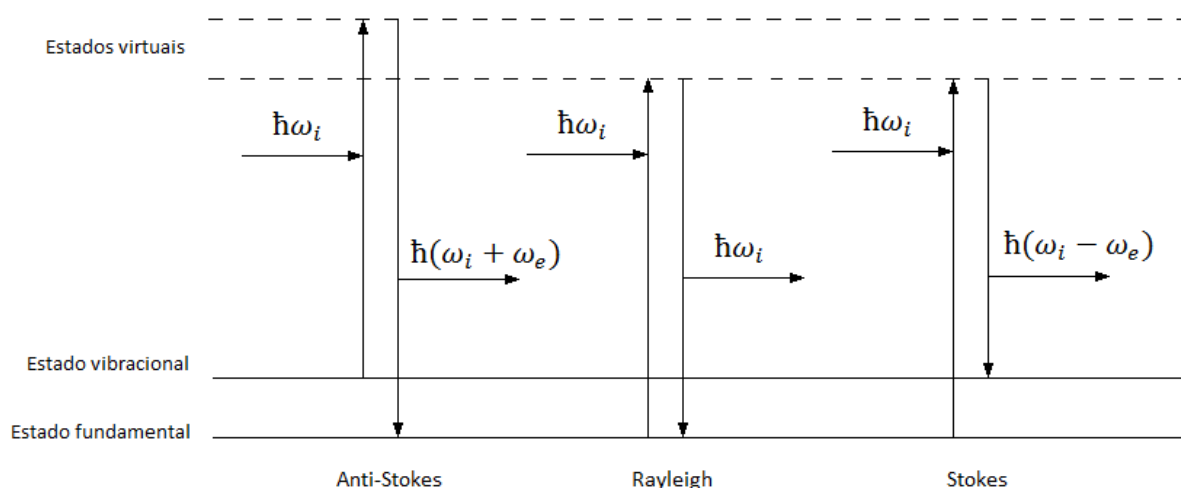


Figura 3.4: Esquema dos espalhamentos Anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.

O espalhamento Raman é um processo extremamente fraco e ocorre com um fóton a cada 10^6 - 10^8 fótons que atingem a amostra (Smith & Dent, 2005). Conforme a Fig. 3.5, verifica-se que a intensidade do sinal Raman Stokes é maior que a intensidade do sinal Raman Anti-Stokes. Isso pode ser atribuído ao fato de que esses espectros obedecem a distribuição de Boltzman, havendo maior população de moléculas no estado fundamental que no estado excitado, à temperatura ambiente (Sala, 1995).

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para a análise de nanopartículas. É uma técnica não destrutiva e pode ser realizada à temperatura ambiente. Seus espectros estão relacionados com as características do material analisado, tais como simetria cristalina, arranjo atômico, interação entre as moléculas, entre outros. Ou seja, pode contribuir com a identificação do material.

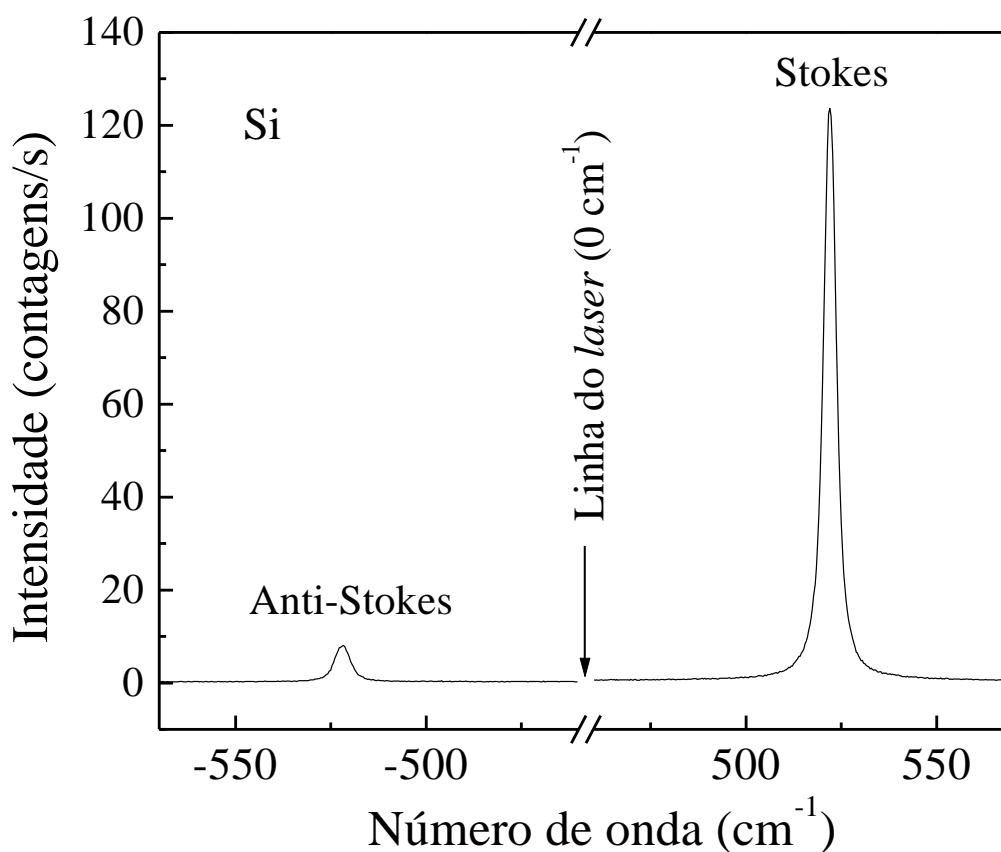


Figura 3.5: Espectros Raman de amostra de silício, à temperatura ambiente. O sinal do pico Raman Stokes, nesse caso, é cerca de dez vezes mais intenso que o sinal do espectro Raman Anti-Stokes (Melo, 2004).

3.3.1 Espectroscopia Raman em Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄)

Os modos Raman para a fase cúbica são derivados das representações irreduzíveis a seguir (White & DeAngelis, 1967):

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 5T_{1u}(IR) + 2T_{2u} \quad (3.9)$$

onde R e IR denotam atividades dos modos Raman e infravermelho, respectivamente.

Logo, são cinco modos Raman, que correspondem às seguintes descrições de modo normal de vibração, ver Fig. 3.6:

- A_{1g} : estiramento simétrico das ligações entre os átomos de oxigênio e o átomo de ferro ao longo da ligação Fe-O;
- E_g : dobramento simétrico dos átomos de oxigênio na ligação Fe-O;
- T_{2g}^1 : movimento de translação de todos os átomos dos sítios;
- T_{2g}^2 : estiramento assimétrico dos átomos de O e Fe;
- T_{2g}^3 : dobramento assimétrico dos átomos de oxigênio na ligação Fe-O.

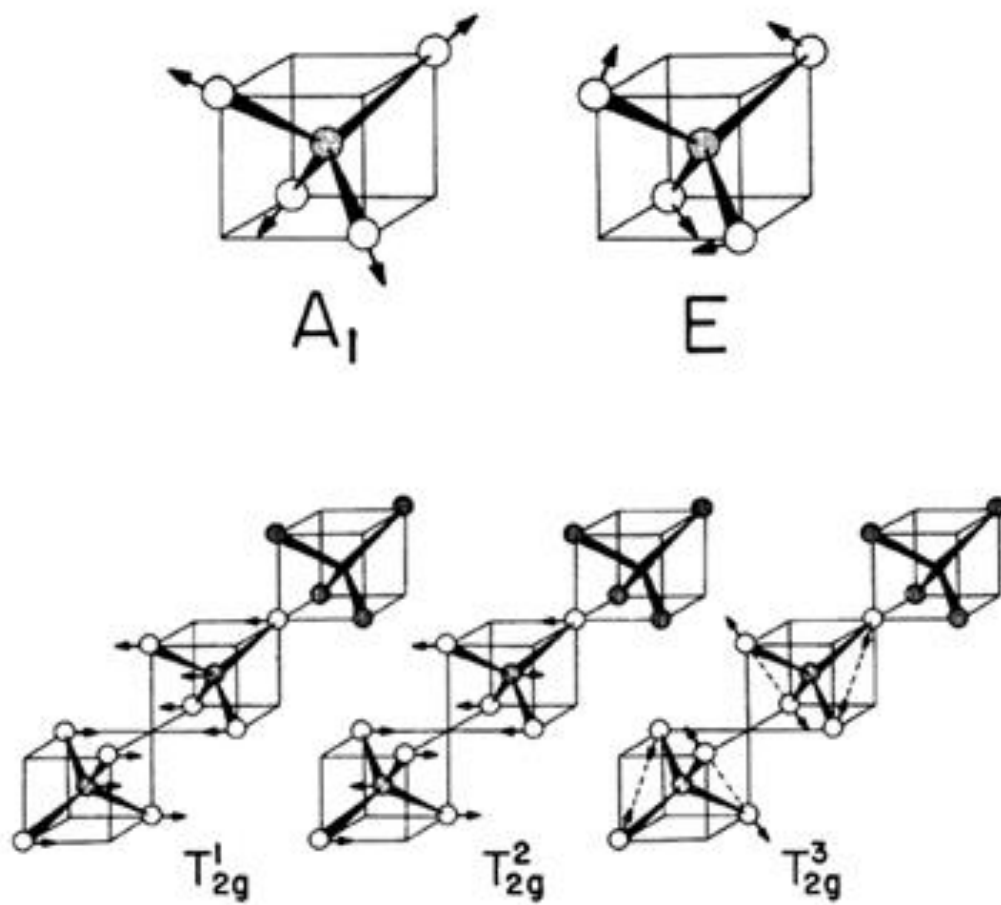


Figura 3.6: Modos normais de vibração da estrutura espinélio cúbica para a magnetita (Verble, 1974).

Os tensores de polarizabilidade que determinam a origem de cada modo vibracional Raman para a simetria cúbica são (Cotton, 1974):

$$A_{1g} \rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

$$E_g \rightarrow \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

$$T_{2g} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Há uma extensa divergência na literatura sobre quais sítios são responsáveis por determinados espectros Raman (Nakagomi, 2008). Neste trabalho vamos considerar que os modos de frequência menor que 640 cm^{-1} são causados por vibrações de estiramento do sítio octaédrico (Kreisel, Lucazeau, & Vincent, 1998), e as demais frequências, sítio tetraédrico. Na Fig. 3.7, está representado um espectro de ferrita de cobalto sintetizada neste trabalho.

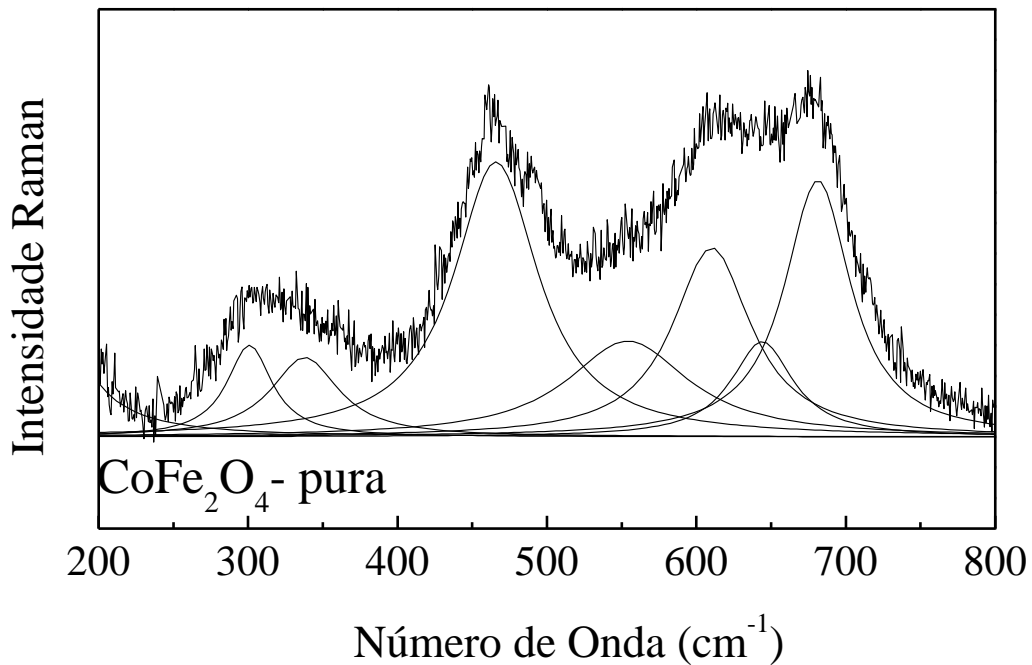


Figura 3.7: Espectro Raman da ferrita de cobalto pura sintetizada neste trabalho.

3.4 Medidas de Magnetização

Para estudo dos materiais magnéticos utiliza-se uma curva de magnetização (M) versus campo magnético externo aplicado (H), cujo ciclo é conhecido como curva de histerese. Observa-se que a magnetização do material varia em função da intensidade do campo magnético aplicado H . A aplicação de um campo suficientemente grande, leva a um alinhamento dos momentos magnéticos efetivos do material com o campo. O máximo valor de magnetização alcançado é chamado de magnetização de saturação (M_S). Quando H é reduzido, os momentos magnéticos efetivos tendem a se desalinhar, e conseqüentemente a magnetização total do material decresce. Nos materiais ferromagnéticos, a curva de histerese apresenta laço com área interna diferente de zero e há um momento de magnetização residual (M_R) na ausência de campo magnético aplicado. O campo H negativo necessário para a magnetização do material ser zero é chamado de campo coercivo (H_C) (Mathew & Juang, 2007).

A partir da curva de histerese, obtêm-se informações do tipo magnetismo remanescente ou residual, campo coercivo e magnetização de saturação, como ilustrado na Figura 3.8.

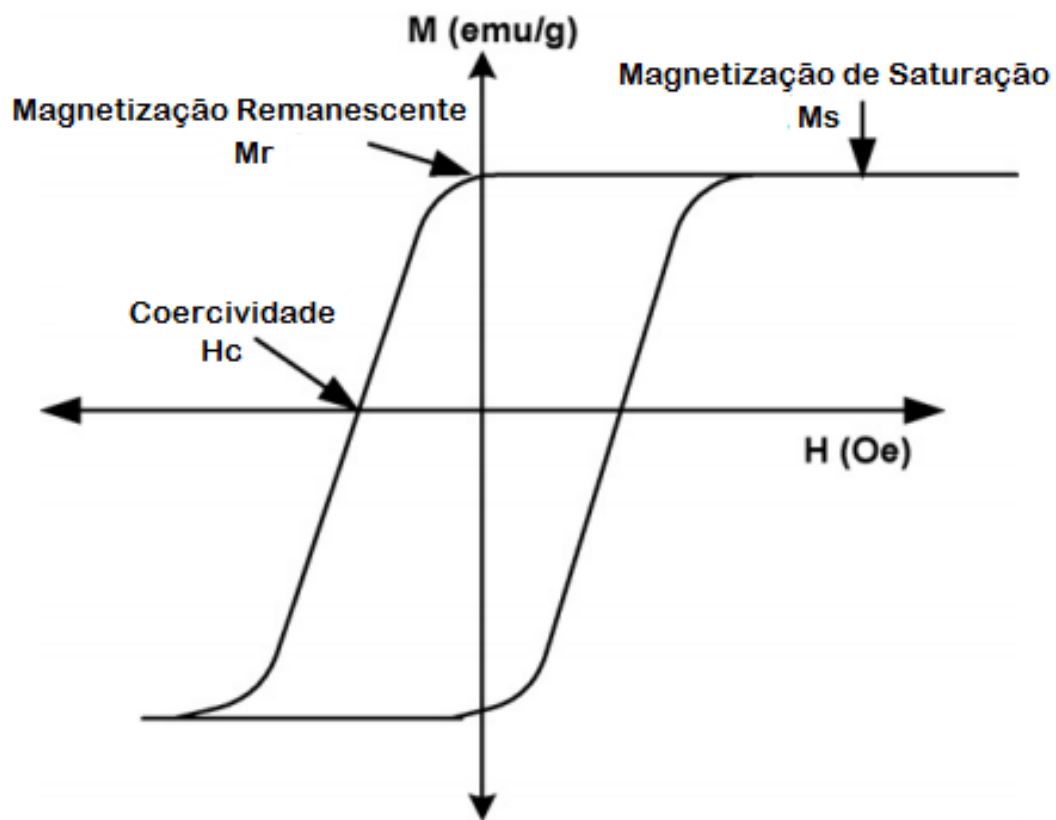


Figura 3.8: Curva de histerese, adaptada de (Mathew & Juang, 2007).

A coercividade pode ser calculada por meio da seguinte equação,

$$H_c = \frac{|H_c^-| + |H_c^+|}{2} \quad (3.13)$$

onde, H_c^- representa o campo coercivo do lado esquerdo do gráfico e H_c^+ do lado direito do gráfico.

De modo análogo a magnetização remanescente pode ser obtida,

$$M_R = \frac{|M_R^-| + |M_R^+|}{2} \quad (3.14)$$

onde, M_R^- representa a magnetização remanescente da parte inferior do gráfico e M_R^+ da parte superior do gráfico.

Já a magnetização de saturação é obtida pela extrapolação do gráfico de M versus $1/H$, para $1/H$ tendendo a zero.

A magnetização de saturação é estimada da lei de aproximação à saturação, usado para materiais magnéticos policristalinos. Essa lei é expressa pela relação (Morrish, 1965),

$$M(H) = M_S \left[1 - \frac{b}{H^2} \right] + \chi_{hf} H \quad (3.15)$$

onde, M_S corresponde à magnetização de saturação, b é uma constante associada a anisotropia magnetocristalina cujo valor é dado por $b = \frac{4K_{eff}^2}{15M_S^2}$ para um sistema com simetria cúbica, K_{eff} corresponde a constante de anisotropia efetiva, H é o valor do campo magnético aplicado e χ_{hf} é a susceptibilidade a alto campo.

O tamanho magnético, ou seja, diâmetro magnético, da nanopartícula também pode ser calculado a partir da curva de magnetização M vs H . O tamanho médio magnético é dado por (Carpenter, 2001),

$$D_{mag} = \left[\frac{18\kappa_B T \chi_i}{\pi \rho M_S^2} \right]^{1/3} \quad (3.16)$$

onde, κ_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura de medida, $\chi_i = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ é a susceptibilidade inicial do sistema, a baixo campo, ρ é a densidade mássica da ferrita de cobalto e M_S é a magnetização de saturação calculada anteriormente.

3.5 Espectroscopia Mössbauer

O “efeito Mössbauer” foi descoberto por Rudolf L. Mössbauer em 1957 durante seus estudos de doutorado, e isso lhe garantiu o prêmio Nobel de física de 1961. Esse efeito consiste em uma “absorção ressonante nuclear sem recuo”. Ou seja, o efeito Mössbauer resulta da absorção ou emissão ressonante de fótons gama pelo núcleo atômico sem que ocorra recuo do mesmo, Fig.3.9, desde que o núcleo esteja incorporado a uma estrutura cristalina. A emissão sem recuo não ocorre em gases ou líquidos, só ocorre em sólidos porque a energia será absorvida na matriz sólida como um todo, assim sua massa será considerada infinita e a energia cinética de recuo (que existe necessariamente) poderá ser considerada desprezível (Rechenberg, 1995).

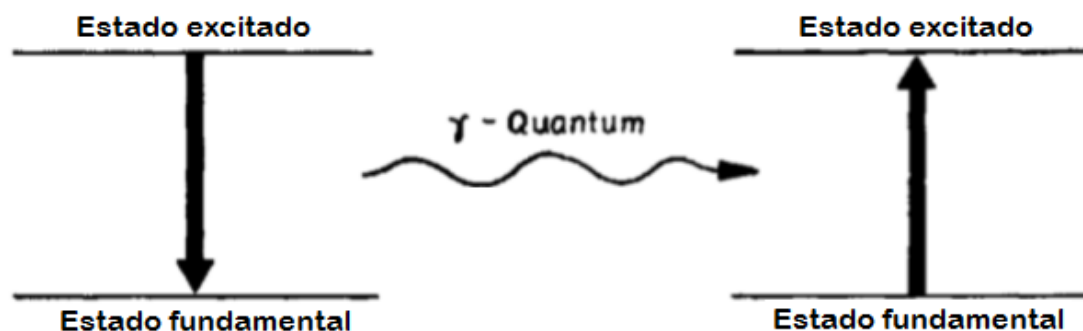


Figura 3.9: Absorção ressonante de um fóton entre os estados fundamentais e excitados em dois núcleos, adaptada de (Gonser U. , Fujita, Grant, Gütlich, Hafner, & Jonhson, 1975).

O espectrômetro Mössbauer consiste basicamente de uma fonte radioativa, um absorvedor e um detector de radiação gama. A fonte radioativa geralmente é de Co^{57} que decai para o isótopo Fe^{57} . Para o núcleo atômico absorver a energia da radiação incidente, essa energia tem que ser

exatamente a necessária para o átomo atingir estados excitados. Portanto, a absorção não ocorrerá se a energia for diferente daquela de ressonância por uma parte em 10^{12} . Para os raios gama incidentes se manterem nessa faixa de energia é preciso movimentar a fonte como um todo, assim como sugeriu Mössbauer já na sua primeira publicação, pois desse modo a energia de recuo da fonte é compensada pelo efeito Doppler. O absorvedor consiste numa camada fina da amostra sólida a ser analisada. E por fim, o detector de radiação gama é posicionado logo após da amostra absorvedora, onde se observa a ocorrência de ressonância. Ver esquema da Fig. 3.10.

O espectro Mössbauer consiste então, num gráfico da taxa de contagem no detector em função da velocidade da fonte, Fig. 3.10. Quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Entretanto, quando ele é absorvido, não necessariamente o fóton será reemitido na direção do detector, ou seja, quando há ressonância a taxa de contagem é consideravelmente menor do que quando a amostra não absorve fótons.

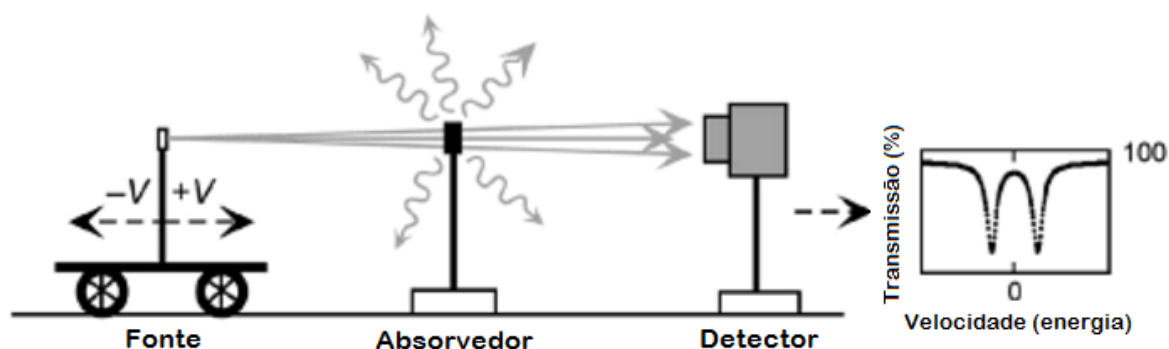


Figura 3.10: Vista esquemática de um espectrômetro Mössbauer. A fonte, móvel em relação ao absorvedor, emite raios gama de diferentes energias de acordo com sua velocidade. Os raios gama chegam ao detector com contagem inalterada ou reduzida pelo processo de absorção ressonante na amostra, adaptada de (Beran & Libowitzky, 2004).

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito eficiente, em grande parte devido à sua sensibilidade visto que os estados energéticos nucleares são estreitos e bem definidos. Ela é usada em muitas áreas da ciência, devido ao fato de fornecer informações bem precisas quanto à estrutura química e propriedades magnéticas do material (Verma, Atomic and Nuclear Analytical Methods, 2007), dentre elas, pode-se citar: distribuição dos íons na estrutura cristalina, grau de oxidação, campo magnético interno, anisotropia magnética, etc.

Durante o experimento de Mössbauer é necessário considerar as interações eletromagnéticas produzidas por átomos e íons da vizinhança que constitui o sólido. Portanto, um átomo sensibilizado pelo experimento de Mössbauer terá contribuições recorrentes das interações hiperfinas.

3.5.1 Interações Hiperfinas

As principais interações Hiperfinas no efeito Mössbauer são, Fig.3.11:

- Interação monopolar elétrica, responsáveis pelo desvio isomérico, IS (*Isomer Shift*), o qual ocasiona um deslocamento do espectro Mössbauer;
- Interação quadrupolar elétrica, QS (*Quadrupole Splitting*), que causa divisões das linhas espectrais;
- Interação dipolar magnética, responsável pela divisão Zeeman das linhas espectrais.

➤ Desvio Isomérico (IS)

O desvio isomérico surge da energia eletrostática de interação entre o núcleo (considerado uma esfera uniformemente carregada) e seus elétrons mais próximos. Essa interação provoca uma variação de energia entre os níveis no estado fundamental e excitado nos núcleos emissor e absorvedor, resultando no deslocamento da radiação ressonante de transição, conhecido como deslocamento isomérico, δ . Medidas do desvio isomérico permitem obter informações sobre a densidade eletrônica (estados de oxidação, grau de covalência, tipo de ligação, etc.) no núcleo em diferentes compostos químicos (Rechenberg, 1995). Vale ressaltar que os elétrons *s* das camadas de valência são os principais responsáveis pela determinação de densidade de carga no núcleo, enquanto que os elétrons *p* e *d* possuem efeito de blindagem sobre *s* e podem modificar δ . O resultado dessa interação é um deslocamento das linhas Mössbauer para energias maiores ou menores do que a energia de absorção ressonante.

➤ Desdobramento Quadrupolar Elétrico (QS)

O desdobramento quadrupolar elétrico ocorre devido à interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente do campo elétrico. Quando o spin nuclear é $I=0$ ou $I=1/2$, o núcleo tem simetria esférica e não apresenta desdobramento quadrupolar elétrico. Somente quando $I > 1/2$ há o desdobramento quadrupolar, devido a uma distribuição de carga nuclear assimétrica. O primeiro estado excitado de spin é o $3/2$ e se separa em dois

subníveis com ΔE_Q (diferença de energia entre as duas linhas de ressonância, desdobramento quadrupolar), resultando em um dubleto. A interação quadrupolar fornece informações sobre tipo de ligação química e desordem estrutural.

➤ Campo Hiperfino (HF)

O campo hiperfino é caracterizado pelos momentos magnéticos da amostra em estudo (campo magnético efetivo). Quando um campo magnético externo é aplicado, ocorre a quebra de degenerescência dos níveis de energia, esse fenômeno é conhecido como efeito Zeeman. A contagem dos subníveis é fornecida pela degenerescência do nível nuclear $(2I+1)$. Como resultado, observamos a separação das linhas espectrais emitidas no processo de desexcitação atômica, sempre obedecendo à regra de seleção $\Delta m=0, \pm 1$.

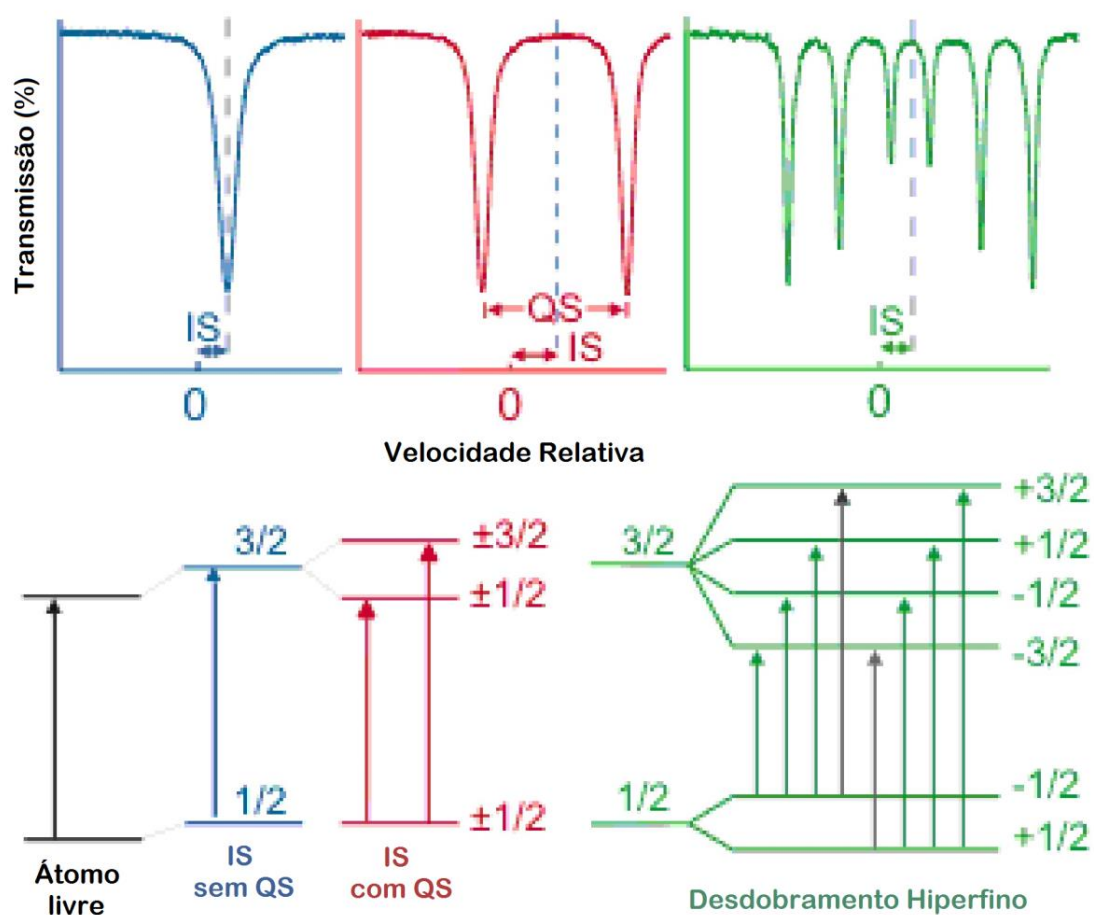


Figura 3.11: Representação dos parâmetros hiperfinos, adaptada de (Dyar, Agresti, Schaefer, Grant, & Sklute, 2006).

Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados com suas respectivas procedências serão listados a seguir:

- Cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – Vetec , P.A.
- Cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – Synth, P.A.
- Ácido clorídrico (HCl) – NUCLEAR, P.A.
- Hidróxido de sódio (NaOH) – Vetec, P.A.
- Ácido nítrico (HNO_3) – Synth, P.A.
- Nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – Mallinckrodt.
- Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) – Dinâmica, P.A.
- Nitrato de prata (AgNO_3) – Sigma-Aldrich.
- MPTMS (3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) - Sigma-Aldrich.
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) – Vetec, P.A.
- Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) - Sigma-Aldrich.
- PVP (polivinilpirrolidona, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) - Sigma-Aldrich.

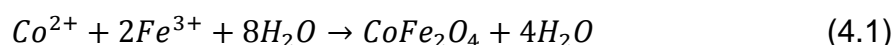
4.2 Descrição das Sínteses

4.2.1 Síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química. Os reagentes utilizados foram cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Na síntese, os reagentes CoCl_2 e FeCl_3 são diluídos em água deionizada, levemente acidulada com HCl, e misturados numa proporção de 1:2 (Co:Fe). Essa mistura foi colocada sob agitação magnética e submetida até uma determinada temperatura, denominada temperatura de coprecipitação, quando uma solução de NaOH, diluída em água deionizada, foi adicionada. A solução continuou sob agitação por dez minutos, em seguida foi decantada sobre um ímã, a fim de separar o precipitado magnético do sobrenadante. A amostra foi lavada quatro vezes com água destilada. Uma certa quantidade foi colocada para secar em uma estufa a 150°C e a outra quantidade de amostra foi mantida em solução com água.

A reação química que representa esse processo é:



4.2.2 Preparação do fluido iônico de CoFe_2O_4

Essa etapa é essencial para que não ocorra aglomeração das NPs de CoFe_2O_4 . A superfície das NPs é tratada para receber carga superficial, promovendo repulsão eletrostática evitando assim aglomeração das NPs que ocorre devido aos efeitos de força de atração de Van der Waals e dipolo magnético (Soler, Lima, Alcantara, & Moraes, 2011).

O fluido iônico foi sintetizado a partir da amostra de nanopartículas de CoFe_2O_4 que foi mantida decantando em solução com água. O excesso de água foi retirado, a solução restante foi lavada com uma solução de 1M de ácido nítrico (HNO_3) até ocorrer decantação da amostra e retirada do sobrenadante. Depois foi adicionada uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), concentração 2M, em 25mL de água ultrapura no precipitado tratado com HNO_3 . Por meia hora, a amostra ficou sob agitação magnética, até atingir temperatura de aproximadamente 70°C . Findado esse tempo, a solução foi colocada para decantar e esfriar à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi lavada com acetona diversas vezes e colocada sob agitação magnética para evaporar acetona e água que ainda estavam presentes no fluido iônico.

Com o intuito de calcular concentração de nanopartículas por unidade de volume do fluido magnético iônico, uma alíquota do fluido sintetizado foi seco em estufa a 80°C . O valor encontrado foi de 390 mg/mL.

O fluido magnético iônico final possui coloração escura homogênea e foi utilizado em dois diferentes processos de funcionalização para a incorporação

da prata na superfície das nanopartículas de ferrita de cobalto, como descritos a seguir.

4.2.3 Recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata - usando glucose como agente redutor

Esse processo de recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata foi baseado no artigo de (Tang, Yuan, & Chai, 2006). Os reagentes usados foram glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), nitrato de prata (AgNO_3) e o fluido iônico sintetizado. A taxa molar de CoFe_2O_4 para AgNO_3 foi de 1:1.4. Em um béquer foi colocado 770 μL de fluido magnético e 500 mg de glucose diluída em 5mL de água ultrapura. Essa solução foi sonicada por 10 min. Em seguida foi adicionado 300 mg de AgNO_3 diluída em 5mL de água ultrapura, e sonicado por mais 10 min. A solução final foi deixada em *banho-maria* por uma hora à 70°C sob intervalos periódicos de agitação por ultrassom, então as nanopartículas foram lavadas três vezes com acetona e decantada magneticamente.

Esse processo de recobrimento foi realizado mais duas vezes. Por fim, foi colocada na estufa para secar a 80°C. Essa amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas com prata, cujo processo foi repetido 3 vezes, foi denominada de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$.

4.2.4 Recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata - usando PVP e etileno glicol como agentes redutores

Esse processo de recobrimento da superfície das nanopartículas de CoFe_2O_4 com prata foi baseado no artigo de (Lee & Koo, 2011) e consiste de duas etapas. A primeira etapa consiste de funcionalizar a superfície da nanopartícula com MPTMS (3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), e na segunda etapa ocorre o processo de redução da prata para sua incorporação na superfície.

Primeiramente, foi adicionado, em um béquer, 75 mL de água ultrapura com 75 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) e 128 μL de fluido magnético iônico de CoFe_2O_4 . Essa solução foi colocada no ultrassom por 30 min e posteriormente aquecida a 40°C , momento em que foi adicionado 95 μL de MPTMS e aquecido para 80°C . Depois a solução foi colocada em *banho- maria* por 7 horas no ultrassom (com intervalos periódicos de agitação).

O segundo passo consiste em lavar a amostra 5 vezes com água destilada e decantação magnética. Nessa solução foi adicionado 50 mL de etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Em um béquer separado foi colocado 50 mL de etileno glicol com 2 g de PVP (polivinilpirrolidona, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) e agitada via ultrassom por 20 min. Essa solução de PVP foi adicionada na solução de ferrita de cobalto e colocada no ultrassom por mais meia hora. Depois, sob agitação, foi adicionado 1.3 g de AgNO_3 , e posteriormente a amostra foi deixada a 120°C

por 4h. Passado esse tempo, a amostra foi lavada com água várias vezes e colocada na centrífuga. Essa amostra foi denominada de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$.

4.3 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro modelo Rigaku (Ultima IV) no intervalo 20-100° na configuração θ -2 θ , usando a linha K_α (1,5418 Å) de um tubo de cobre e localizado no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento da JEOL, modelo 1011, com potenciais variados em torno de 80KV. As micrografias utilizadas foram obtidas com uma gota de amostra depositada sob uma tela de cobre de 300 mesh previamente recoberta com uma película do polímero de Formvar. O equipamento fica localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.

4.5 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, acoplado a uma CCD (*Charged Couple Device*) resfriada a nitrogênio líquido. A configuração usada foi Macro-Raman, com laser de íon argônio para excitar as amostras sintonizado na linha 514,5 nm, potência de 200 mW e focalizado na superfície da amostra com lente cilíndrica. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no Laboratório de Espectroscopia Ótica do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

4.6 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização, curvas de histerese, ZFC e FC, foram realizadas no Magnetômetro SQUID da Quantum Design, em intervalos de temperatura de 4 a 300 K e campos magnéticos variando de 0 a 5 T. As medidas foram realizadas no Laboratório de Magnetização do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

4.7 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada com uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (Rh), à temperatura ambiente. A calibração é feita com uma folha fina de Fe e os ajustes dos espectros foram realizados com critérios de mínimos quadrados e com combinações de funções Lorentzianas. O Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1 Difração de raios-X

Os padrões de DRX das amostras de CoFe_2O_4 -pura e das amostras de CoFe_2O_4 funcionalizadas com prata, obtidas por duas diferentes rotas de síntese: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, como descritas na seção 4.2, são apresentados na Fig. 5.1. É possível observar que o padrão de DRX da amostra de CoFe_2O_4 -pura, apresenta características típicas de uma estrutura espinélio cúbica com grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) (JCPDS card N°. 22-1086), em concordância com o esperado para a ferrita de cobalto. Por sua vez, os padrões de DRX das ferritas de cobalto funcionalizadas com prata, além de apresentarem padrões de DRX próprios da fase espinélio cúbica também mostram a presença de picos de difração correspondente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) característicos da fase cristalina (FCC) da prata metálica com grupo espacial ($Fm\bar{3}m$) (JCPDS card N°. 04-0783). Confirmando assim a coexistência das fases de ferrita de cobalto e prata metálica.

Pequenas variações observadas nas posições, larguras à meia altura e intensidades relativas dos picos de difração da fase ferrita indicam mudanças no parâmetro de rede da célula unitária a , no diâmetro médio das NPs de CoFe_2O_4 e na fração de massa das fases cristalográficas presentes nas amostras.

Foi encontrado que o parâmetro de rede da ferrita de cobalto pura é de 8.381 Å, inferior ao reportado para a ferrita de cobalto *bulk* (JCPDS card N°. 22-1086, $a = 8.392$ Å). A divergência entre os parâmetros de rede das NPs de CoFe_2O_4 com o parâmetro de rede do seu material *bulk* é fato comum quando se trata de sistemas nanoparticulados (Grigorova, et al., 1998). Essas diferenças estão, muitas vezes, associadas à presenças de *stress* superficial (Qu, Yang, Yang, Fan, Zhu, & Zou, The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles, 2006), baixa cristalinidade, presença de vacâncias (Yang, et al., 2004), entre outros (Hemeda, Said, & Barakat, 2001). Por sua vez, foi encontrado que os parâmetros de rede das amostras de ferritas de cobalto funcionalizadas com prata ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$) foram respectivamente de 8.415 e 8.392 Å, portando superiores ao observado para as NPs de CoFe_2O_4 -pura. Ao se analisar os dados referentes à fase prata verificou-se que os valores dos parâmetros de rede dessa fase cristalográfica são de 4.089 Å, para ambas as mostras funcionalizadas. Este valor é levemente superior ao valor de 4.086 Å encontrado para o *bulk* da prata metálica (JCPDS card N°. 04-0783).

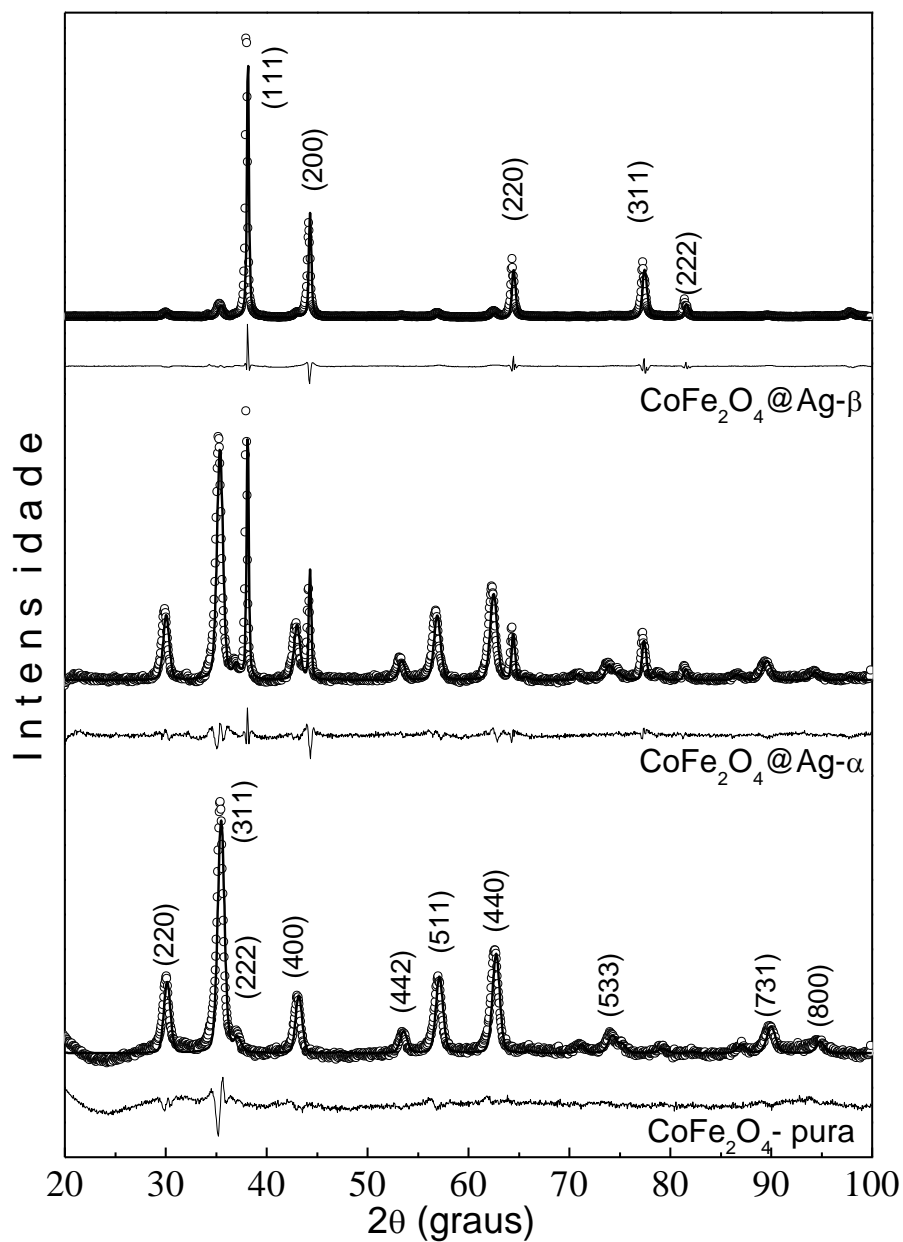


Figura 5.1: Difração de raios-X para as amostras CoFe₂O₄-pura, CoFe₂O₄@Ag-α e CoFe₂O₄@Ag-β.

As Figs. 5.2 (a) e (b) mostram os gráficos de Williamson-Hall para as fases ferrita de CoFe_2O_4 (símbolos fechados) e prata metálica (símbolos abertos), respectivamente. Os dados referentes à largura a meia altura (β) foram obtidos por meio do método de Rietveld, utilizando o programa GSAS (Larson & Dreele, 1985) e a interface EXPGUI (Toby, 2001). Os picos de difração foram ajustados com as funções de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (Finger, Cox, & Jephcoat, 1994). Para uma melhor comparação os gráficos estão apresentados nas mesmas escalas. Os círculos e triângulos correspondem às amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, respectivamente. Os dados da amostra de CoFe_2O_4 -pura estão representados como símbolos estrelas na Fig. 5.2 (a).

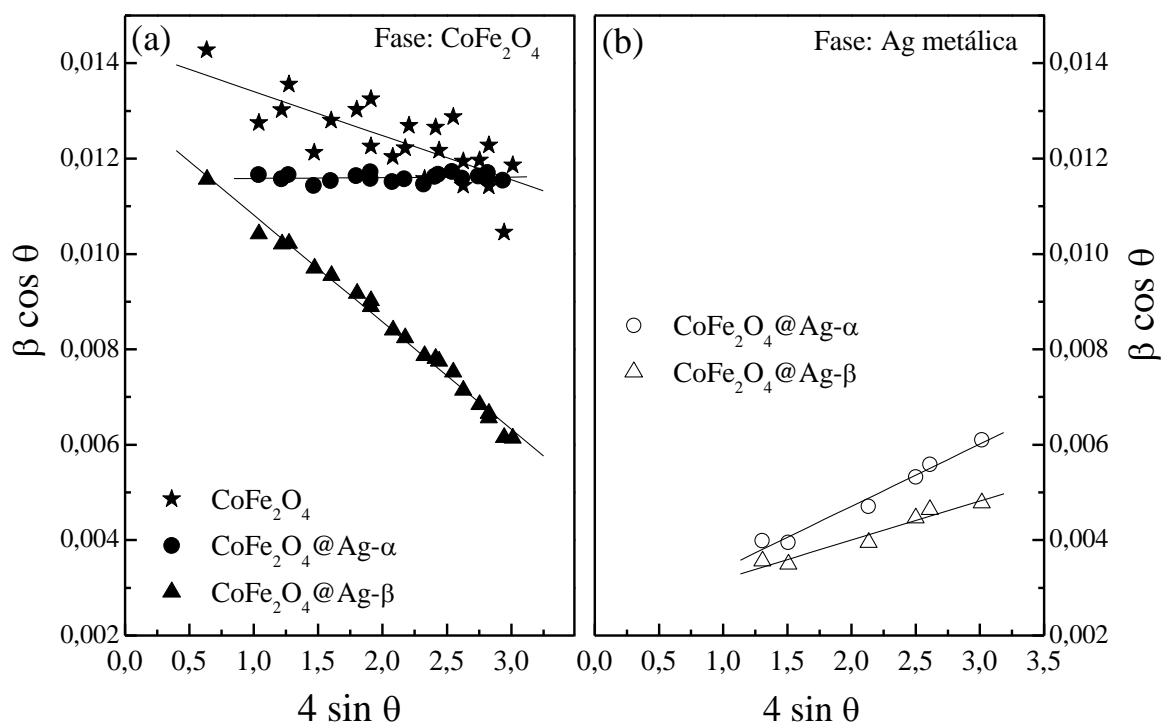


Figura 5.2: Gráficos de Williamson-Hall para as fases ferrita de cobalto (símbolos fechados) e prata metálica (símbolos abertos).

Foram verificados por meio dos gráficos mostrados na Fig. 5.2 que os diâmetros médios das NPs de ferritas de cobalto pura e funcionalizadas com prata ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$) são de 9,7, 12,0 e 10,2 nm, respectivamente. As diferenças observadas entres esses valores podem estar relacionadas à melhoria da qualidade cristalina superficial das NPs de CoFe_2O_4 após a funcionalização com prata.

As inclinações das curvas apresentadas na Fig. 5.2 (a) mostram que as deformações da rede cristalográfica (ϵ) das amostras de CoFe_2O_4 -pura e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$ são de -0.001 e -0.002 respectivamente. Os sinais negativos indicam contração da rede cristalina. Por outro lado, verifica-se que a inclinação da curva referente à amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\alpha$ é levemente positiva (0.0001), evidenciando que a rede cristalina sofreu uma pequena expansão. A expansão da rede cristalográfica (com relação à amostra CoFe_2O_4 -pura) pode ser explicada levando-se em conta que átomos de Ag provenientes da funcionalização possam estar sendo incorporados nos interstícios da rede cristalográfica da ferrita de cobalto. Esta hipótese é corroborada pelo aumento do parâmetro de rede observado para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\alpha$ (8.415 Å) em comparação com a amostras CoFe_2O_4 -pura (8.381 Å). Note que para o caso da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$, onde a deformação continua sendo compressiva, não houve aumento apreciável do parâmetro de rede (8.392 Å). Este fato sugere que a incorporação de átomos de prata na estrutura cristalográfica da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$ é menor que a observada para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\alpha$.

Ao analisar os dados referentes à fase prata (Fig. 5.2(b)) constatou-se que os valores dos diâmetros médios bem como das deformações da rede cristalográfica (ϵ) de ambas as amostras funcionalizadas foram de ~ 60 nm e 0.001, respectivamente.

A partir das intensidades relativas dos picos de difração de raios-X, obtidos pelo método de Rietveld foi possível estimar a fração de massa relativa entre as fases cristalográficas presentes nas amostras. Desta forma foi encontrado que a fração de massa da fase prata nas amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ foram de 11 e 60 %, respectivamente.

5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização morfológica das amostras aqui estudadas foi realizada por MET. A Fig. 5.3 mostra as micrografias das amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (c), onde constatou-se que as partículas apresentam morfologia homogênea com formato aproximadamente esférico. Apesar de não ter sido constatado a presença de aglomerados em nenhuma das amostras, a micrografia da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ mostrou a presença de uma substância de aspecto gelatinoso indicando a existência de uma camada orgânica, espessa recobrendo as nanopartículas. As micrografias obtidas em diferentes regiões das amostras permitiram determinar o diâmetro médio das nanopartículas. Os valores encontrados foram de 11.6, 12.9 e 11.6 nm, com dispersões de tamanho de 0,26, 0,20 e 0,26, respectivamente às

amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (c). Note que esses valores são levemente superiores aos obtidos por DRX, indicando a presença de uma pequena camada amorfa na superfície das nanopartículas. Contudo, os diferentes valores de diâmetros médios das NPs de ferrita de cobalto pura e funcionalizadas, obtidos por MET, não podem ser explicados pela melhora da qualidade cristalina da superfície das NPs, como foi feita nos dados de DRX. Os valores aumentados dos diâmetros médios das amostras funcionalizadas poderiam estar associados a presença de uma camada de prata metálica na superfície das nanopartículas, como é desejado. Contudo, infelizmente não foi possível identificar nas micrografias a presença desta camada.

Apesar dos difratogramas de DRX terem sugerido a presença de nanopartículas de prata da ordem de 60 nm, essas nanopartículas não foram evidenciadas nas micrografias de MET.

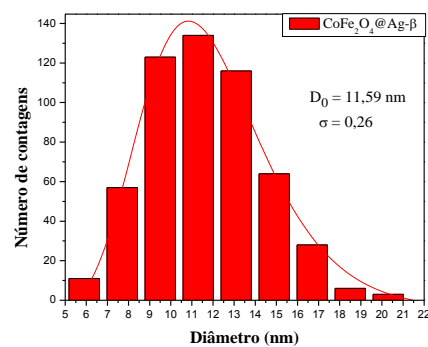
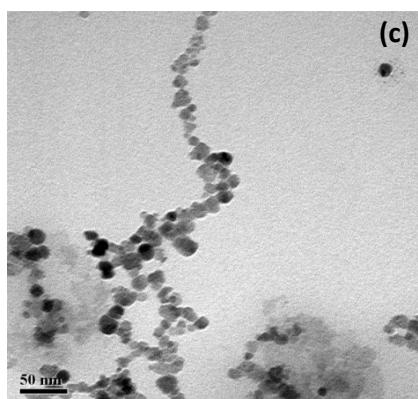
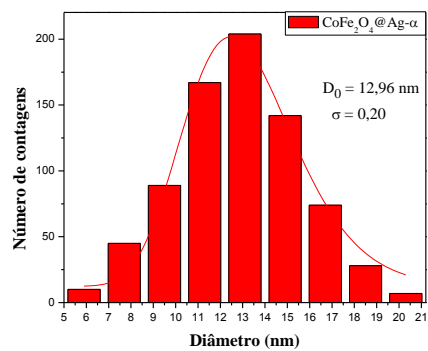
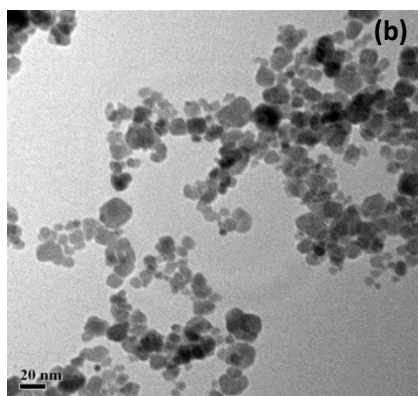
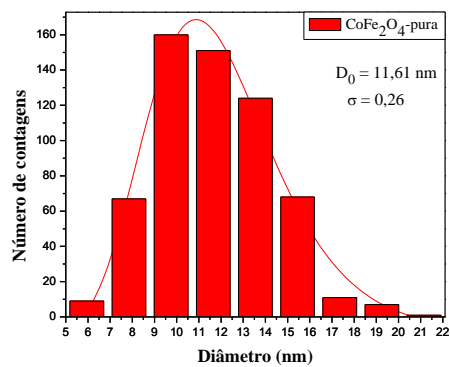
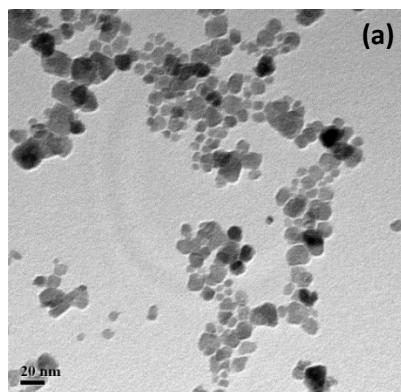


Figura 5.3: MET e histogramas das amostras CoFe₂O₄-pura (a), CoFe₂O₄@Ag- α (b) e CoFe₂O₄@Ag- β (c).

5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (c), realizados na região dos modos vibracionais característicos das ferritas cúbicas (200 a 800cm^{-1}), são mostrados na Fig. 5.4. Para melhor compara-las, todos os espectros foram ajustados com curvas lorentzianas as quais revelam a presença de sete modos vibracionais para as amostras CoFe_2O_4 -pura (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ (Tabela 5.1). Esses números são superiores ao previsto para uma ferrita espinélio cúbica do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), para a qual são previstas cinco modos vibracionais com simetrias A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$. A divergência entre os números de bandas observadas nos espectros mostrados na Fig. 5.4 e as previstas pelas regras de seleção é comum neste tipo de estrutura. Por exemplo, na referência (Graves, Johnston, & Campaniello, 1988) foram observados seis picos Raman para a magnetita, enquanto na referência (Verble, 1974) foi verificado somente a presença de três modos Raman ativos para o mesmo tipo de ferrita.

Tabela 5.1: Modos vibracionais das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$.

Amostras	Modos vibracionais (cm^{-1})							
CoFe_2O_4 -pura	-	301	338	466	554	610	644	681
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$	-	309	357	471	554	614	649	684
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$	230	-	345	472	570	620	662	683

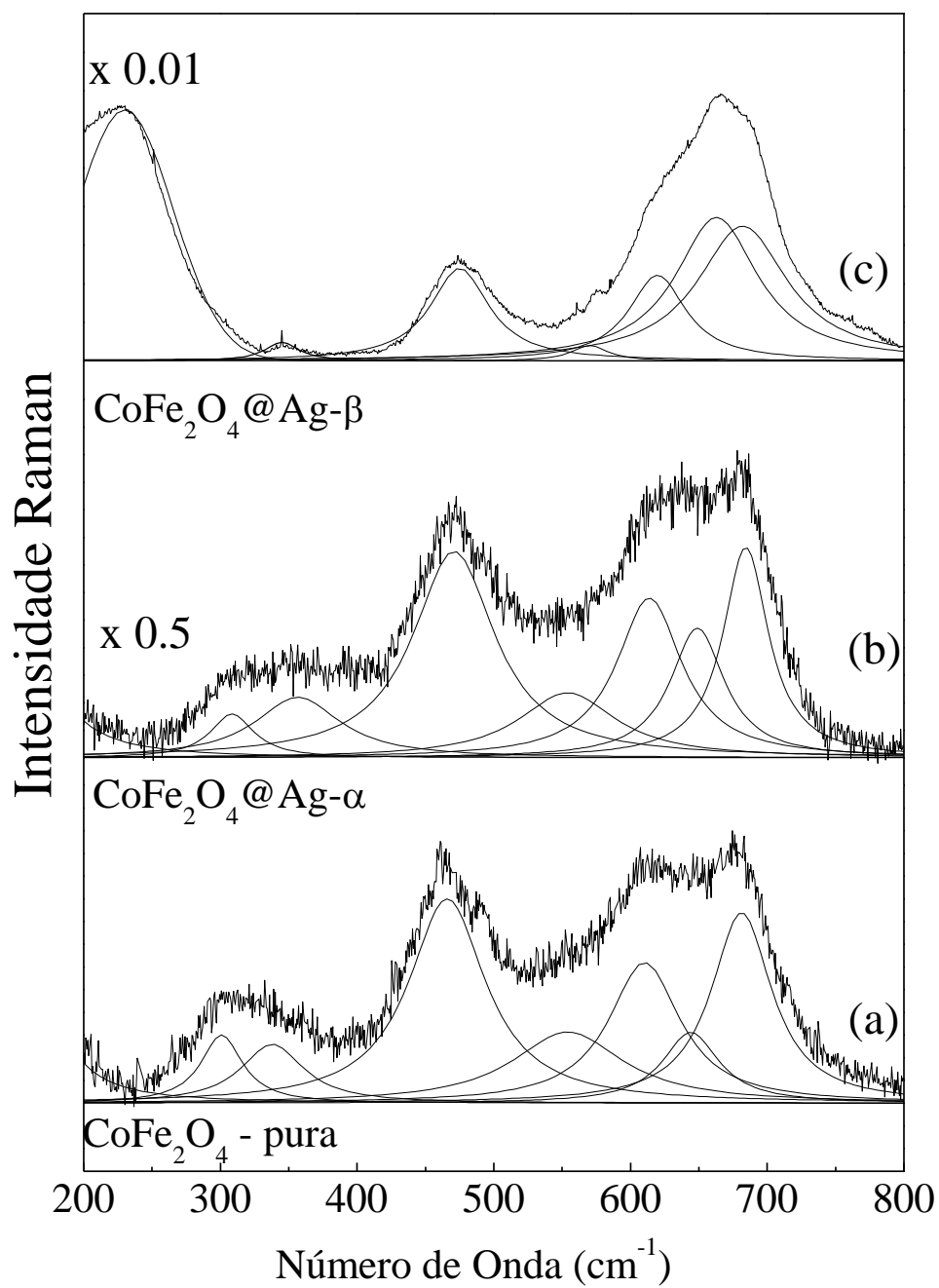


Figura 5.4: Espectro Raman das amostras CoFe₂O₄-pura (a), CoFe₂O₄@Ag-α (b) e CoFe₂O₄@Ag-β (c).

Fazendo uma comparação entre o espectro Raman das amostras de ferritas de cobalto aqui estudadas, verifica-se que todas apresentam características espectrais semelhantes. Contudo, pode-se observar que as energias vibracionais das amostras funcionalizadas estão deslocadas para maiores energias quando comparadas com a amostra de ferrita de cobalto pura. Como os deslocamentos dos modos vibracionais geralmente estão relacionados às propriedades intrínsecas como a massa dos átomos, as distâncias e constantes de força entre os átomos, pode-se inferir que os deslocamentos Raman observados estão relacionados à presença dos átomos de prata. Deslocamentos dos modos vibracionais para maiores energias podem estar relacionadas ao fortalecimento das ligações interatômicas, que por sua vez estão associadas com a redução da distância entre os átomos metálicos Fe/Co e os oxigênios. Esta redução poderia ser explicada levando-se em conta a incorporação de átomos de prata na rede cristalográfica da ferrita, os quais pressionariam as ligações Fe/Co-O. A maior variação dos modos vibracionais observados para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\alpha$ com relação a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$ sugere que a incorporação de íons de Ag na estrutura cristalina da ferrita de cobalto é maior na primeira.

É interessante notar que o espectro Raman da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag-}\beta$ apresenta características diferentes das observadas para as demais amostras. Verifica-se a presença de um modo vibracional extra em torno de 230 cm^{-1} , o qual provavelmente está relacionado a ligações Ag-Ag, proveniente da funcionalização com prata (Santana, Zaia, Corio, Haber, & Louarn, 2006). Além

do mais, é verificado que as intensidades relativas dos espectros Raman obtidos para as amostras funcionalizadas são maiores que o observado para espectro da amostra CoFe_2O_4 -pura, sendo estes aumentos de 2 e 100 vezes para os espectros das amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$, respectivamente. Esse aumento de intensidade provavelmente está associado a presença do efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy* - Espalhamento Raman Intensificado por Superfície) devido a presença da prata.

5.4 Medidas de Magnetização

A Fig. 5.5 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) realizados a temperaturas de 5 e 300 K (inserção) das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$. É possível observar na Fig. 5.5 que todas as amostras apresentam comportamento ferromagnético (mesmo a temperatura ambiente).

Para uma melhor comparação é mostrado na Fig. 5.6 as curvas de M vs H normalizadas pela magnetização de saturação (M_s), a qual foi determinada a partir da extrapolação das curvas de magnetização em altos campos versus o recíproco do campo magnético aplicado. Isto é, M vs $1/H$ para $H \rightarrow \infty$ (Ver Fig. 5.7). Os valores de M_s obtidos da Fig. 5.7 são 98, 84 e 18 emu/g respectivamente às amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$. Esses valores de M_s estão de acordo com ao encontrado na literatura para ferrita de cobalto *bulk*, 94 emu/g (Lopez, Pfannes, Paniago,

Sinnecker, & Novak, 2008) . A redução de M_s das amostras funcionalizadas com relação à amostra não funcionalizada pode ser atribuída ao forte sinal diamagnético da fase prata presente nessas amostras. A contribuição da fase diamagnética da prata nas medidas de magnetização pode ser estimada a partir dos dados da fração de massa entre as fases ferrita de cobalto e prata, obtidos do DRX. Como relatado anteriormente, o teor de prata nas amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$ são de 11 e 60 %. Portanto, levando-se em conta esses dados é possível estimar que os valores de M_s corrigidos para ambas as amostras de ferrita de cobalto funcionalizadas são da ordem de 97 emu/g, muito próximo ao valor de M_s da amostra CoFe_2O_4 -pura.

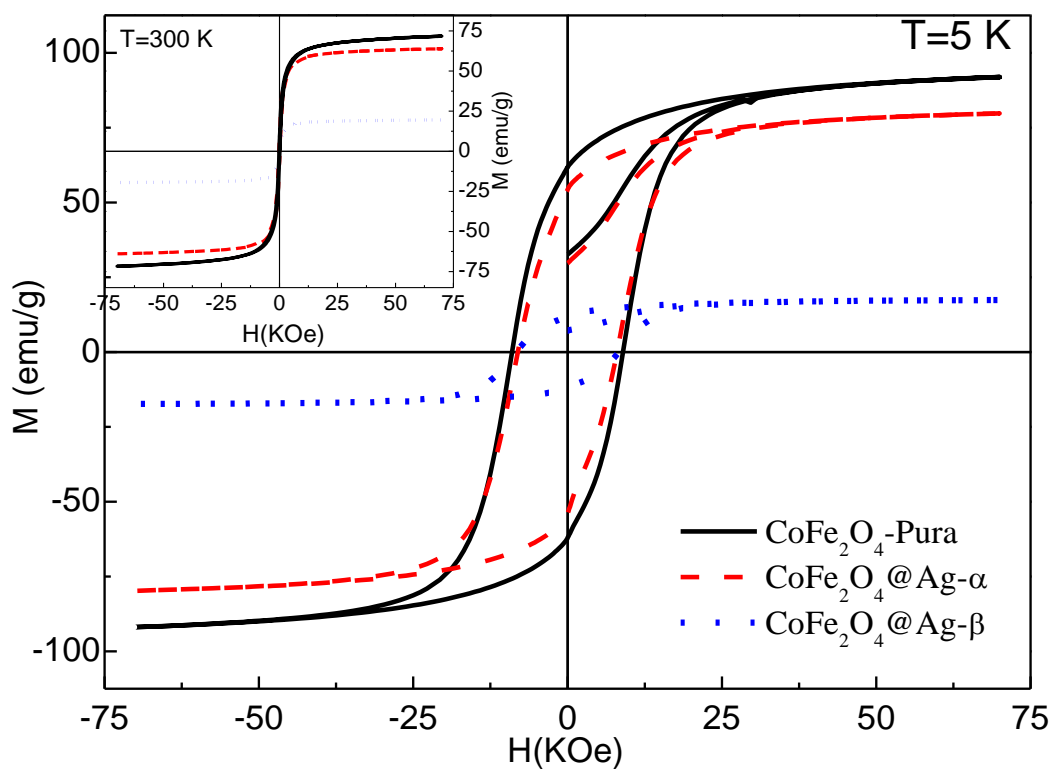


Figura 5.5: Curvas de magnetização vs campo magnético aplicado, nas temperaturas de 5 e 300K, para as amostras CoFe_2O_4 -pura, CoFe_2O_4 @Ag- α e CoFe_2O_4 @Ag- β .

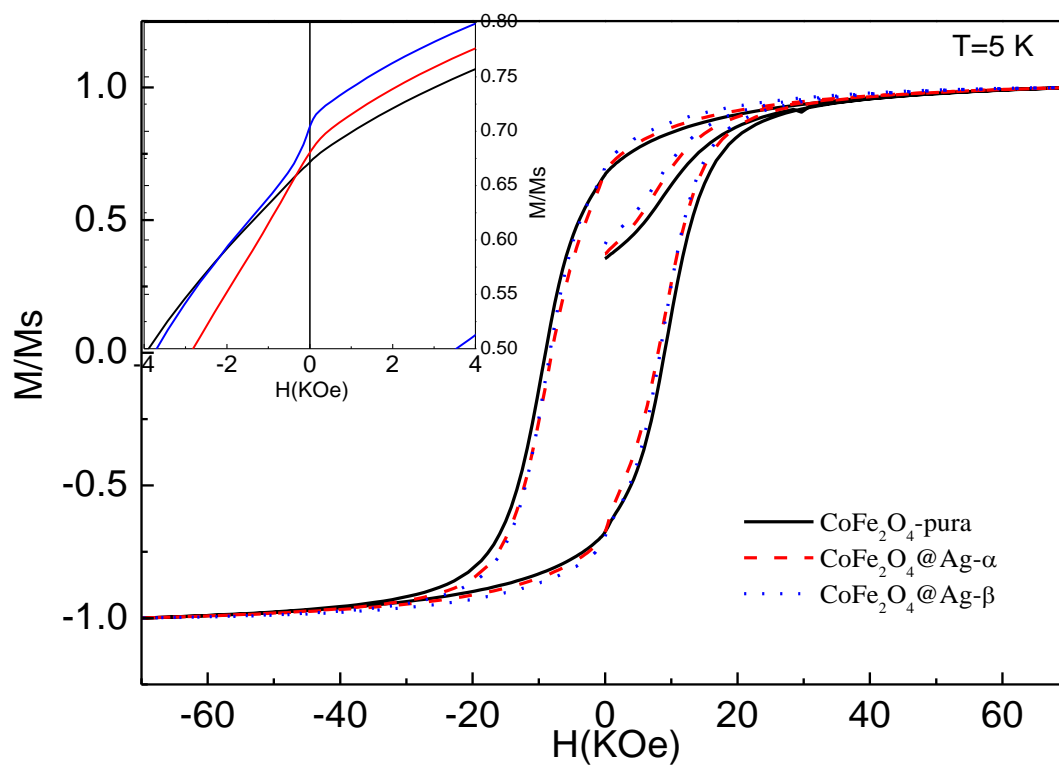


Figura 5.6: Curvas de histerese, magnetização vs campo magnético aplicado, das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, para a temperatura de 5K. Na inserção é mostrado detalhes dos laços de histerese para as amostras funcionalizadas com prata em torno de $H=0$.

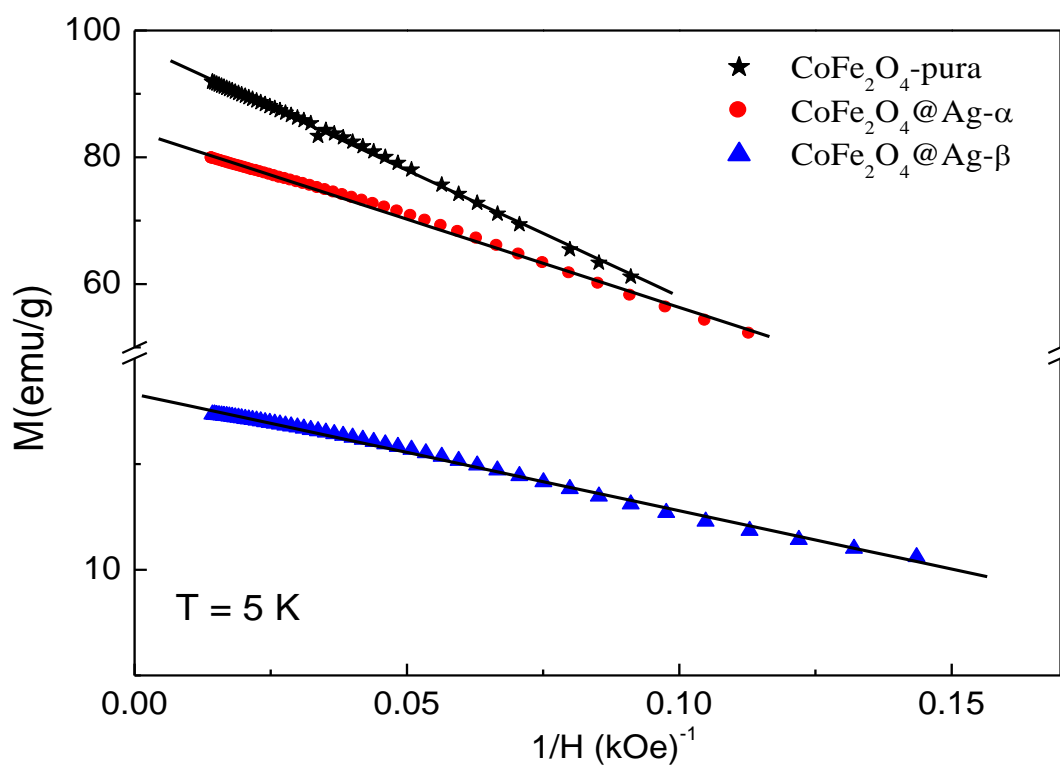


Figura 5.7: Determinação da magnetização de saturação para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, a partir da extrapolação da curva de magnetização em altos campos vs o recíproco do campo magnético aplicado, para a temperatura de 5K.

É verificado da Fig. 5.5 que o campo coercivo (H_c) a 5 K é ordem de 9,0 kOe para a amostra CoFe_2O_4 -pura, e de 8,0 e 8,4 kOe para as amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, respectivamente. O menor campo coercitivo das amostras funcionalizadas pode estar relacionado tanto com a recristalização da superfície das nanopartículas funcionalizadas, como sugerido por DRX, quanto com a redução da interação entre as nanopartículas pós funcionalização. A 300K o campo coercivo das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ foram de 0,22, 0,25 e 0,23 kOe, respectivamente. A drástica redução de H_c indica uma tendência do sistema de nanopartículas de alcançar um comportamento superparamagnético com o aumento da temperatura. Contudo, o valor diferente de zero para H_c (300K) sugere a existência de nanopartículas grandes o suficiente para sofrer relaxação térmica e permanecer no estado bloqueado ou ainda pode estar associado às interações mútua entre as partículas de ferrita de cobalto que retardam a relaxação térmica dos momentos magnéticos das nanopartículas. Além do mais, o fato de que os valores H_c , para temperaturas de 5 e 300 K, das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ estarem invertidos pode estar relacionado com uma mudança no modo de rotação do momento magnético das nanopartículas de um modo coerente para incoerente (Coaquira, Vaccari, Tedesco, & Morais, 2009).

Observe da inserção da Fig. 5.6 que os laços de histerese a 5 K das amostras funcionalizadas com prata apresentam um comportamento não usual em torno de $H = 0$. Isto é, a magnetização relaxa mais abruptamente que o

esperado para um ferromagneto típico quando a direção do campo magnético aplicado é invertida. Resultados similares têm sido mostrados na literatura para diversos tipos de materiais [(Lee, Mikulec, Pelaez, Koo, & Korgel, 2006), (Vazquez-Vazquez, Lopez-Quintela, Bujan-Nunez, & Rivas, 2011), (Soares Jr., Pinheiro, Morales, & Soares, 2013)]. Todos estes trabalhos têm em comum o estudo da interação entre nanopartículas com diferentes fases magnéticas. Em um trabalho recente, Soares Jr. e Colaboradores (Soares Jr., Pinheiro, Morales, & Soares, 2013) verificaram a presença desse comportamento em nanocompósitos de CoFe_2O_4 e prata. De acordo com os autores quando as nanopartículas de ferrita de cobalto estão muito próximas elas desenvolvem um forte acoplamento magnético dipolar. Este efeito pode proporcionar um campo de desmagnetização adicional. Quando o campo magnético externo se aproxima de zero, o acoplamento dipolar favorece um alinhamento antiparalelo com os spins vizinhos e, como o campo aumenta acima de um determinado valor, os momentos magnéticos giram para alinhar paralelamente com o campo. O acoplamento do dipolo magnético entre as nanopartículas vizinhas podem reduzir a coercividade e também leva a uma curva de histerese constricta como observado em (Lee, Mikulec, Pelaez, Koo, & Korgel, 2006).

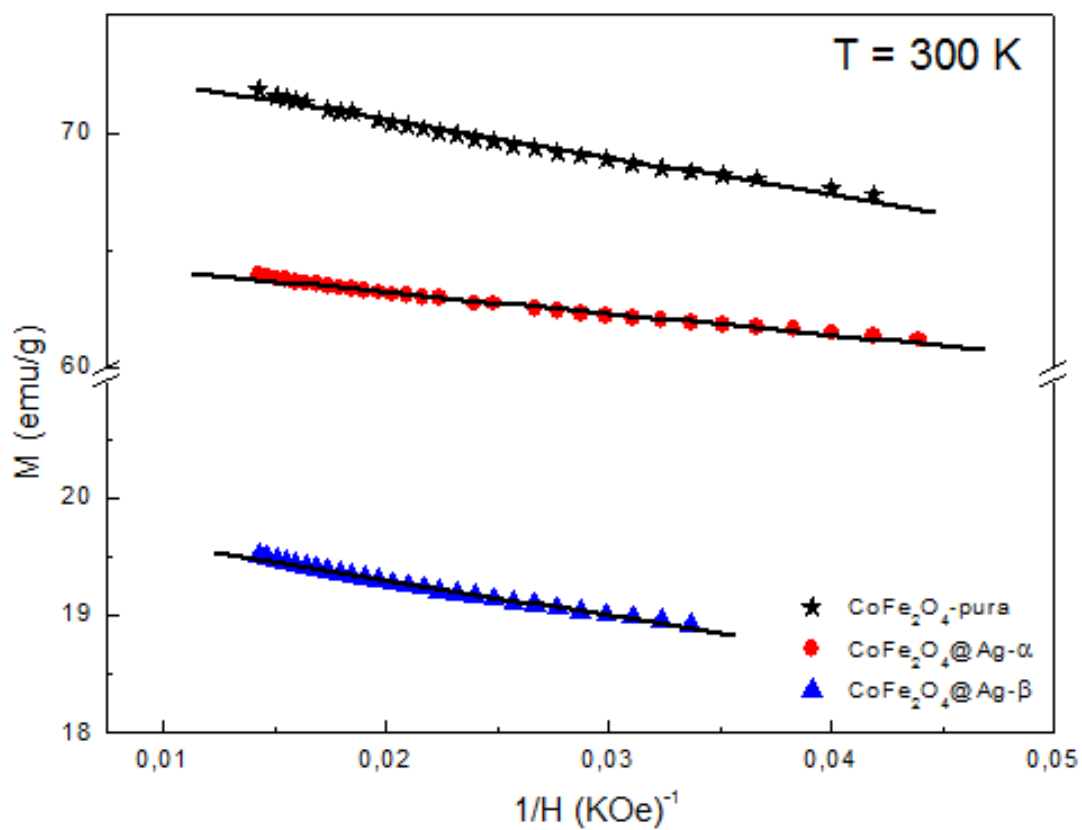


Figura 5.8: Determinação da magnetização de saturação para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, a partir da extrapolação da curva de magnetização em altos campos vs o recíproco do campo magnético aplicado, para a temperatura de 300K.

Uma estimativa para os valores das constantes de anisotropia efetiva K_{eff} para as amostras de ferritas de cobalto pura e funcionalizadas podem ser obtidas a partir do ajuste, por meio da equação 2.3 (seção 2.1), das curvas de magnetização em altos campos versus campo aplicado. Usando os valores de M_s obtidos das curvas M vs $1/H$ (73,5, 65,0 e 25,0 emu/g respectivamente às amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$) (Ver Fig. 5.9) foi encontrado que K_{eff} são de 1.5×10^6 , 1.1×10^6 e 1.5×10^6 erg/cm³, respectivamente. Estes valores estão em concordância com dados da literatura (Yoon, 2012).

O diâmetro magnético (D_{mag}) das amostras aqui estudadas pode ser obtido a partir da equação 2.4 (seção 2.1) e de uma regressão linear da curva de magnetização a baixo campo versus campo magnético aplicado (ver Fig. 5.9). Os valores de D_{mag} encontrados foram de 6,2 , 6,2 e 6,6 nm para as amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, respectivamente. Note que estes valores são menores que os obtidos por DRX e MET.

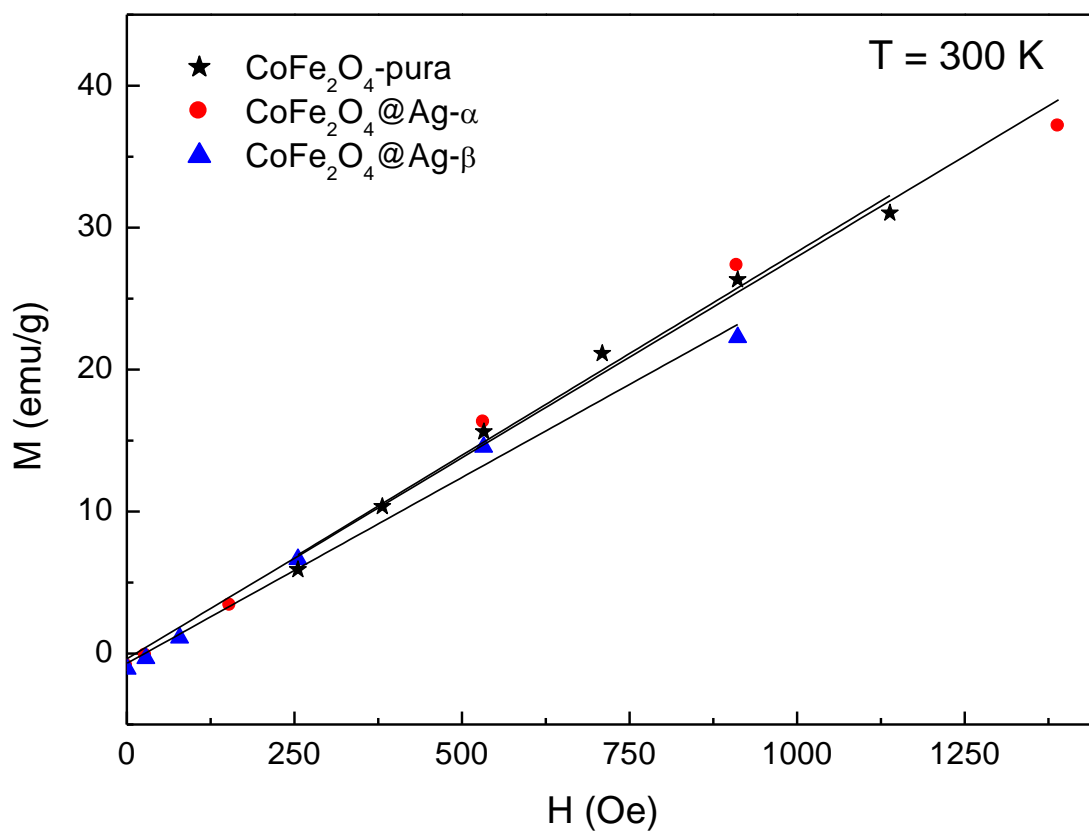


Figura 5.9: Regressão linear da curva de magnetização a baixo campo vs campo magnético aplicado para as amostras de CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$.

Curvas de magnetização *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) das amostras CoFe₂O₄-pura, CoFe₂O₄@Ag- α e CoFe₂O₄@Ag- β são mostrados na Fig. 5.10. Nas medidas de ZFC, as amostras foram resfriadas a campo zero até a temperatura de 5 K. Em baixa temperatura um campo magnético externo de 100 Oe é aplicado e a magnetização é obtida em função do aumento da temperatura. Depois de alcançar 350 K, a amostra é resfriada com campo de 100 Oe, até a temperatura de 5 K, em seguida a amostra foi aquecida e as medidas FC foram realizadas.

As medidas de ZFC e FC para as amostras CoFe₂O₄-pura, CoFe₂O₄@Ag- α e CoFe₂O₄@Ag- β mostram que a temperatura de transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético deve ocorrer em temperaturas levemente acima de 350 K. Estimativas para as temperaturas de bloqueio (T_B) das amostras aqui estudadas podem ser obtidas por meio da equação (Durán, Mattoso, & Morais, 2012),

$$T_B = \frac{\pi K_{eff} D_0^3}{150 K_B} \quad (5.1)$$

Utilizando os valores de K_{eff} obtidos anteriormente e os diâmetros médios determinados por MET foi encontrado que as temperaturas de bloqueio das amostras CoFe₂O₄-pura, CoFe₂O₄@Ag- α e CoFe₂O₄@Ag- β são de 355, 350 e 350 K, respectivamente. Em concordância com o sugerido pelas curvas de ZFC e FC.

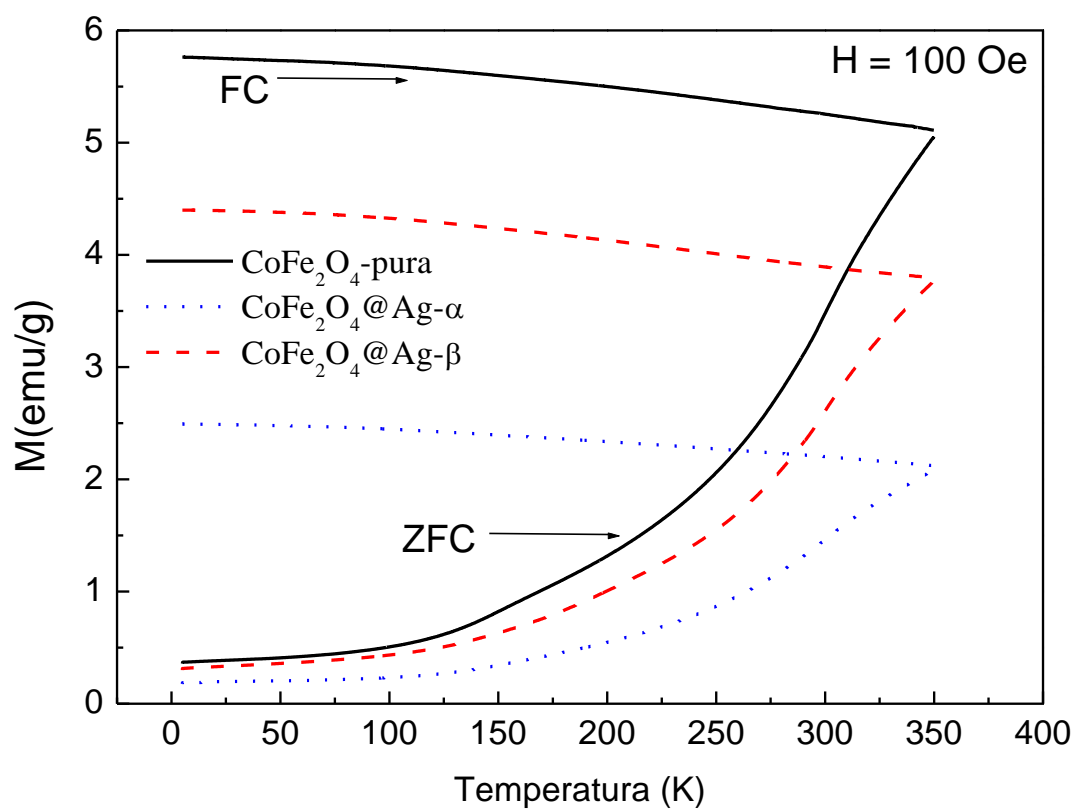


Figura 5.10: Curvas de magnetização *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) das amostras CoFe₂O₄-pura, CoFe₂O₄@Ag- α e CoFe₂O₄@Ag- β .

5.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras de CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, realizados a 300 K são apresentados na Fig. 5.11. Os espectros de absorção apresentam perfis levemente assimétricos, característicos dos óxidos de ferro com estrutura espinélio. Para investigar o efeito da funcionalização com prata, todos os espectros foram ajustados com a combinação de três sextetos bem definidos. Dois sextetos referem-se a íons Fe^{3+} distribuídos nos sítios tetraédricos (azul) e octaédricos (vermelha). O terceiro sexteto (verde) está associado aos íons de Fe^{3+} situados na superfície das NPs. Note que a área integrada deste componente varia com o processo de funcionalização, aumentando de 8,5 % (CoFe_2O_4 -pura) para 36 e 24% para as amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$, respectivamente. É importante ressaltar que a variação de área do terceiro sexteto é maior para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ que para a $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$.

Levando-se em conta os dados obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer foi possível obter os valores para a população relativa dos íons de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos, deslocamento isomérico (IS), campo hiperfino (HF) e desdobramento quadrupolar (QS). Os parâmetros hiperfinos encontrados dos ajustes estão na Tabela 5.2.

Com pode ser observado na Tabela 5.2, os valores do desdobramento quadrupolar (QS) de todas as amostras praticamente não variam com o processo de funcionalização com prata. Contudo, este comportamento não é verificado para os demais parâmetros hiperfinos.

Com base nos dados da Tabela 5.2 foi possível determinar que a distribuição de cátions para a amostra CoFe_2O_4 -pura é de $[\text{Fe}_{0.67}^{3+}\text{Co}_{0.33}^{2+}]^A[\text{Fe}_{1.33}^{3+}\text{Co}_{0.67}^{2+}]^B\text{O}^{2-}$. Uma distribuição de cátions semelhante foi encontrada para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$. Por outro lado, esta distribuição mostrou-se levemente diferente na amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$. Neste caso, observou-se um pequeno aumento do teor de Fe no sítio octaédrico com relação ao tetraédrico. Contudo, esta pequena variação na distribuição de cátions aparentemente não afetou o desvio isomérico dos sítios tetraédricos e octaédricos da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ uma vez que os valores de IS se mantiveram constantes e iguais a 0.35 (A) e 0.32 (B) mm/s, para todas as amostras. Não obstante, os valores de IS das componentes associadas aos íons de Fe da superfície são praticamente iguais (~ 0.38 mm/s) para as amostras CoFe_2O_4 -pura e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$, e levemente inferior (~ 0.32 mm/s) para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$.

Em complemento, foi verificado dos dados Mössbauer que os campos hiperfino (HF) das amostras funcionalizadas com prata são superiores aos da amostra de ferrita de cobalto pura. Enquanto os valores de HF dos sítios A e B, da amostra CoFe_2O_4 -pura, são de 427 e 464 kOe este valores crescem para em torno de 446 e 471 kOe para ambas as amostra funcionalizadas. Essa diferença é ainda maior para os íons de Fe localizados na superfície. Neste caso, HF varia de 378 kOe (CoFe_2O_4 -pura) para ~ 413 kOe nas amostras funcionalizadas.

As mudanças relatadas acima indicam que o processo de funcionalização de alguma forma influenciou a variação dos parâmetros hiperfinos das amostras aqui estudadas. Este comportamento poderia estar associado à incorporação de íons de Ag na estrutura cristalina das nanopartículas funcionalizadas, como indicado nas medidas de DRX e Raman. Contudo, ainda não é claro como a incorporação dos íons de prata poderiam afetar os parâmetros hiperfinos. Em primeira hipótese, poderia se imaginar que íons de prata estariam substituindo alguns íons de Fe ou Co. Entretanto, devido ao balanceamento de carga, seria de se esperar que com a troca de $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ por íons Ag^{1+} haveria redução de íons de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Porém, os valores de IS observados não evidenciam a presença de Fe^{2+} na estrutura. Uma segunda hipótese seria a de que os íons Ag estariam sendo incorporados intersticialmente. Como consequência, haveria uma mudança na densidade eletrônica das amostras funcionalizadas o que poderia explicar as variações dos parâmetros hiperfinos observados. Para um maior entendimento deste comportamento mais estudos são necessários.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer: IS - desvio isomérico, QS – interação quadrupolar elétrica, HF – campo hiperfino.

Amostras	Comp	Fe (%) Relativo	Sítios	Fe(%) Normalizado	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (kOe)
CoFe₂O₄-pura	I	29.6	A	32.3	0.35	0.02	427
	II	61.9	B	67.7	0.32	0.02	464
	III	8.5	Sup		0.38	0.02	378
CoFe₂O₄@Ag-α	I	17.4	A	27.0	0.35	0.02	449
	II	47.1	B	73.0	0.32	-0.02	472
	III	35.6	Sup		0.32	-0.01	416
CoFe₂O₄@Ag-β	I	24.5	A	32.3	0.35	-0.01	444
	II	51.4	B	67.7	0.32	0.01	470
	III	24.2	Sup		0.37	-0.03	410

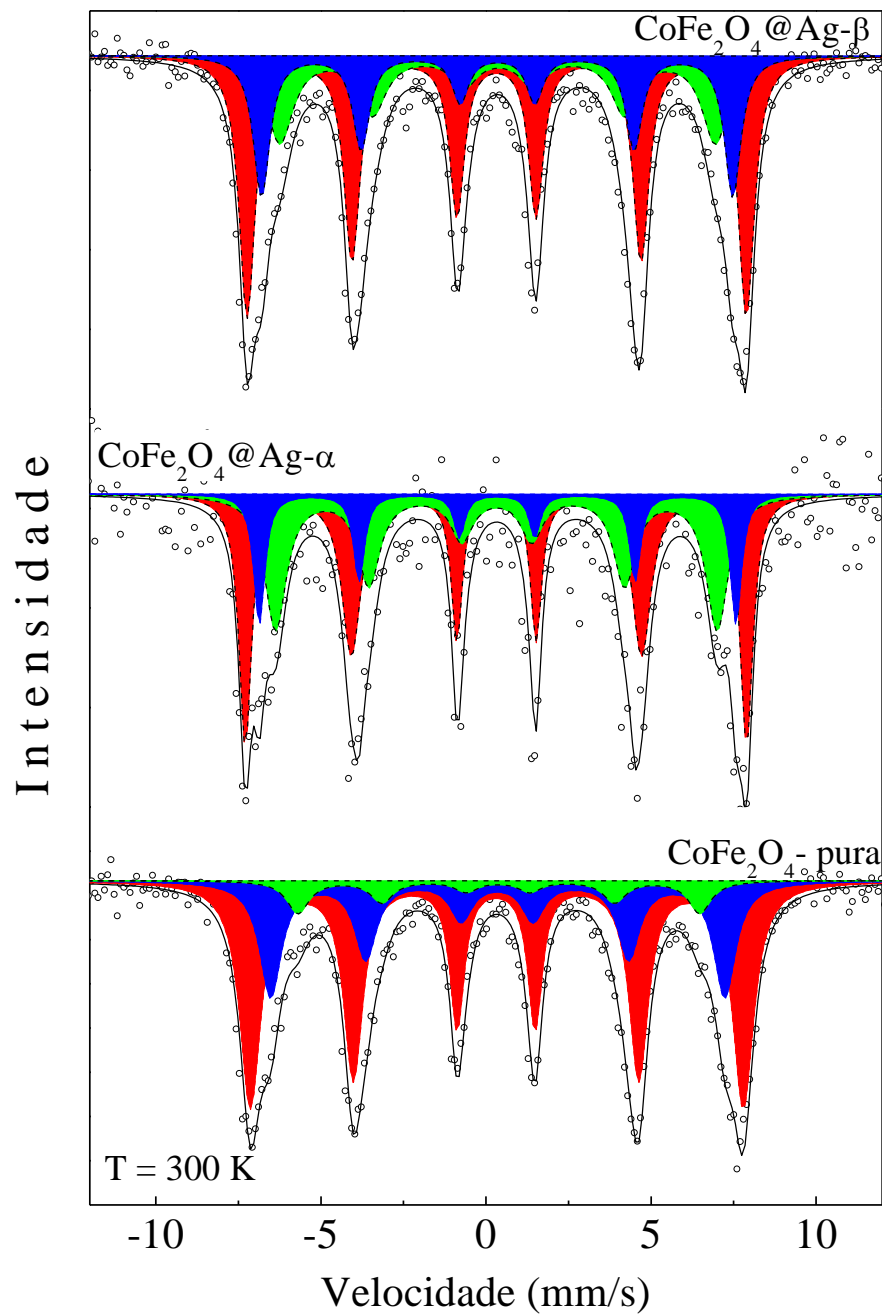


Figura 5.11: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras CoFe_2O_4 -pura, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{Ag-}\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{Ag-}\beta$.

Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho consiste em obter uma funcionalização de NPs de ferrita de cobalto recobertas com prata em sua superfície, resultando em um possível sistema core/shell. Com essa finalidade, dois métodos de sínteses diferentes foram realizados a partir de um fluido iônico de NPs de ferrita de cobalto previamente sintetizado. O primeiro método utilizou glucose como agente redutor, resultando na amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$. O segundo método utilizou PVP e etileno glicol como agentes redutores, bem como a utilização de alguns reagentes orgânicos, resultando na amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$. Para o estudo da eficiência de cada recobrimento, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização.

Os padrões de difração de raios-X obtidos das amostras aqui sintetizadas confirmam a fase espinélio cúbica da ferrita de cobalto. Nos padrões de DRX das amostras funcionalizadas, também foram encontrados padrões de difração característicos da prata metálica, confirmando assim a coexistência das fases ferrita de cobalto e prata metálica. Foi encontrado que o parâmetro de rede da amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\beta$ é levemente superior ao da CoFe_2O_4 -pura, enquanto que o parâmetro da $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ foi o maior entre todas as amostras aqui estudadas. Estes resultados indicam a incorporação de átomos de prata na estrutura cristalográfica das amostras funcionalizadas e que esta incorporação é maior na amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Ag}-\alpha$ que na

CoFe₂O₄@Ag-β. Além do mais foi verificado que os diâmetros médios das NPs de ferritas de cobalto funcionalizadas com prata são superiores ao da amostra CoFe₂O₄ -pura, indicando assim uma melhora da qualidade cristalina superficial das NPs de CoFe₂O₄ após a funcionalização com prata.

Foi verificada, por meio da microscopia eletrônica de transmissão, que as nanopartículas de CoFe₂O₄ apresentam morfologia relativamente homogênea com formato aproximadamente esférico. Os diâmetros médios obtidos a partir das micrografias são levemente superiores aos dados de DRX. Este resultado pode ser atribuído à presença de uma pequena camada amorfa na superfície das NPs, entretanto não há confirmação da presença de uma camada de prata.

Os espectros Raman das amostras de CoFe₂O₄ aqui estudadas apresentam características espectrais semelhantes. Contudo, pode-se observar que as energias vibracionais das amostras funcionalizadas estão deslocadas para maiores energias quando comparadas com a amostra de ferrita de cobalto pura. Estes deslocamentos podem estar relacionados com a incorporação de átomos de prata na rede cristalográfica da ferrita, os quais pressionariam as ligações Fe/Co-O, tornando-as mais curtas. A maior variação das energias vibracionais observadas para a amostra CoFe₂O₄@Ag-α com relação a amostra CoFe₂O₄@Ag-β sugere que a incorporação de íons de Ag na estrutura cristalina desta amostra é maior que a da anterior. Este resultado está de acordo com os dados de DRX. Além do mais, foi verificado que o espectro Raman da amostra CoFe₂O₄@Ag-β apresenta características diferentes das observadas para as demais amostras. Verifica-se a presença de um modo

vibracional extra em torno de 230 cm^{-1} , o qual provavelmente está relacionado a ligações Ag-Ag, proveniente do processo de funcionalização com prata. Além do mais, foi verificado que as intensidades relativas dos espectros Raman das amostras funcionalizadas são superiores ao observado para espectro da amostra CoFe_2O_4 -pura, o que sugere a presença do efeito SERS devido a presença da prata.

Os dados de magnetização observados confirmaram o comportamento ferromagnético das amostras. A redução dos valores da magnetização de saturação nas amostras funcionalizadas pode ser atribuída ao forte sinal diamagnético da fase prata. De forma análoga, os campos coercivos das amostras $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag-\beta$ também diminuíram. Esse fato pode estar relacionado tanto com a recristalização da superfície das nanopartículas funcionalizadas, como sugerido por DRX, quanto com a redução da interação entre as nanopartículas pós funcionalização.

A variação dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer confirmam a hipótese da incorporação de íons de Ag na estrutura cristalina das NPs funcionalizadas, como indicado nas medidas de DRX e Raman. A variação do campo hiperfino observada nas amostras funcionalizadas com relação à amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$ -pura sugere mudança na densidade eletrônica dessas amostras em função da presença da prata na estrutura cristalina das amostras.

Perspectivas para trabalhos futuros:

- Sintetizar novas amostras do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag-\alpha$, de modo a obter diferentes teores de Ag na estrutura cristalina das nanopartículas.
- Realizar medidas Mössbauer a baixas temperaturas de modo a contribuir para a elucidação dos efeitos da incorporação por átomos de Ag na densidade eletrônica das nanopartículas.

1 Bibliografia

- Als-Nielsen, J., & McMorrow, D. (2011). *Elements of Modern X-Ray Diffraction*. Wiley & Sons, Ltd.
- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. (2011). *Física do Estado Sólido*. CENGAGE.
- Beran, A., & Libowitzky, E. (2004). *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. Eötvös University Press Budapest.
- Carlà, F., Campo, G., Sangregorio, C., Caneschi, A., Fernández, C. d., & Cabrera, L. I. (2013). Electrochemical characterization of core@shell CoFe₂O₄/Au composite. *Journal of Nanoparticle Research*, 15.
- Carpenter, E. E. (2001). Iron nanoparticles as potential magnetic carriers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, pp. 17-20.
- Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2011). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 112, pp. 2373-2433.
- Chen, Y., Xianyu, Y., Wang, Y., Zhang, X., Cha, R., Sun, J., et al. (2015). One-Step Detection of Pathogens and Viruses: Combining Magnetic Relaxation Switching and Magnetic Separation. *ACS Nano*, 9, pp. 3184-3191.
- Chudasama, B., Vala, A., Andhariya, N., Upadhyay, R., & Mehta, R. (2009). Enhanced antibacterial activity of bifunctional Fe₃O₄-Ag core-shell nanostructures. *Nano Research*, 2, pp. 955-965.
- Coaquira, J. A., Vaccari, C., Tedesco, A., & Morais, P. (2009). Magnetic Investigation of CoFe₂O₄ Nanoparticles Supported in Biocompatible Polymeric Microsphere. *Transactions on Magnetics*, 45, pp. 4059-4062.
- Cotton, F. A. (1974). *Chemical Applications of Group Theory*. John Wiley & Sons.
- Crystal Impact. (16 de Julho de 2013). *Crystal Impact*. Acesso em 16 de Julho de 2013, disponível em <http://www.crystalimpact.com/match/>
- Cullity, B. D. (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Cullity, B. D., & Graham, C. (2009). *Introduction to Magnetic Materials*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Durán, N., Mattoso, L., & Morais, P. (2012). *Nanotecnologia*. Artliliber Editora Ltda.

- Dyar, M. D., Agresti, D., Schaefer, M., Grant, C., & Sklute, E. (2006). Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34, pp. 83-125.
- Estevanato, L. L., Silva, J., Falqueiro, A., Mosiniewicz-Szablewska, E., Suchocki, P., Tedesco, A., et al. (2012). Co-nanoencapsulation of magnetic nanoparticles and selol for breast tumor treatment: in vitro evaluation of cytotoxicity and magnetohyperthermia efficacy. *Internacional Journal of Nanomedicine*, 7, pp. 5287-5299.
- Faraji, M., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2010). Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7, pp. 1-37.
- Félix, L. L. (2013). Síntese e Caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄ recobertas com ouro. *Dissertação de Mestrado, UnB*.
- Finger, L. W., Cox, D., & Jephcoat, A. (1994). A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. *Journal of Applied Crystallography*, 27, pp. 892-900.
- FIZ Karlsruhe. (16 de Julho de 2013). *Inorganic Crystal Structure Database*. Acesso em 16 de Julho de 2013, disponível em <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>
- Gonser, U., Fujita, F. E., Grant, R. W., Gütlich, P., Hafner, S. S., & Johnson, C. E. (1975). *Mössbauer Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Gonser, U., Fujita, F., Grant, R., Gütlich, P., Hafner, S., & Johnson, C. (1975). *Mössbauer Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Gorter, E. W. (1955). Some Properties of Ferrites in Connection with Their Chemistry. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 43(12), pp. 1945-1973.
- Graves, P. R., Johnston, C., & Campaniello, J. (1988). Raman scattering in spinel structure ferrites. *Materials Research Bulletin*, 23, pp. 1651-1660.
- Grigorova, M., Blythe, H., Blaskov, V., Rusanov, V., Petkov, V., Masheva, V., et al. (1998). Magnetic properties and Mossbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183, pp. 163-172.
- Guimarães, A. P. (2009). *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. Edusp.
- Haddad, A., Sesso, A., Attias, M., Farina, M., Meirelles, M., Silveira, M., et al. (1998). *Técnicas Básicas de Microscopia Eletrônica Aplicadas às Ciências Biológicas*. Departamento de Editoração Eletrônica da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

- Han, B., Choi, N., Hyung Kim, K., Woo Lim, D., & Choo, J. (March de 2011). Application of Silver-Coated Magnetic Microspheres to a SERS-Based Optofluidic Sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 14(115), pp. 6290-6296.
- Hemeda, O. M., Said, M., & Barakat, M. (2001). Spectral and transport phenomena in Ni ferrite-substituted Gd₂O₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 224, pp. 132-142.
- International Union of Crystallography. (2006). *International Tables for Crystallography* (Vol. A).
- Kim, Y., Kim, D., & Lee, C. (2003). Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physics of Condensed Matter*, 337, pp. 42-51.
- Kneipp, K. (November de 2007). Surface-enhanced Raman scattering. *Physics Today*, 60(11), pp. 40-46.
- Kooti, M., Saiahi, S., & Motamedi, H. (2012). Fabrication of silver-coated cobalt ferrite nanocomposite and the study of its antibacterial activity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 333, pp. 138-143.
- Kreisel, J., Lucazeau, G., & Vincent, H. (1998). Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 137, pp. 127-137.
- Larson, A. C., & Dreele, R. (1985). General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory.
- Lee, B., & Koo, S. (2011). Preparation of silver nanoparticles on the surface of fine magnetite particles by a chemical reduction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, pp. 762-766.
- Lee, D. C., Mikulec, F., Pelaez, J., Koo, B., & Korgel, B. (2006). Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals. *Journal Physical Chemistry B*, 110, pp. 11160-11166.
- Li, J., Zhang, Y., To, S., You, L., & Sun, Y. (2011). Effect of Nanowire Number, Diameter, and Doping Density on Nano-FET Biosensor Sensitivity. *ACS nano*, 5, pp. 6661-6668.
- Liang, Y., Gong, J.-L., Huang, Y., Zheng, Y., Jiang, J.-H., Shen, G.-L., et al. (April de 2007). Biocompatible core-shell nanoparticle-based surface-enhanced Raman scattering probes for detection of DNA related to HIV gene using silica-coated magnetic nanoparticles as separation tools. *Talanta*, 72(2), pp. 443-449.
- Liu, M., Jia, C., Huang, Y., Lou, X., Yao, S., Jin, Q., et al. (2010). Highly sensitive protein detection using enzyme-labeled gold nanoparticle probes. *Analyst*, 135(2), pp. 327-331.

- Lopez, J. L., Pfannes, H., Paniago, R., Sinnecker, J., & Novak, M. (2008). Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 320(14), pp. 327-330.
- Marambio-Jones, C., & Hoek, E. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, pp. 1531-1551.
- Massart, R. (March de 1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline an acidic media. *IEEE transaction on Magnetic*, 17, pp. 1247-1248.
- Mathew, D. S., & Juang, R.-S. (2007). An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129, pp. 51-65.
- McMillan, J. A. (1960). Magnetic properties and crystalline structure of AgO. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 13, pp. 28-31.
- Melo, T. F. (2004). Investigação por Espectroscopia Raman da Estrutura Cristalina de Nanopartículas Magnéticas. *Dissertação de Mestrado*. Brasília.
- Morrish, A. H. (1965). *The Physical Principles of Magnetism*. Jonh Wiley & Sons, Inc.
- Nakagomi, F. (2008). Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Co_xFe_(3-x)O₄ e Mg_xFe_(3-x)O₄. *Dissertação de Mestrado*. Brasília.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2^a ed.). Springer.
- Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., & Zou, G. (2006). The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Letters*, 60, pp. 3548-3552.
- Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., & Zou, G. (December de 2006). The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Material letters*, 60(29-30), 3548-3552.
- Radzig, M. A., Koksharova, O., & Khemel', I. (2009). Antibacterial effects of silver ions on growth of gram-negative bacteria and biofilm formation. *Molecular Genetics, Microbiology and Virology*, 24, pp. 194-199.
- Rai, M., Yadav, A., & Cioffi, N. (2011). Silver Nanoparticles as Nano-Antimicrobials: Bioactivity, Benefits and Bottlenecks. In: M. Rai, A. Yadav, & N. Cioffi, *Nano-Antimicrobials* (pp. 211-224).

- Rechenberg, H. R. (1995). Introdução à Espectroscopia Mössbauer (Notas de Curso).
- Sala, O. (1995). *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. UNESP.
- Santana, H. d., Zaia, D., Corio, P., Haber, F., & Louarn, G. (2006). Preparação e Caracterização de Substratos SERS Ativos: Um Estudo da Adsorção do Cristal Violeta sobre Nanopartículas de Prata. *Química Nova*, 29, pp. 194-199.
- Santos, C. M. (Abril de 2008). Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de CoFe₂O₄. *Dissertação de mestrado*.
- Santos, C. M. (2008). Efeito da Variação nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de CoFe₂O₄. *Dissertação de Mestrado*.
- Santos, C. M. (2012). Estudo pela técnica SERS do arranjo de moléculas bioativas adsorvidas em nanopartículas de óxido de ferro e de suas aplicações em sistemas biológicos. *Tese de doutorado*. Brasília.
- Smith, E., & Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons.
- Soares Jr., F., Pinheiro, A., Morales, M., & Soares, J. (2013). Novel one-pot preparation of CoFe₂O₄-Ag nanocrystalline powders. *Materials Letters*, 113, pp. 67-70.
- Soler, M. A., Lima, E., Alcantara, G., & Moraes, P. (2011). Superparamagnetic Iron Oxides. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 23, pp. 513-532.
- Suchita, K., Gosavi, S., Urban, J., & Kulkarni, S. (2006). Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. *Current Science*, 91, pp. 1038-1052.
- Tang, D., Yuan, R., & Chai, Y. (2006). Magnetic core-shell Fe₃O₄@Ag nanoparticles coated carbon paste interface for studies of carcinoembryonic antigen in clinical immunoassay. *The journal of physical chemistry. B.*, 110, pp. 11640-11646.
- Toby, B. H. (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34, pp. 210-213.
- Vazquez-Vazquez, C., Lopez-Quintela, M., Bujan-Nunez, M., & Rivas, J. (2011). Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal Nanoparticle Research*, 13, pp. 1663-1676.
- Veisheh, O., Gunn, J., & Zhang, M. (2010). Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, pp. 284-304.
- Verble, J. L. (1974). Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Physical Review B*, 9, pp. 5236-5248.

- Verma, H. R. (2007). *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Verma, H. R. (2007). *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Vulic, K., & Shoichet, M. (2014). Affinity-Based Drug Delivery Systems for Tissue Repair and Regeneration. *Biomacromolecules*, 15, pp. 3867-3880.
- White, W. B., & DeAngelis, B. (1967). Interpretation of the Vibrational Spectra of Spinel. *Spectrochimica Acta*, 23A, pp. 985-995.
- Yang, J. B., Zhou, X., Yelon, W., James, W., Cai, Q., Gopalakrishnan, K., et al. (2004). Magnetic and Structural Studies of the Verwey transition in Fe₃-sigmaO₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 95, pp. 7540-7542.
- Yoon, S. (2012). Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, pp. 2620-2624.
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.
- Zhou, Q., Liu, W., Long, Y., Sun, C., & Jiang, G. (2015). Toxicological Effects and Mechanisms of Silver Nanoparticles. In: Q. Zhou, W. Liu, Y. Long, C. Sun, & G. Jiang, *Silver Nanoparticles in the Environment* (pp. 109-138).
- Zhou, T., Wu, B., & Xing, D. (2012). Bio-modified Fe₃O₄ core/Au shell nanoparticles for targeting and multimodal imaging of cancer cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(2), pp. 470-477.