

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}_{\text{nanop}}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}_{\text{nanop}}$

MARCOS RENAN FLORES RODRIGUES

Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, Julho de 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}_{\text{nanop}}$  E  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}_{\text{nanop}}$

MARCOS RENAN FLORES RODRIGUES

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Marcos José Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, Julho de 2017.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Rosane Conceição Flores Rodrigues e José Américo Fecner Rodrigues, por terem sempre me incentivado ao aperfeiçoamento dos estudos. Dedico também à todos aqueles que buscam enriquecer o mundo com ideias que favorecem o bem comum por meio da ciência.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Rosane Conceição Flores Rodrigues e José Américo Fechner Rodrigues pela vida e o incentivo em estudar e buscar aperfeiçoamento intelectual.

Aos meus irmãos Karina e Vínicius, bem como ao Bóris.

Agradeço a oportunidade da realização do Mestrado junto a uma das instituições de ensino mais respeitadas no mundo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

Agradeço ao meu amigo e colega Jesum Alves Fernandes, por me indicar o Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais e por apresentar-me ao Professor Marcos José Leite Santos.

Ao Prof. Marcos José Leite Santos por ter me aceitado no grupo de pesquisa, pelo voto de confiança em mim depositado para a realização deste trabalho, pela orientação e ensinamentos, bem como pela amizade em diversos momentos no decorrer da caminhada para conclusão do trabalho.

Agradeço ao Grupo de pesquisa Lamai e todos seus integrantes, pela amizade, coleguismo e auxílio nas discussões de ideias, que corroboraram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao pessoal do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, que ajudaram nas análises relacionadas às microscopias eletrônicas das amostras.

Agradeço ao Senhor Otelo pelo tempo e atenção dispensado na obtenção dos resultados dos difratogramas de Raios X.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Magnetismo da UFRGS, LAM, principalmente a Professora Sabrina Nicolodi Viegas.

Agradeço ao Professor João Batista Marimon da Cunha pela atenção e análise Mossbauer das amostras. Muito Obrigado.

*“O que somos é consequência do que pensamos.”*

*— Buda.*

## Resumo

**Palavras chave:** Magnetismo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nanoparticles, plasmon.

Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram sintetizadas a partir da rota de coprecipitação, em atmosfera de  $\text{N}_2$ , mantendo-se o pH entre 9 e 14 na temperatura ambiente e utilizando como precursores o  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ . Após a síntese, as nanopartículas foram tratadas termicamente a 250, 500 e 800 °C. Para obtenção de um sistema híbrido, foram sintetizadas nanopartículas de ouro sobre as nanopartículas de óxido previamente tratadas em diferentes temperaturas. As amostras foram caracterizadas por UV-Vis, difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), magnometria de amostra vibrante (VSM) e espectroscopia Mossbauer (EM), e aplicadas para produção de hidrogênio promovendo a decomposição da hidrazina. Os resultados mostram a síntese de nanopartículas de óxido de ferro com diâmetro médio de cerca de 7 nm. Quando aquecidas a 250 °C o tamanho médio aumentou para ca. de 11 nm e foi observado uma pequena mudança no comportamento óptico e estrutural, mantendo o comportamento superparamagnético. Quando aquecidas a 500 °C o tamanho médio aumenta para ca. de 50nm e são observadas mudanças significativas nas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais. Adicionalmente observa-se transição de comportamento superparamagnético para paramagnético. Quando aquecidas a 800 °C os efeitos nas propriedades dos materiais são ainda mais significativos; as partículas apresentam tamanho médio de 200 nm, o espectro de absorção no UV-Vis muda significativamente e as partículas passam a ter comportamento paramagnético. Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas e somadas ao Mossbauer sugerem que as amostras sintetizadas são uma mistura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , quando aquecido a 250 e 500 °C uma mistura de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e a 800 °C somente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . As nanopartículas de ouro sintetizadas sobre as amostras de óxido de ferro apresentaram tamanho médio de 6,0 nm e não afetaram as propriedades magnéticas dos óxidos. As amostras de óxido com nanopartículas de ouro promoveram a decomposição da hidrazina por rota completa, levando a formação de hidrogênio com seletividade de até 33%.

## Abstract

**Keywords:** Magnetism, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plasmons.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles were synthesized by coprecipitation route carried out under N<sub>2</sub> atmosphere, maintaining the pH between 9 and 14 at room temperature and using FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> as precursors. After synthesis the iron oxide nanoparticles were thermally treated at 250, 500 and 800 °C. To obtain a hybrid system, gold nanoparticles were synthesized on the thermally treated oxide nanoparticles. The samples were analyzed by UV-Vis, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (MET-AR), spectroscopy in the region of Infrared (FTIR), vibrating sample magnitude (VSM) and Mossbauer, and applied to produce H<sub>2</sub> through hydrazine decomposition. The results show the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with average diameter of about 7 nm. When heated to 250 °C the average size increased to about 11 nm and a small change in the optical and structural behavior was observed, while the superparamagnetic behaviour was maintained. When heated to 500 °C, the average particle size increase to ca 51nm, significant changes in the optical, morphological and structural properties are observed, in addition to a transition from superparamagnetic to paramagnetic behaviour. When heated to 800 °C the effects on the properties are even more significant; the nanoparticles increase to ca. 200 nm, the absorption spectrum in UV-Vis changes significantly and the particles present paramagnetic behaviour. The results suggest that when heated to 250 and 500 °C a mixture of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is obtained, after heating at 800 °C only  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is observed. The gold nanoparticles synthesized on the iron oxides present average size of 6.0 nm, and did not affect the magnetic properties of the oxides. The iron oxides/gold nanoparticle samples were efficiently applied to produce hydrogen, promoting the decomposition of hydrazin. The selectivity to hydrogen reached up to 33%.

1.	Introdução.....	14
2.	Revisão Bibliográfica .....	16
2.1.	Magnetismo .....	16
2.1.1	Diamagnetismo.....	18
2.1.2	Paramagnetismo.....	19
2.1.3	Ferromagnetismo.....	21
2.1.4.	Curva de Magnetização ou Curva de Histerese .....	23
2.1.5.	Ferrimagnetismo.....	26
2.1.6.	Antiferromagnetismo.....	26
2.2	Superparamagnetismo.....	27
2.3	Nanopartículas de Magnetita, Maghemita e Hematita .....	30
2.4.	Nanopartículas Metálicas e Ressonância de Plasmon de Superfície .	31
2.4.1.	Aspectos Teóricos sobre LSPR - Teoria de Mie .....	32
2.4.2.	Aspectos Teóricos sobre LSPR - Teoria de Maxwell – Garnet.....	39
2.5.	Materiais híbridos nanopartículas de magnéticas/metálicas (qual as vantagens em combinar os dois materiais) .....	43
2.6.	Decomposição de Hidrazina (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) através de nanopartículas metálicas .....	43
2.6.1.	Decomposição de Hidrazina Anidro.....	44
2.6.2.	Decomposição de Hidrazina hidratada .....	45
3.	Objetivos.....	47
	Objetivo Geral .....	47
	Objetivos específicos .....	47
4.	Materiais e Métodos .....	48
4.1	Síntese das nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	48
4.2	Síntese de nanopartículas de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
4.3	Síntese de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au e $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au ....	50



4.4	Caracterização morfológica .....	51
4.5	Caracterização estrutural por XRD .....	51
4.6	Caracterização estrutural por FTIR .....	52
4.7	Magnetização de Saturação .....	52
4.8	Espectroscopia Mossbauer .....	52
4.9	Testes Catalíticos - Decomposição da Hidrazina Hidratada .....	52
5.	Resultados e Discussão .....	54
5.1	Resultados da síntese e Caracterização morfológica por TEM .....	54
5.2	Caracterização óptica por UV-Vis .....	62
5.3	Caracterização estrutural por XRD .....	64
5.4	Caracterização estrutural por FTIR .....	70
5.5	Medidas de Magnetização .....	71
5.6	Medidas de Mossbauer .....	81
6.	Conclusões .....	86
7.	Referências .....	88

## Lista de Figuras

Figura 1 Momentos de dipolo magnético nulos de um material Diamagnético na ausência de um campo magnético externo $H$ (esquerda). Momentos de dipolo magnético de um material Diamagnético, opondo-se ao campo magnético externo $H$ (direita). .....	19
Figura 2 Momentos de dipolo magnético individuais de um material Paramagnéticos na ausência de um campo magnético externo $H$ (esquerda). Momentos de dipolo magnético individuais de um material Paramagnético, orientandos no mesmo sentido do campo magnético externo $H$ (direita). <sup>24</sup> .....	21
Figura 3. Momentos de dipolo magnético individuais de um material Ferromagnético na ausência de um campo magnético externo $H$ , fortemente alinhados devido as interações de acoplamento. <sup>24</sup> .....	23
Figura 4. Curva de Histerese, $M$ versus $H$ para um material Ferromagnético. <sup>16</sup> .....	24
Figura 5. Etapa da magnetização de saturação da Curva de Histerese, $M$ versus $H$ para um material Ferromagnético. <sup>17</sup> .....	25
Figura 6. demonstra o cancelamento entre os momentos magnéticos provenientes dos íons férricos.....	26
Figura 7. Diagrama mostrando a dependência da flutuação da orientação preferencial do momento magnético e a energia de barreira $E_a$ . Curva Azul para um sistema com domínio estabelecido, curva vermelha para um sistema superparamagnético.....	28
Figura 8. Estrutura cristalina da Hematita (A), Magnetita (B), e Maghemita (C). As bolas em vermelhos representam os íons de $O^{-2}$ , as amarelas representam os íons de $Fe^{+2}$ e as azuis os íons $Fe^{+3}$ .....	30
Figura 9. Origem de um dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas. <sup>50</sup> .....	36
Figura 10. Representação do campo elétrico presente em um sistema nanopartícula-agregado.....	41
Figura 11. Reator utilizado para síntese das nanopartículas de oxido de ferro. ....	49
Figura 12. Separação da solução coloidal por força magnética. ....	54

Figura 13. Imagem mostrando a cor das amostras com e sem nanopartículas de ouro, tratadas termicamente em diferentes temperaturas. ....	56
Figura 14. Imagem obtida por MET das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a) histograma da amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (b), imagem obtida por MET das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au (c), aquecida a 250 °C (d), histograma da amostra aquecida a 250 °C (e) e MET da amostra aquecida a 250 °C com ouro (f). ....	58
Figura 15. Imagem obtida por MET das amostras tratadas termicamente a 500 °C (a e c) 500 °C com ouro (b e d) histograma da amostra aquecida a 500 °C (e) e histograma das nanopartículas de ouro presentes na amostra aquecida a 500 °C (f). ....	60
Figura 16. Imagem de MET obtida da amostra tratada termicamente a 500°C contendo nanopartículas de ouro (acima) e EDS (abaixo). ....	61
Figura 17. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de oxido de ferro tratada termicamente a 800°C (a) e 800°C com ouro (b) e os histogramas das nanopartículas de oxido de ferro (c) e das nanopartículas de ouro presentes em 800°C (d). ....	62
Figura 18. Espectros de absorção das amostras sem (a) e com (b) nanopartículas de ouro, tratadas termicamente em diferentes temperaturas. ....	63
Figura 19. Difrátogramas de Raios X das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au, 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au. ....	65
Figura 20 Difrátogramas de Raios X das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au, 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au. ....	66
Figura 21. Difrátograma de Raios X das amostras 500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au, 800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au. ....	67
Figura 22. Difrátograma de Raios X das amostras 500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au, 800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au. ....	69
Figura 23. : Espectro de FTIR das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e aquecidos a 250 °C, 500°C e 800°C. ....	71
Figura 24. Curva de histerese das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (a) e 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au (b). ....	73
Figura 25. Curvas de Histerese para as amostras 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) e 250 °C γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au (b). ....	75

Figura 26. Curvas de Histerese para as amostras 500 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) e 500 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au (b). .....	77
Figura 27. Curvas de Histerese para as amostras 800 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) e 800 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b). .....	79
Figura 28. Espectro Mossbauer das amostras 60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , da amostra aquecida a 250 °C, a 500°C e a 800°C. ....	84
Figura 29. Produção de mols gasosos em função do tempo, utilizando amostras de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au <sub>nanop</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Au <sub>nanop</sub> . ....	85

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes utilizados nos procedimentos de síntese das nanopartículas de óxido de ferro.....	48
Tabela 2. Resumo com a nomenclatura das amostras obtidas nas seções 4.2 e 4.3. ....	51
Tabela 3. Resumo com as informações referentes a Magnetização de Saturação $M_s$ , Magnetização Remanescente $M_r$ e Campo coercivo $H_c$ . ....	80
Tabela 4. Seletividade média para produção de $H_2$ obtida pelos testes de decomposição de $N_2H_4$ . ....	85

## LISTA DE ABREVIações

<b><u>Abreviações</u></b>	<b><u>Significados</u></b>
AOT	Diocetyl Sulfocinato de Sódio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
$B_{hf}$	Campo Hiperfino
EM	Campo Coercivo
Hc	Espectroscopia Mossbauer
LSPR	Plasmon de superfície localizado
Mr	Magnetização Remanescente
Ms	Magnetização de Saturação
NP	Nanopartículas
NPs-M	Nanopartículas Magnéticas
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante

## 1. Introdução

Óxidos de ferro estão entre os óxidos metálicos mais estudados. Estes materiais têm sido empregados em muitos campos como em ciências ambientais, corrosão, estudo de solos, biologia, tratamento ou diagnóstico por imagem, catalise, armazenamento de dados, ferrofluidos, pigmentos e outros.<sup>1,2,3</sup> A natureza polimórfica das Ferritas é amplamente investigada, sendo as formas polimórficas hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) comumente encontradas na natureza. A magnetita é um mineral formado naturalmente na crosta terrestre, sendo um dos materiais que apresenta grandes suscetibilidades magnéticas.<sup>4</sup> A magnetita e a maghemita possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de espinélio inverso, entretanto na magnetita encontramos tanto os íons férricos Fe<sup>+3</sup> como os ferrosos Fe<sup>+2</sup>, já na maghemita é encontrado apenas o Fe<sup>+3</sup>. A magnetita tem uma estrutura espinélio inverso onde os íons de Fe<sup>3+</sup> ocupam todos os sítios tetraédricos e ambos os íons Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> ocupam os sítios octaédricos, formando uma estrutura cúbica. Por outro lado, a maghemita tem uma estrutura espinal; onde vacâncias são encontradas nos sítios octaédricos, de modo que íons Fe<sup>3+</sup> ocupam somente cerca de dois terços dos sítios formando uma estrutura cúbica/tetragonal. A hematita é um dos óxidos mais estáveis em condições ambientais, apresenta íons férricos e estrutura hexagonal. Pode ser utilizado como precursor para obtenção das fases da magnetita e maghemita.

Nos dias contemporâneos, com o advento da nanotecnologia, materiais com propriedades *bulk* amplamente conhecidas têm sido novamente estudados por, na escala nano, apresentarem propriedades únicas, como por exemplo, as propriedades superparamagnéticas. Dentro deste contexto, nanopartículas de óxido de ferro com diâmetros entre 1 e 100 nm tem sido extensamente estudadas e combinadas com outros materiais. Dentre os materiais que surgem na era da nanotecnologia, destacam-se os materiais plasmônicos.<sup>5-8,9,10-12</sup> A compreensão do efeito de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), que explica o comportamento óptico de nanopartículas metálicas criou uma nova linha de pesquisa. Michael Faraday foi um dos primeiros cientistas a indagar a mudança de cor de partículas metálicas de

diferentes tamanhos dispersas em matrizes aquosas com verificações empíricas através de experimentos ópticos. Em sequência Gustav Mie elucidou a origem das cores nestas estruturas metálicas e sua teoria foi posteriormente complementada com os modelos de Maxwell-Garnett que explicavam a interação de nanopartículas metálicas com o meio. Estes estudos proporcionaram uma ampla visão dos campos de aplicação das NPs-M, sendo hoje em dia abundantemente empregadas no desenvolvimento de novos materiais como células solares, biossensores e catalisadores. Nesta revisão, serão abordados os embasamentos teóricos envolvidos na LSPR de NPs-M, destacando a aplicação destas nanoestruturas no desenvolvimento de biossensores e células solares.

Neste trabalho, foram obtidas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com diferentes fases sendo estudados seu comportamento óptico, estrutural, magnético e morfológico. Foram obtidos materiais híbridos de óxido de ferro/nanopartículas de ouro onde foi avaliado o possível efeito das nanopartículas de ouro nas propriedades magnéticas dos óxidos de ferro.



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Magnetismo

As propriedades magnéticas apresentadas pelos materiais possuem origem nos dipolos magnéticos.<sup>13</sup> O dipolo magnético fundamental, ou seja, aquele mais simples está relacionado ao elétron e seu movimento, que por tratar-se de uma partícula carregada em movimento emanará campos eletromagnéticos (campos elétricos + campos magnéticos). O momento de dipolo magnético ( $\vec{\mu}$ ) é descrito como uma grandeza vetorial, relacionada com a corrente (i) que circula uma dada área<sup>14</sup> ( $\vec{A}$ ), analogamente a uma corrente percorrendo um fio condutor enrolado numa espira, o qual é calculado como descrito na Equação 1:

$$\vec{\mu} = i\vec{A} \quad (1)$$

Os elétrons possuem movimento intrínseco de giro, o que conferimos como Movimento de Spin do elétron ( $\vec{\mu}_s$ ). Somado a este movimento, também se pode verificar o movimento do elétron em órbitas, chamado de Movimento orbital do elétron ( $\vec{\mu}_L$ ). O Magnéton de Bhor ( $\vec{\mu}_b$ ) é o menor valor encontrado para o dipolo magnético de um elétron na orbita fundamental, sendo o dipolo total deste elétron, o somatório de  $\vec{\mu}_s$  e  $\vec{\mu}_L$ .

$$\vec{\mu}_b = \frac{eh}{2m_e} = 9,3 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (2)$$

$$\vec{\mu}_L = -\vec{\mu}_b \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (3)$$

$$\vec{\mu}_s = -2\vec{\mu}_b \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (4)$$

onde L é o momento angular do elétron, S é momento de Spin do elétron, e  $\hbar$  é  $h/2\pi$  sendo h a constante de Planck.

Como exemplo pode-se descrever o átomo de Hidrogênio, o qual possui apenas um elétron na camada mais interna, de maneira que os números quânticos indicam um momento angular  $L=0$ , e  $S=1/2$ , de forma que o momento de dipolo total seja o próprio movimento intrínseco de spin, sendo

$$\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_b \quad (5)$$

As características dos materiais podem ser verificadas mediante o estudo do comportamento de seus dipolos magnéticos, através da aplicação de campos externos.<sup>15</sup> Os campos magnéticos externos aplicados numa dada amostra promovem uma força de torque na direção de rotação do elétron, interferindo no dipolo magnético. Os momentos de dipolo magnéticos da amostra podem orientar-se a favor ou contrariamente ao campo externo, de maneira paralela ou antiparalela. Através deste comportamento pode ser medida a indução magnética  $\vec{B}$ , dado pelo acoplamento induzido dos momentos de dipolo de certo volume, chamado de Magnetização do material  $\vec{M}$ , devido a presença do campo externo, ( $\vec{H}$ ), relacionado com a permeabilidade magnética do vácuo  $\mu_0$ .<sup>16,17</sup>

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (6)$$

O comportamento referente à indução de acoplamentos dos momentos de dipolo magnético,  $\vec{M}$ , verificados para uma amostra qualquer, é relacionada com o campo externo  $\vec{H}$  aplicado mediante a suscetibilidade magnética do material<sup>16,17</sup>,  $\chi_m$ .

$$\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (7)$$

A resposta encontrada para este parâmetro é característica importante na caracterização de materiais e suas propriedades magnéticas. A suscetibilidade magnética define as observações experimentais quando materiais diferentes são submetidos a um campo externo. Os materiais podem ser classificados como Diamagnéticos e Paramagnéticos (formas de magnetismo fracas), Ferromagnéticos, Ferrimagnéticos e Anti-ferromagnéticos (formas de magnetismo fortes).<sup>18</sup>

Visto que as propriedades magnéticas tem sua base nos elétrons presentes na eletrosfera dos átomos de determinado material, é necessário compreender que as configurações eletrônicas para os átomos são definidas

pelos números quânticos. O número quântico principal  $n$  define os níveis de energia possíveis, podendo assumir valores inteiros de  $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$ . O número quântico secundário  $l$ , representa os subníveis de energia s; p; d; e; f, dado pelo momento angular orbital do elétron para cada subnível, sendo 2, 6, 10, 14 elétrons máximos por subníveis respectivamente. O subnível pode assumir valores de  $l = 0; 1; 2; 3$ . O número quântico terciário  $m_l$  associado à orientação de cada momento angular orbital possível, pode assumir valores de  $-l$  a  $+l$ , de maneira que o subnível s terá 1 (uma, sendo igual a zero) orientação possível, o p 3, o d 5 e o f 7. O quarto número quântico  $m_s$  define o movimento intrínseco de cada elétron, o movimento de Spin, sendo orientado para cima ou para baixo, com valores de  $-\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ .

Os arranjos dos elétrons num átomo obedecem aos princípios de exclusão de Pauling, bem como a regra de Hund. Contudo, quando nos referimos à magnetismo em estruturas moleculares, óxidos ou configurações de superfície, e ou defeitos de materiais, as descrições associadas aos comportamentos dos elétrons presentes, podem ser complexas. Nestes sistemas, estados energéticos surgem da união, ou falta de união de átomos, criados da interação entre duas ou mais entidades atômicas (ou a falta de uma ou mais), conferindo a estrutura molecular modificações nas energias dos orbitais, ocasionando em distribuições eletrônicas particulares no sistema. Contudo mesmo em estruturas complexas ainda deve-se observar o princípio de exclusão de Pauli, bem como as regras de Hund na configuração eletrônica, o que permite prever com certo grau de precisão os comportamentos magnéticos dos materiais.<sup>19,20,21</sup>

### 2.1.1 Diamagnetismo

Diamagnetismo é a forma mais fraca de magnetismo apresentada por um material, mediante campo magnético externo aplicado. Os átomos que possuem todas as camadas eletrônicas preenchidas não apresentam momento de dipolo magnético líquido, dado que os momentos individuais de cada elétron cancelam-se mutuamente, bem como o momento magnético originado por uma órbita qualquer, preservando o princípio de conservação de energia. Contudo, a aplicação de um campo magnético sob estes átomos resulta em leve

distorção dos momentos de dipolo, de tal modo a se oporem ao campo aplicado. De forma análoga ao que ocorre na Lei de Lenz, que deriva do princípio da conservação de energia e retrata o efeito observado da oposição do sentido da corrente elétrica em relação à variação do sentido do fluxo. Removendo a atuação do campo externo sobre o material não há conservação de magnetização remanescente.<sup>22</sup> Isto remete a propriedade Diamagnética presente em todos os materiais (lei universal da conservação da energia), contudo na maioria deles, este efeito é mascarado pelos efeitos Paramagnéticos e Ferromagnéticos<sup>13</sup>. Outra relação importante é a não dependência deste efeito com a temperatura. Exemplos clássicos de materiais Diamagnéticos, ou seja, que a suscetibilidade magnética,  $\chi_m$ , apresenta valores negativos ( $\chi_m < 0$ ), são os gases inertes, NaCl, a maioria das moléculas orgânicas, bem como a água, cujo valor é aproximadamente  $-13 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ <sup>23</sup> (Figura 1)

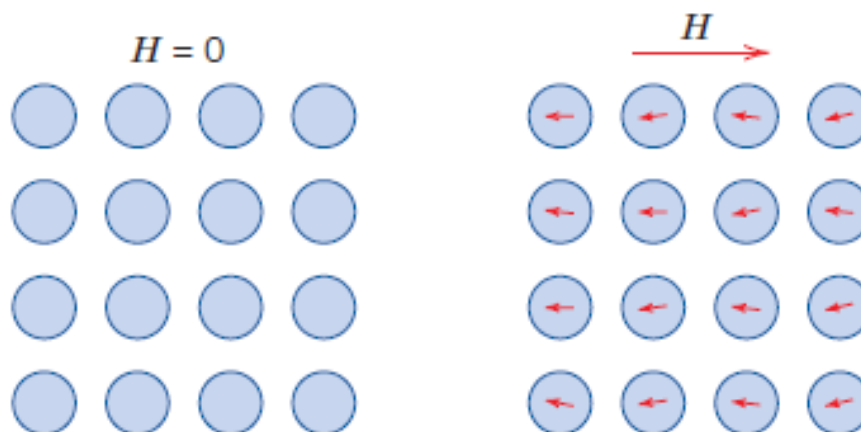


Figura 1 Momentos de dipolo magnético nulos de um material Diamagnético na ausência de um campo magnético externo  $\vec{H}$  (esquerda). Momentos de dipolo magnético de um material Diamagnético, opondo-se ao campo magnético externo  $\vec{H}$  (direita).<sup>24</sup>

### 2.1.2 Paramagnetismo

Diferentemente de um material Diamagnético, os Paramagnéticos possuem momento de dipolo líquido não nulo. Este momento de dipolo líquido é originado nos orbitais formados pelos átomos ou moléculas, e nos elétrons não pareados presentes no material. Entretanto a intensidade para manterem-se com uma orientação preferencial é quebrada pela energia térmica.<sup>22</sup> Sob

ação de um campo magnético externo verifica-se que a suscetibilidade magnética destes materiais,  $\chi_m$ , tem valores positivos  $\chi_m > 0$  e muito pequenos. O alinhamento dos momentos de dipolo magnético tendem ao alinhamento no sentido do campo aplicado, ou seja, paralelamente. Todavia permanecem sob ação de contrabalanceamento deste alinhamento, devido agitação térmica com valores na ordem de  $kT$ , sendo  $k$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura absoluta. Este comportamento é observado relacionando-se a energia potencial máxima e mínima,  $U_{\max}$  e  $U_{\min}$  do momento de dipolo magnético em relação a distorção ocasionada por um campo magnético aplicado.  $U_{\max}$ , configurado por campo antiparalelo aplicado ( $\theta = 180^\circ$ ), por conseguinte maior que  $U_{\min}$ , cuja configuração é campo aplicado paralelamente, ( $\theta = 0^\circ$ ), sendo dada por<sup>25</sup>

$$U = -\mu B \cdot \cos\theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (8)$$

Relacionando a energia potencial máxima para um elétron,  $\mu_b$ , sob ação de um campo antiparalelo,  $B$  e a energia térmica podemos verificar a energia potencial envolvida para cada caso:

$$\Delta U = 2\mu_b B = 2(9,3 \times 10^{-24} \text{ J/T}) * (1,0 \text{ T}) = 1,86 \times 10^{-23} \text{ J} = 0,00016 \text{ eV} \quad (9)$$

Já a energia potencial térmica é dada por  $kT$

$$\Delta U = kT = (1,346 \times 10^{-23} \text{ J/K}) * (300 \text{ K}) = 4,038 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,0259 \text{ eV} \quad (10)$$

Desta forma, mesmo sob ação de um campo externo relativamente forte (1,0 Tesla), comparado ao campo magnético terrestre que possui valor menor que  $10^{-4}$  T nos polos, os momentos magnéticos individuais ainda permanecem orientados aleatoriamente, devido à energia térmica intrínseca do sistema (para temperaturas não muito baixas) ser acima de 150 vezes do que a energia dos momentos de dipolo magnéticos individuais. Tal efeito de desordem pode ser minimizado por duas vias; diminuindo-se a temperatura absoluta do sistema, e ou, aumentando-se o valor do campo magnético externo aplicado.<sup>25</sup> O primeiro

cientista a estudar os efeitos da temperatura relacionada com o magnetismo foi Pierre Curie, descobrindo a relação

$$M = C \frac{B}{T_c} \quad (11)$$

sendo  $C$ , a *constante de Curie*.

Esta relação demonstra que a magnetização  $M$ , promovida pela indução magnética  $B$  (proveniente de um campo magnético externo) é diretamente proporcional à indução e inversamente proporcional em relação à temperatura de Curie ( $T_c$ ) em que o material é submetido. A tendência então é de que a orientação numa mesma direção atinja valores máximos quando o material é submetido a temperaturas próximas de  $0k$ , e para temperaturas acima de  $T_c$ , apresentem características semelhantes as encontradas no Paramagnetismo.<sup>14</sup>



Figura 2 Momentos de dipolo magnético individuais de um material Paramagnéticos na ausência de um campo magnético externo  $\vec{H}$ (esquerda). Momentos de dipolo magnético individuais de um material Paramagnético, orientandos no mesmo sentido do campo magnético externo  $\vec{H}$ (direita).<sup>24</sup>

### 2.1.3 Ferromagnetismo

Diferentemente dos efeitos relatados anteriormente, o efeito Ferromagnético resulta da interação forte entre os momentos de dipolo individuais, os Spins, favorecendo um forte alinhamento em determinadas condições, chamado de acoplamento de troca. Esta interação de troca se dá nos elétrons desemparelhados num dado nível energético de um metal, ou entre elétrons presentes em átomos vizinhos. O emparelhamento dos momentos magnéticos se dá mediante o paralelismo de spins, a fim de diminuir a energia total do sistema.<sup>14,25</sup> Este fenômeno é fortemente observado em alguns elementos de transição como Ferro, Cobalto e Níquel, no Gadolínio e

Dysprósium e em ligas destes materiais. Nestes elementos encontramos orbitais d e f, os quais possuem grande quantidade de estados eletrônicos possíveis de serem ocupados, e por sua vez governam o comportamento magnético destes materiais.<sup>26</sup> Materiais como estes são extremamente suscetíveis ao magnetismo; se aplicado um campo magnético externo observa-se uma forte magnetização líquida no material, devido ao alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos. Muitas das vezes este alinhamento pode permanecer por determinado tempo no material, sem a presença de um campo externo. Este alinhamento remanescente é devido ao acoplamento entre momentos de dipolos vizinhos, dando origem a regiões denominadas de domínios magnéticos.

Os domínios magnéticos tem área finita, limitada pelas paredes de domínio, onde ocorre a transição de orientação de momento de dipolo. Numa amostra em estado inicial (sem aplicação de campo magnético) os domínios apresentarão direções aleatórias, o que fornece uma magnetização líquida resultante nula. Contudo, quando aplicado um campo externo sob a amostra, os domínios tendem a alinharem-se a favor deste campo. O alinhamento destas regiões é diretamente proporcional ao campo, entretanto quando todos os domínios já encontram-se alinhados, o incremento do campo externo não proporciona aumento na magnetização do material. A esta magnetização máxima se dá o nome de magnetização de saturação. O efeito ferromagnético é inversamente proporcional a temperatura, uma vez que a agitação térmica compete com o alinhamento dos momentos de dipolo magnético, de modo que atingindo a temperatura crítica  $T_c$ , temperatura de Curie, o material deixa de apresentar o comportamento ferromagnético, e torna-se paramagnético.<sup>25</sup>

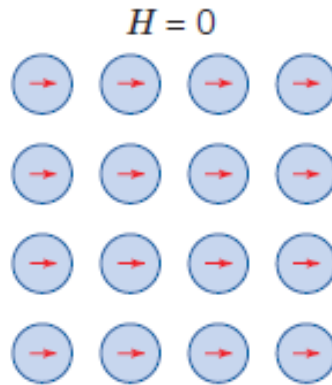


Figura 3. Momentos de dipolo magnético individuais de um material Ferromagnético na ausência de um campo magnético externo  $\vec{H}$ , fortemente alinhados devido as interações de acoplamento. <sup>24</sup>

#### 2.1.4. Curva de Magnetização ou Curva de Histerese

A magnetização de um material pode ser verificada mediante sua curva de magnetização. Para os materiais Ferromagnéticos esta aplicação é comum, revelando o comportamento relacionado a com a magnetização e desmagnetização da amostra, além de como se comporta em relação aos acoplamentos dos domínios magnéticos ao longo da indução proporcionada pelo campo externo.<sup>27</sup> O material é submetido a situação de saturação de magnetização e novamente até a situação da completa desmagnetização do material. Dentro deste ciclo é traçada uma curva da magnetização em relação ao campo magnético externo.<sup>13,16,25</sup>



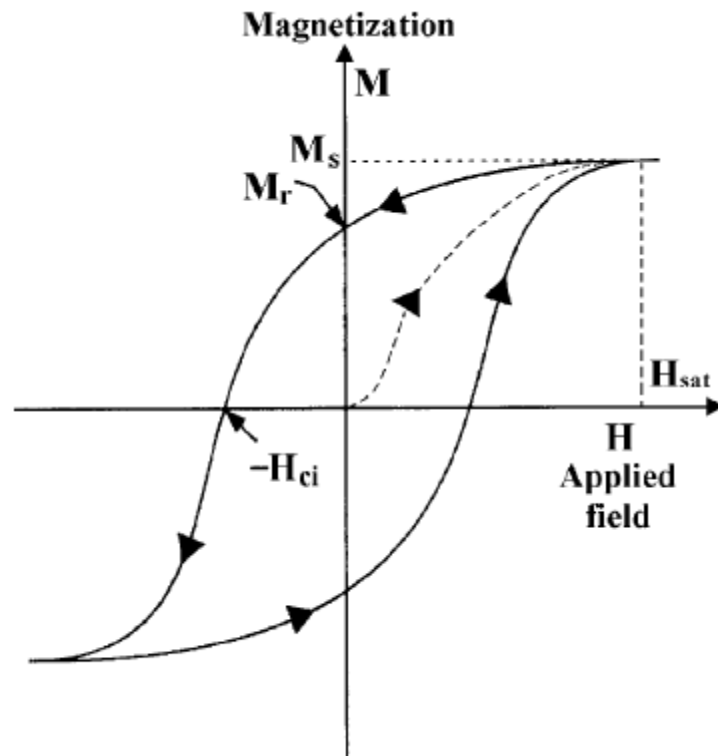


Figura 4. Curva de Histerese, M versus H para um material Ferromagnético.<sup>16</sup>

Na Figura 4 está representada a curva de histerese M vs H para um material ferromagnético. Nesta figura podem ser obtidas informações importantes do ciclo da magnetização – desmagnetização do material. Como pode ser observado, ao aplicar um campo magnético externo H sob a amostra, encontra-se um dado valor de campo H onde a Magnetização do material é máxima, neste ponto o material encontra-se com todos os domínios magnético orientados numa mesma direção em relação à H. Este valor máximo de magnetização é chamado de  $M_s$ , magnetização de saturação.

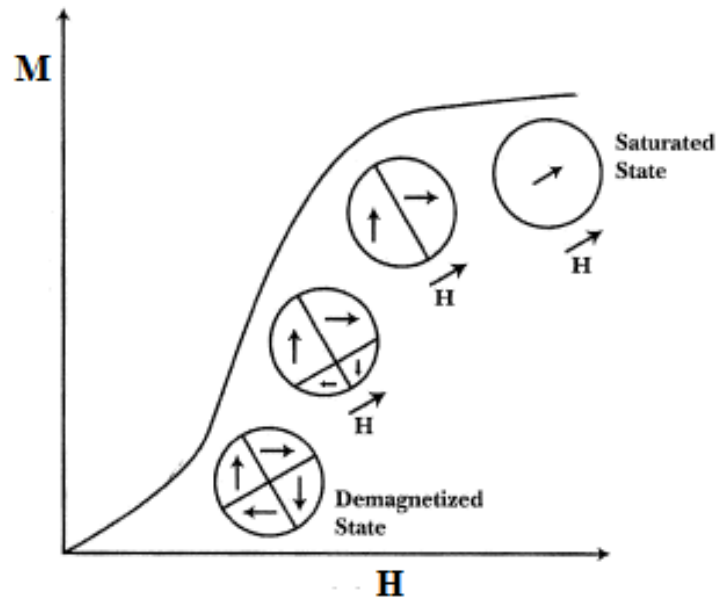


Figura 5. Etapa da magnetização de saturação da Curva de Histerese, M versus H para um material Ferromagnético.<sup>17</sup>

Posteriormente a saturação de magnetização do material, o campo H é gradualmente subtraído, até ser totalmente removido ( $H = 0$ ). Neste processo a magnetização do material se reduz, entretanto, para materiais com a presença de domínios magnéticos, é observado que esta redução não acompanha o mesmo caminho da magnetização, ou seja, o desalinhamento dos domínios magnéticos não são completos, de tal modo que em  $H=0$  ainda observa-se magnetização líquida na amostra, a qual se dá o nome de Magnetização Remanescente  $M_r$  (Figura 5). A magnetização é completamente zero quando o campo H já apresenta valores negativos (o negativo indica que o campo mudou o sentido em que é aplicado em relação ao primeiro momento), representada na Figura 4 por  $H_{ci}$ , chamada de campo coercivo intrínseco da amostra. Para que a magnetização de saturação seja novamente atingida, (no sentido contrário da primeira magnetização de saturação) é diminuído o campo além do coercivo, até que seja não haja variação no valor da magnetização líquida. Novamente o campo é subtraído até o valor onde  $H = 0$ , onde encontramos  $M_r$  (com domínios no sentido oposto a primeira Magnetização remanescente). Para desmagnetizarmos a amostra e completarmos o ciclo, é elevado o campo externo até onde verifica-se valor nulo de magnetização na amostra.<sup>16</sup>

### 2.1.5. Ferrimagnetismo

O Ferrimagnetismo ocorre com o acoplamento dos spins com orientações paralelas e antiparalelas uns aos outros, no entanto devido à um excesso em uma das orientações possíveis, uma magnetização líquida é gerada. Materiais com a estrutura de espinélio como a Magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possuem este comportamento como ilustrado na Figura 6.

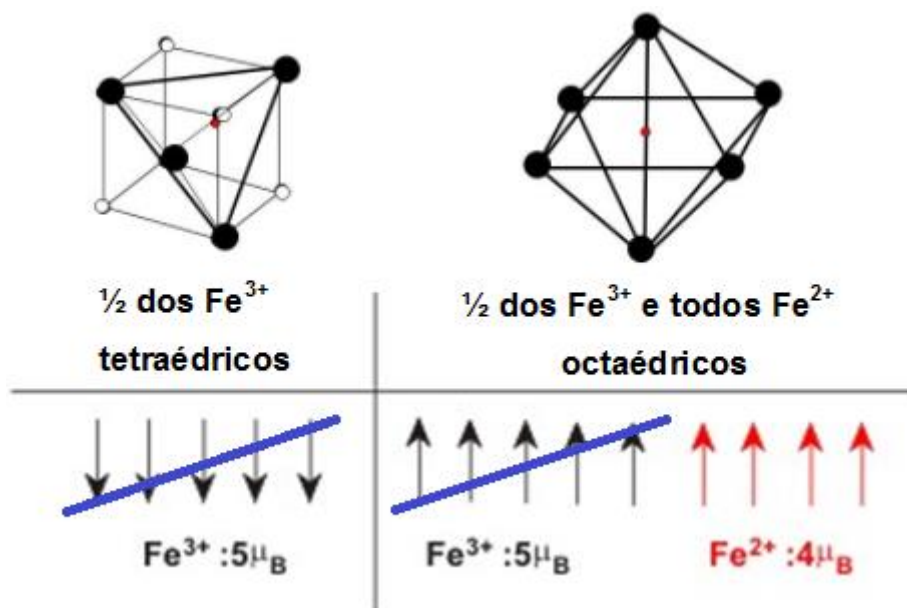


Figura 6. demonstra o cancelamento entre os momentos magnéticos provenientes dos íons férricos.

Como pode ser observado na Figura 6, embora ocorra um cancelamento parcial dos momentos magnéticos, os íons ferrosos permanecem descompensados, promovendo uma magnetização líquida diferente de zero no material. O comportamento Ferrimagnético também é afetado pela temperatura, de modo que se excedida a temperatura de Curie,  $T_c$ , o material apresenta comportamento paramagnético.

### 2.1.6. Antiferromagnetismo

Nos materiais classificados como antiferromagnéticos, como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  e muitos compostos orgânicos, é observada magnetização líquida nula, uma vez que o acoplamento das interações de troca entre os spins resulta em orientações antiparalelas. É importante observar que estes materiais quando

aquecidos acima de uma temperatura crítica, chamada de Temperatura de Néel, demonstram características de materiais paramagnéticos.

## 2.2 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um fenômeno relacionado à flutuação dos momentos magnéticos dos constituintes da amostra. Estas flutuações são promovidas principalmente pela energia térmica presente no sistema, de modo que o somatório de momentos magnéticos não esteja numa direção preferencial. Pressupondo o momento magnético das nanopartículas como uma composição de soma de momentos magnéticos individuais dos constituintes, e estes distribuídos num volume, é verificada a existência de uma relação para a flutuação do momento magnético total com a temperatura do sistema e do volume do sistema em si. A flutuação para o momento magnético resultante é visto como dois prováveis arranjos equivalentes, Spin UP e Spin DOWN (-1/2; +1/2), sendo que para sairmos de um estado UP para um DOWN ou vice versa, é necessário gasto energético, e como sabe-se o sistema tem a tendência de minimizar a energia livre. Assim temos que a energia de ativação  $E_a$ , para a flutuação espontânea do momento de Spin UP para o DOWN é o mínimo de energia a ser fornecida. A  $E_a$  é produto do volume (população de momentos magnéticos individuais) e relações de anisotropia do sistema. Em termos matemáticos temos que

$$E_a = KV, \quad (12)$$

Sendo  $V$  o volume da nanopartícula, e  $K$  a constante de anisotropia, a qual é relativa ao formato da célula unitária (magnetocristalinidade), a efeitos de superfície (magnetoelásticas (vizinhanças)) e de interações de troca para diminuição de energia estática (magnetoestáticas). A anisotropia do sistema compete fortemente com a temperatura entregue ao mesmo, de tal forma que se  $KV \gg KT$ , onde  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura, a  $E_a$  é grande, não favorecendo a flutuação espontânea, de contra partida, se  $KV \ll KT$  o sistema poderá passar de um estado de Spin UP para Spin DOWN (ou o inverso) espontaneamente. Estabelecidos pelos princípios da

minimização de energia, o sistema configura-se em função de  $E_a$ , na direção do estado de equilíbrio, ou seja, de menor energia livre. Nanopartículas que possuem volume acima de um dado volume crítico (maior número de spins contribuintes) em relação a uma nanopartícula de mesma natureza, entretanto com volume abaixo do crítico (menor número de spins contribuintes), tenderão a maiores influencias anisotrópicas.

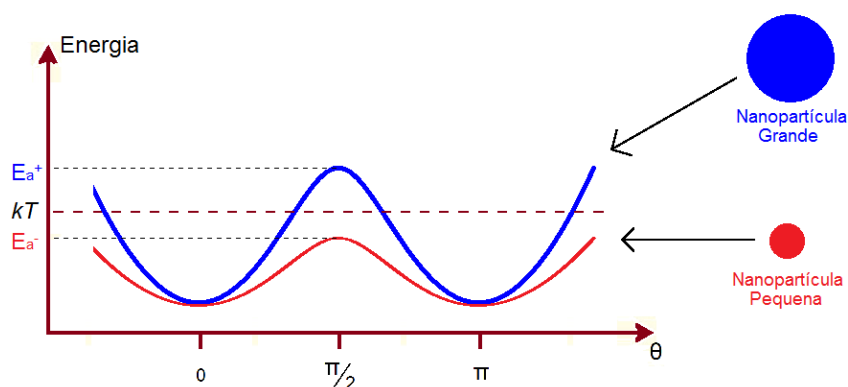


Figura 7. Diagrama mostrando a dependência da flutuação da orientação preferencial do momento magnético e a energia de barreira  $E_a$ . Curva Azul para um sistema com domínio estabelecido, curva vermelha para um sistema superparamagnético.

A anisotropia causada pelas forças de interação do tipo dipolo-dipolo podem levar o sistema a formar domínios, orientando uma população de momentos magnéticos individuais coerentemente numa mesma direção. As criações destes domínios minimizam o esforço para que as linhas de campo provenientes dos momentos magnéticos se fechem, podendo na vizinhança existir outras configurações de domínio, facilitando o encontro dos campos no interior do próprio sistema (podemos pensar como na configuração de Linus Pauling para os Spins, Spin UP + Spin Down num mesmo orbital do tipo s, teríamos a menor energia livre), aumentando  $E_a$ , diminuindo a energia livre num estado de equilíbrio. Já as nanopartículas com volume abaixo do volume crítico, tendem a maiores anisotropias, como por exemplo, interações de trocas não favorecidas, dado o menor número de momentos magnéticos individuais, de maneira que podem estabelecer monodomínios para diminuir a energia livre. Entretanto o estado de equilíbrio (orientação UP ou DOWN) do momento magnético total é maior do que o estado de não equilíbrio do momento

magnético total (sem orientação preferencial UP ou DOWN), de forma que as flutuações de orientação do momento magnético ocorrem dentro de uma dada frequência relacionada com a agitação térmica do sistema ( $kT$ ), dando origem ao Superparamagnetismo.

A diminuição na temperatura afeta a frequência com a qual o sistema oscila, em outras palavras, influencia diretamente no tempo de relaxação do momento magnético, o qual é semelhante a Lei de Arrhenius dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (13)$$

ou ainda em termos da frequência

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (14)$$

de tal modo que  $\tau$  é o tempo de relaxação do momento magnético da nanopartícula, e  $\tau_0$  o período com que acontecem as flutuações de orientação do momento magnético, ou seja a frequência de oscilações. Desta forma é possível encontrar o tempo de relaxação característico, relacionado ao limite da nanopartícula sob o regime Superparamagnético, bem como o limite de tempo da técnica, dado por  $t$  e por sua vez no regime superparamagnético sendo  $t = \tau_0$ , ou ainda abaixo deste limite, quando a nanopartícula encontra-se com orientação preferencial numa dada direção (comumente a de fácil orientação, governada por um agente de campo magnético aplicado (campo externo)).<sup>28</sup>

O momento magnético de saturação da amostra pode então ser descrito como

$$M(t) = M_0 \exp^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)} \quad (15)$$

sendo  $M(t)$  o momento magnético de saturação e  $M_0$  o momento magnético inicial,  $t$  é o tempo decorrente da medida de  $M(t)$  como mencionado no parágrafo anterior.

## 2.3 Nanopartículas de magnetita, maghemita e hematita

Dentre as diversas Ferritas encontradas, algumas são óxidos anidros, como a Magnetita ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Maghemita ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e Hematita ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>29</sup>

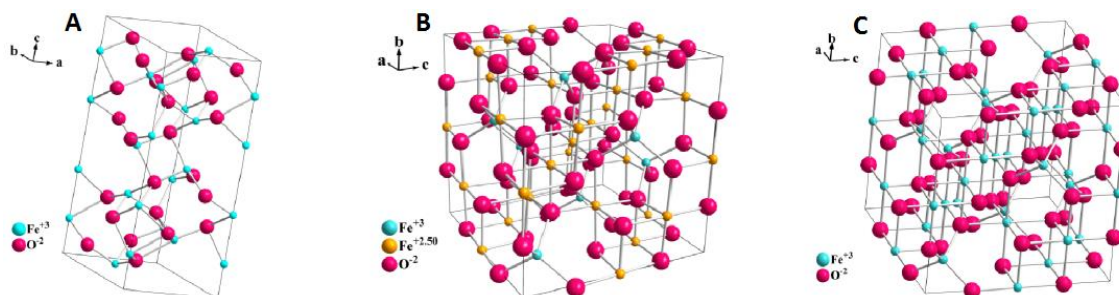


Figura 8. Estrutura cristalina da hematita (A), magnetita (B), e maghemita (C). As bolas em vermelhos representam os íons de  $\text{O}^{2-}$ , as amarelas representam os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  e as azuis os íons  $\text{Fe}^{+3}$ .

A hematita é a fase cristalina com maior estabilidade química, sendo o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza, é de fácil obtenção e baixo custo. É considerado um semicondutor do tipo n com bandgap de 2,3 eV. Como visto na Figura 8a, a estrutura cristalina consiste em camadas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{+3}$  e o restante forma um arranjo regular, com anéis hexagonais e octaedros. Este tipo de óxido possui fraca resposta magnética, normalmente classificado como um material antiferromagnético.

A estrutura cristalina da magnetita e da maghemita podem ser ditas como planos compactados de ânions  $\text{O}^{2-}$  e cátions  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  com sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos. Em ambas as estruturas, os íons de oxigênio estão em um arranjo estrutural cúbico. A magnetita tem uma particularidade dentre os óxidos de ferro por possuir cátions de  $\text{Fe}^{+2}$  como de  $\text{Fe}^{+3}$ . Estes cátions distribuem-se entre os ânions de  $\text{O}^{2-}$  em sítios octaédricos e tetraédricos. Os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  estão aleatoriamente distribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos, já os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  nos octaédricos apenas, podendo ser representada como  $(\text{Fe}^{+3})_8[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}]_{16}\text{O}_{32}$  onde os parênteses e colchetes referem-se a coordenação tetraédrica e octaédrica respectivamente. A magnetita possui baixa resistividade, com bandgap de 0,1 eV, podendo ser considerado um semicondutor do tipo n ou p. A magnetita pode sofrer processos oxidativos com facilidade, de modo que alguns sítios anteriormente

ocupados por cátions de ferro divalente fiquem vacantes. Este processo determina o surgimento de um novo óxido chamado de maghemita. A maghemita possui estrutura cristalina similar a da magnetita, entretanto só possui cátions trivalentes. Dois terços dos sítios octaédricos e tetraédricos são ocupados por íons  $\text{Fe}^{+3}$  dispostos regularmente com dois sítios preenchidos e uma vacância. A maghemita é classificada como um semicondutor do tipo n, possuindo band gap de 2,0 eV. Tanto na magnetita como a maghemita os spins dos elétrons dos íons de  $\text{Fe}^{+3}$  em sítios octaédricos estão alinhados antiparalelamente com os sítios tetraédricos, de modo que nenhuma magnetização líquida é observada a partir destes constituintes. Os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  tendem a alinhar seus spins paralelamente aos próximos sítios octaédricos com  $\text{Fe}^{+3}$  proporcionando uma magnetização. Os spins antiparalelos que não se cancelam completamente promovem o comportamento Ferrimagnético à estes dois óxidos.<sup>30</sup>

#### **2.4. Nanopartículas Metálicas e Ressonância de Plasmon de Superfície**

Ao longo das últimas duas décadas tem havido um crescente número de pesquisas relacionadas à nanopartículas metálicas. Este crescente interesse é devido às propriedades ópticas, elétricas e catalíticas únicas encontradas nestes materiais. Os trabalhos publicados na literatura têm focado não só em investigar nanopartículas de ordem menor que dezenas de nanômetros, mas também em investigar aglomerados destas nanoestruturas, da ordem de centenas de nanômetros. Nestes trabalhos são investigadas novas propriedades, novas aplicações; assim como no aprimoramento do conhecimento de propriedades já conhecidas, com intuito de lapidar as referencias a respeito das observações, tornando as explicações dos fenômenos, e rotas de processos produtivos mais simples e baratos.

O interesse científico em fenômenos de interação da radiação eletromagnética com metais possuem registros antigos, primeiramente utilizados em obras de arte, como a taça de Lycurgus do século 4 d.C., onde encontram-se nanopartículas de ouro, o que confere a peculiaridade de apresentar diferentes cores. Quando a taça é irradiada com luz do interior, a mesma transmite a luz para o exterior com tonalidade avermelhada. Entretanto,



se iluminada por fora, reflete a luz com tonalidade esverdeada<sup>35</sup>. Outro exemplo de emprego de nanopartículas metálicas com finalidade artística pode ser conferido nos vitrais da Catedral Francesa de Notredame. No entanto, embora já fossem observadas as variações de cores com o emprego de diminutas partículas metálicas, foi o trabalho do Físico e Químico Inglês Michael Faraday em 1857 que esclareceu o fenômeno da mudança na coloração. Faraday estudou soluções coloidais de partículas metálicas em diferentes concentrações, e a interação da radiação eletromagnética na frequência do visível com estas soluções<sup>36</sup>. A partir de então a redução de tamanho de partículas metálicas e suas propriedades tem recebido grande atenção, sendo desenvolvidas novas técnicas para a obtenção de produtos nanoparticulados,<sup>37-39</sup> o que espelha a importância e admiração nos fenômenos desta interação.

#### **2.4.1. Aspectos Teóricos sobre LSPR - Teoria de Mie**

O fenômeno LSPR é resultante da interação da luz com as nanoestruturas metálicas, sendo o responsável pelas propriedades ópticas. Para que pudesse ser compreendido, foi necessário que houvessem avanços científicos na compreensão da composição e comportamento da luz. Em 1820, quando o físico e químico dinamarquês Hans Christian Orsted através de observações experimentais da deflexão de uma bússola nas proximidades de um fio condutor permeado por uma corrente elétrica, deu um passo importante para a unificação da eletricidade e do magnetismo (até então os fenômenos elétricos e magnéticos eram estudados separadamente).<sup>40</sup> Posteriormente, em 1865 o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell desenvolveu a teoria do eletromagnetismo, que corroborava os fenômenos observados de interação entre a eletricidade e o magnetismo.<sup>41</sup> As equações propostas por Maxwell possibilitaram explicar com clareza diversos fenômenos, permitindo enquadrar a luz como sendo uma onda eletromagnética; caracterizada por oscilações no tempo de campos elétricos e magnéticos, perpendiculares entre si. O trabalho de Maxwell constitui a base do eletromagnetismo clássico, sendo referenciada em inúmeras aplicações práticas, uma delas o desenvolvimento das telecomunicações. Em 1888, Hertz demonstrou que cargas em oscilações

irradiavam ondas eletromagnéticas e que estas poderiam ser coletadas por antenas a distâncias afastadas do local onde eram geradas, o que provou a onda eletromagnética apresentada na teoria de Maxwell.<sup>42,43</sup> Em 1857, paralelamente ao trabalho de Maxwell para o eletromagnetismo, o físico e químico inglês Michael Faraday, trabalhava na interação da luz com soluções coloidais, e através de dados empíricos, descreveu a dependência das colorações dos colóides com a concentração e tamanho das partículas presentes na solução.

Embora o estudo de Michael Faraday pareça ser o maior precedente das explicações relacionadas aos fenômenos plasmônicos de nanopartículas, e talvez o seja, foi juntamente com o estudo das equações do eletromagnetismo aplicadas nas propagações das ondas eletromagnéticas a grandes distâncias, como por exemplo, o estudos das ondas de rádio e sua transmissão, que elevou o interesse na compreensão da interação dos campos eletromagnéticos com a matéria, a fim de explicar os fenômenos de transmissão, reflexão, espalhamento e absorção. Um dos grandes trabalhos nesta área foi o desenvolvido por Jonathan Adolph Wilhelm Zenneck intitulado de *Electromagnetic Oscillations and Wireless Telegraphy*.<sup>44</sup> No desenvolvimento deste trabalho, as equações de Maxwell foram aplicadas para descrever as propagações das ondas de rádio na interface de uma superfície condutora com uma dielétrica (ex. terra - ar, mar – ar, etc). As observações de Faraday, somada à formulação da Teoria Eletromagnética de Maxwell e estudos de Zenneck das propagações de ondas eletromagnéticas entre superfícies condutoras e dielétricas, inspirou Gustav Adolf Feodor Wilhelm Ludwig Mie, um físico alemão, a resolver as equações da teoria de Maxwell para elucidar a interação de ondas eletromagnéticas com pequenas esferas condutoras permeadas num meio dielétrico. A esta abordagem do eletromagnetismo, um caso específico, mas presente em diversos fenômenos, se deu o nome de Teoria de Mie.

Em 1908 Mie apresentou uma resolução satisfatória para as equações de Maxwell, através de um extenso trabalho matemático realizado a mão, onde considerou uma onda eletromagnética interagindo com uma esfera condutora.<sup>45-49</sup> Para isto, Mie condicionou o sistema mediante as seguintes condições de contorno: uma onda eletromagnética polarizada num dado plano

incidindo sobre uma esfera homogênea circundada por um meio dielétrico real, com equivalente índice de refração real. Considerando a esfera condutora, deve ser avaliado o fenômeno de absorção da onda eletromagnética, já que a função dielétrica de um condutor é complexa (possui uma componente imaginária), e por sua vez tem índice de refração complexo, o qual é função da frequência da onda eletromagnética incidente. As soluções das equações para as seções de choque ( $\sigma_{ext}$  e  $\sigma_{esp}$ ) de extinção (absorção + espalhamento) das nanopartículas levam a séries de múltiplos dipolos induzidos, sendo que o indexador L denota o comportamento do campo da onda sobre a partícula, sendo L=1 para dipolar, L=2 quadripolar. As soluções para  $\sigma_{ext}$  e  $\sigma_{esp}$  estão resumidas através das Equações 16 e 17.<sup>45,46,48,50,51</sup>

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} + \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L), \quad (16)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{|k|^2} + \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2), \quad (17)$$

Sendo:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{esp} \quad (18)$$

Os valores de  $a_L$  e  $b_L$  são descritos através das Equações 19 e 20.

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta_L(x) - \psi_L(mx)\eta_L(x)}, \quad (19)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta_L(x) - m\psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (20)$$

Onde:

$m = n/n_m$ , sendo  $n$  o índice de refração complexo e  $n_m$  o índice de refração real do meio que circunda a nanopartícula;  $k$  é o vetor da onda eletromagnética incidente;  $x = |k|r$  onde  $r$  é o raio da partícula.  $\psi_L$  e  $\eta_L$  são funções cilíndricas de Ricatti-Bessel.

Considerando apenas as nanopartículas que possuem  $2r \ll \lambda$  ou aproximadamente  $2r < \lambda_{\text{máx}}/10$ , a interação da onda eletromagnética com a nanopartícula cria campos do tipo dipolo induzido, e assim, somente os primeiros termos das séries expandidas são necessários. Utilizando esta aproximação, conhecida como aproximação quase estática, uma vez que o campo elétrico da onda eletromagnética incidente é considerado como sendo estático sobre a nanopartícula num determinado período, Mie obteve a expressão descrita na Equação 21.<sup>52,53</sup>

$$\sigma_{\text{ext}} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \cdot \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (21)$$

onde  $V$  é o volume da partícula,  $\omega$  é a frequência angular da luz extinta,  $c$  é a velocidade da luz, e  $\epsilon_m$  e  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  são as funções dielétricas do meio e do material, respectivamente. A condição de ressonância é atingida quando  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$  e somente se  $\epsilon_2$  for fracamente dependente de  $\omega$ .

A incidência de um campo elétrico homogêneo sobre a partícula metálica, resulta no deslocamento dos elétrons desta partícula no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas promove a indução de um dipolo elétrico na partícula. O dipolo induzido promove o aparecimento de um campo elétrico restaurador na partícula, o qual tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora, e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica.<sup>54</sup> A Figura 9 ilustra o dipolo elétrico induzido e a força restauradora criada devido a separação de cargas na partícula.

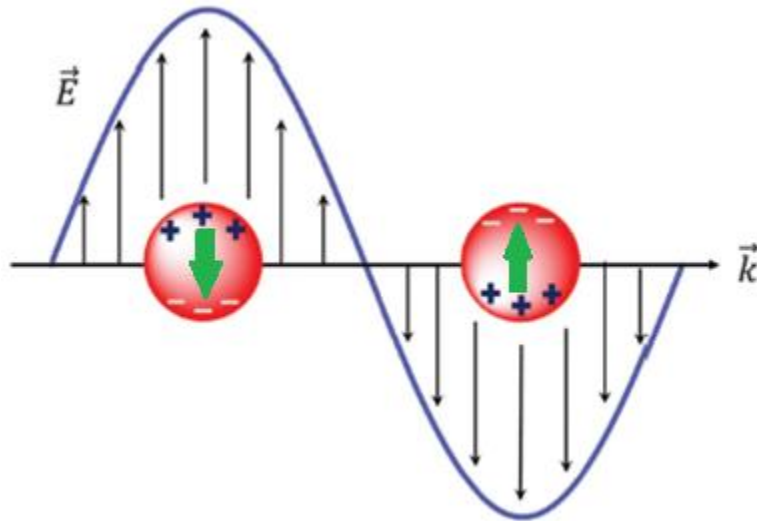


Figura 9. Origem de um dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora (seta verde) devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas.<sup>50</sup>

Considerando apenas a indução de dipolos elétricos nas nanopartículas, e que estes dipolos não interajam com possíveis dipolos elétricos de nanopartículas vizinhas, para a aproximação quase estática ( $2r < \lambda_{\text{máx}}/10$ ), a teoria agregada de parâmetros intrínsecos às nanopartículas, como ajustes na função dielétrica da nanopartícula, parâmetros de correção geométrica,<sup>52</sup> revelou-se uma boa resposta de modelamento frente aos dados obtidos teórica e experimentalmente; como observado por Michael Faraday em seu trabalho com coloides de ouro, que trata de um caso clássico da observação da interação da luz com coloides contendo diferentes concentrações de partículas metálicas. No entanto, a teoria de Mie não confirma os dados experimentais obtidos para os espectros de extinção em sua totalidade. A teoria é bem sucedida para partículas isoladas umas das outras e para partículas com poucas dezenas de nanômetros,<sup>46,48</sup> uma vez que estabelece condições de contorno relacionadas com o tamanho da nanopartícula e da onda eletromagnética incidente.<sup>45,48,49</sup> Quando a nanopartícula não se enquadra dentro das condições estabelecidas pela teoria de Mie, como aquelas relacionadas com o tamanho, são relevantes outros fatores, os quais levam as explicações das diferenças nos espectros de extinção, em que há uma dependência do espectro com o tamanho da nanopartícula.

Quanto maiores as nanopartículas, a aproximação de Mie fornece dados que não corroboram com os verificados experimentalmente, uma vez que o campo elétrico da onda incidente gera induções eletromagnéticas não uniformes sobre a partícula. Estas induções não homogêneas ocasionam modos de excitação e relaxação diferentes para os elétrons contidos na partícula.<sup>48,52,55</sup> O aumento da dimensão gera deslocamentos da frequência de excitação plasmônica para energias menores (*red-shifts*). Estes deslocamentos ocorrem devido a maior densidade de cargas nas nanopartículas, proporcionando ao sistema uma maior inércia oscilatória, modificando a frequência natural de oscilação para menores energias. O alargamento da banda de absorção plasmônica, ocorre uma vez que a densidade eletrônica não oscila em fase (homogeneamente), ocasionando que diferentes densidades eletrônicas sejam excitadas por diferentes frequências.<sup>48,52,55</sup> Para o aumento das dimensões das nanopartículas, a função dielétrica da nanopartícula terá um comportamento relacionado com a função dielétrica do material como *bulk* (volume metálico). Ao aglomerarem-se para formação de *cluster* (aglomerados), ou nanopartículas com algumas dezenas ou mais de nanômetros, os orbitais eletrônicos dos átomos formadores das estruturas sobrepõem-se, formando bandas de energia, como na formação de orbitais moleculares. Em materiais condutores como os metais, as bandas de energia se estruturam de tal forma que a banda de valência (BV) é totalmente preenchida e permeia a banda de condução (BC). A BC é semi preenchida, ou seja, os elétrons não preenchem todos os níveis possíveis no interior da banda. Nessa situação, a função dielétrica da NP-M é dada pelo modelo de Drude-Lorentz conforme descrito na Equação 22.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{inter}}(\omega) + \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) \quad (22)$$

A contribuição da função dielétrica referente aos elétrons que absorvem energia para transições entre as bandas de energias, ou seja, transições interbandas ( $\varepsilon_{\text{inter}}$ ), são proporcionadas pela absorção de energia de elétrons que realizam saltos quânticos, de estados ocupados para estados vazios entre as bandas de energia separadas por um nível energético (*gap*). Para a maioria dos metais, estes saltos quânticos ocorrem com energia na região do ultravioleta. Estas transições interbandas não contribuem para o fenômeno da

ressonância plasmônica, já que os elétrons participantes encontram-se em níveis energéticos internos. A função dielétrica relacionada com as transições intrabanda ( $\epsilon_{\text{intra}}$ ), estão associadas com os elétrons em bandas semi preenchidas, que transitam na região da energia de Fermi para o sistema, migrando de sítios preenchidos para sítios vazios. Estas transições também são verificadas entre bandas totalmente preenchidas que sobrepõem-se em bandas semipreenchidas, oportunizando que elétrons especulem a transição eletrônica entre os estados vazios permitidos originado da sobreposição das bandas.

Os fenômenos envolvidos para as transições intrabanda dos elétrons se dão através da absorção de energia, entretanto as energias envolvidas são menores se comparadas as transições interbandas. As energias relacionadas as transições intrabanda para metais são da ordem de poucos eV, devido a pouca energia necessária para os elétrons movimentarem-se. A utilização desta formulação para a função dielétrica da NP-M é a primeira consideração a ser feita para contribuições relativas ao efeito de tamanho da NP e excitação plasmônica, de modo que a função dielétrica para os elétrons livres (elétrons que não possuem sítios preferenciais) é dada pela Equação 23.<sup>56</sup>

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (23)$$

onde  $\omega_p$ , dado pela equação  $\omega_p = \sqrt{\frac{\pi N e^2}{m}}$ , representa a frequência de oscilação de plasma para os elétrons livres, e  $\gamma$  é um parâmetro associado à relaxação do sistema, sendo dado por:

$$\gamma(r) = \gamma_0 + A \frac{V_F}{r} \quad (24)$$

onde  $\gamma_0$  trata-se das contribuições de relaxamento para a frequência de vibração dos elétrons, dada as colisões elétrons - elétrons, elétrons – fônons, elétrons – limite físico superficial, para as contribuições de *bulk*. A outra parcela da equação, definida no trabalho de Pinchuk *et al.*,<sup>57</sup> recondiciona o fator de relaxamento (*damping*) relacionando parâmetros importantes para sistemas

menores que o livre caminho médio. O termo  $V_F/r$  relaciona a velocidade de Fermi dos elétrons ( $V_F$ ) com o raio ( $r$ ) da nanopartícula. O parâmetro  $A$  consiste em duas contribuições aditivas,<sup>58</sup> dadas por  $A = A_{\text{tamanho}} + A_{\text{interface}}$ . Este parâmetro agrega fatores de amortecimento dependentes do tamanho (*damping size*) e do meio em que a NP-M está hospedada. No trabalho de Persson<sup>59</sup> o parâmetro  $A_{\text{interface}}$  é dado como *chemical interface damping* (CID), se referindo a estados energéticos vazios das moléculas que circundam as nanopartículas. A banda formada por estes níveis energéticos se acopla com os estados da banda de condução da nanopartícula condutora (metálica), formando novos estados possíveis de relaxamento para o sistema nanopartícula meio circundante. Estes mecanismos de relaxamento são considerações de bastante relevância nas explicações relacionadas com os espectros de extinção de nanopartículas. Nas nanopartículas com tamanho menores que dezenas de nanômetros são evidenciados os deslocamentos da banda de absorção plasmônica para energia maiores (*blue-shifts*).

#### **2.4.2. Aspectos Teóricos sobre LSPR - Teoria de Maxwell – Garnett**

James Clerk Maxwell e William Garnett desenvolveram em 1904 uma teoria satisfatória para explicar sistemas que não se enquadram dentro dos parâmetros de diluição das nanopartículas na matriz, como as adotadas na Teoria de Mie (condições de sítio individualizado excitado - nanopartícula isolada), ou seja, sistemas em que há interação entre os campos eletromagnéticos plasmônicos de nanopartículas vizinhas. Em sistemas com a distância entre as partículas da ordem de  $d < 5R$ , sendo  $R$  o raio das nanopartículas e  $d$  a distância centro a centro das nanopartículas vizinhas, são observados efeitos de alargamento e deslocamento da banda de ressonância plasmônica para menores energias (*red-shift*) nos espectros de extinção.<sup>60,61</sup> Ainda, pode-se observar o aparecimento de ombros (mais de um pico de absorção característico) em casos relacionados com o agregamento de nanopartículas formando geometrias de bastonetes, elipsoides, entre outros.

A teoria de Maxwell Garnett trata-se de uma teoria de meio efetivo<sup>62-64</sup> entre outras existentes. Nesta teoria, utiliza-se uma média estatística do volume dos agregados constituintes com determinado volume geométrico arbitrário, sendo



estendido para todo o sistema como um fator de ajuste (fator de preenchimento,  $f$ ), dado pela seguinte expressão:

$$f = \frac{V_{cluster}}{V_{geom\ cluster}} \quad (25)$$

Se considerarmos o volume dos agregados como esféricos, podemos reescrever a expressão anterior da seguinte forma:

$$f = \frac{NR^3}{r^3} \quad (26)$$

onde  $r$  é o raio do volume esférico da nanopartícula e  $R$  é o raio da partícula-agregado (nanopartículas agregadas) nos casos em que também possuem forma geométrica esférica.

Assumindo que a teoria de Lorentz sobre o campo elétrico agindo sobre um único átomo (carga isolada) possa ser estendida para o sistema partícula-agregado como um todo, permitindo calcular a polarização para as propriedades dielétricas,<sup>48,62,65</sup> podemos encontrar o campo elétrico efetivo localizado numa dada partícula-agregado conforme a Equação 27.

$$E_{local} = E_{\lambda} + E_{pa} + E_d + E_{prox} \quad (27)$$

onde  $E_{\lambda}$  é o campo proveniente da onda eletromagnética incidente,  $E_{pa}$  é o campo dado pelas cargas externas à superfície da partícula-agregado,  $E_d$  é o campo com origem na formação do dipolo na superfície externa e  $E_{prox}$  é associado com as polarizações no interior da partícula-agregado. A Equação 27 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_{local} = E_{Maxwell} + E_d + E_{prox} \quad (28)$$

onde  $E_{Maxwell}$  é o somatório do campo da onda incidente e do campo gerado pela polarização das cargas na superfície externa do sistema

representado na Figura 10. O meio onde se encontra o sistema partícula-agregado é considerado um meio real não absorvedor  $\epsilon_m$ .

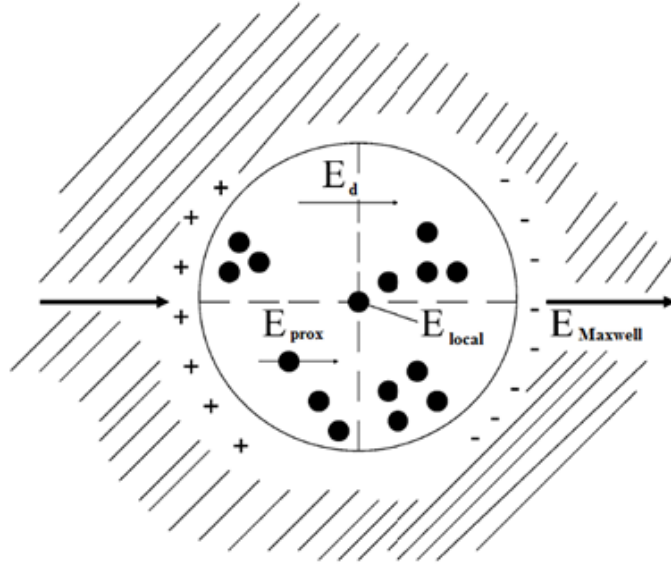


Figura 10. Representação do campo elétrico presente em um sistema nanopartícula-agregado.

Quando o fator de preenchimento  $f$  está abaixo de  $10^{-3}$ , é possível considerar que sistemas partículas-agregado vizinhos não interfiram uns com os outros.<sup>48</sup> Sob estas parametrizações  $E_{prox} = 0$ , uma vez que no sistema esférico proposto por Lorentz, interações destrutivas entre os campos no interior do sistema cancelam-se mutuamente no centro, sendo levado em conta para o campo local somente  $E_d$  e  $E_{Maxwell}$  (o valor médio para o campo elétrico de Maxwell está representado simplesmente por  $E$ ), que estão decritos abaixo:

$$E_d = \int_0^\pi \left( \frac{P \cos \theta}{R^2} \right) \cos \theta (2R^2 \sin \theta) d\theta = \frac{4\pi}{3} P, \quad (29)$$

$$E_{Local} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (30)$$

A relação entre a polarização  $P$  e o campo elétrico  $E$  nos fornece a suscetibilidade com que a partícula-agregado se polariza na presença de um campo elétrico externo (Equação 30), de modo análogo como ocorre com a suscetibilidade magnética  $\chi_m$  explicada anteriormente nos capítulos referentes a magnetização. A polarização, assim como o momento de dipolo elétrico na

partícula-agregado podem ser obtidos através do  $E_{Local}$ . O momento de dipolo elétrico ( $\mu$ ) e a polarização ( $P$ ) são dados nas Equações 31 e 32 respectivamente.

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (31)$$

$$\mu = \alpha E_{Local} \quad (32)$$

$$P = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i N_i \alpha_i E_{Local}(i) \quad (33)$$

sendo  $N_i$  a densidade, e  $\alpha_i$  a polarizabilidade por unidade de (i) partícula-agregado. Substituindo a Equação 30 na 33, teremos:

$$P = \sum_i N_i \alpha E_{Local} = \sum_i N_i \alpha_i \left( E + \frac{4\pi}{3} P \right) \quad (34)$$

A polarizabilidade para uma esfera com raio  $R$  e permissividade elétrica  $\epsilon$  num meio real com permissividade  $\epsilon_m$  é calculada mediante a relação de Clausius Massotti,<sup>48</sup> dada por:

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} R^3 \quad (35)$$

Pode-se considerar que a permissividade elétrica do sistema partícula-agregado seja homogênea como um todo em sistemas que as parametrizações para regime quase estático sejam viáveis dentro da teoria de meio efetivo, de modo que possa ser substituída por uma função dielétrica efetiva ( $\epsilon_{efe}$ ), descrita como  $\epsilon_{efe} = \epsilon_{efe} + i\epsilon_{efe}$ . A função dielétrica complexa permite que mesmo para um meio não homogêneo, a resposta a um campo elétrico externo seja obtida como uma média estatística linear para todo o volume.<sup>52,64</sup> A relação entre a polarizabilidade com a função dielétrica efetiva da partícula-agregado, é dada pela Equação 36:

$$\alpha_{efe} = \frac{\epsilon_{efe} - \epsilon_m}{\epsilon_{efe} + 2\epsilon_m} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} R^3 \quad (36)$$

Substituindo a densidade volumétrica pelo fator de preenchimento do sistema, temos a relação de Maxwell-Garnett:

$$\frac{\varepsilon_e f e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e f e + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (37)$$

## 2.5. Materiais híbridos nanopartículas magnéticas/metálicas (qual as vantagens em combinar os dois materiais)

Materiais híbridos são obtidas da combinação de dois ou mais materiais de características orgânicas e inorgânicas, resultando no surgimento de novas propriedades físico-químicas possibilitando novas aplicações tecnológicas. Duas das principais áreas da química, orgânica e inorgânica, anteriormente vistas como separadas, agora caminham integradas nessa inovadora classe de materiais. O emprego de diferentes materiais na formação de um material híbrido é uma técnica bastante antiga, como exemplo pode ser referenciado um tipo de tinta proveniente do século 16, chamada de Maya Blue, que utilizava minerais de argila misturados com um pigmento orgânico azul chamado de índigo, esta tinta apresentava alta estabilidade, não verificada quando se utilizava apenas o pigmento orgânico.<sup>66</sup> Como no exemplo desta tinta, materiais híbridos normalmente apresentam propriedades que não são encontradas nos seus constituintes originais isoladamente. A preparação destes materiais pode ocorrer através de incorporação física, através de ligações químicas, ou ainda uma união destes dois métodos.<sup>67</sup> Um exemplo interessante de material híbrido é obtido da combinação de diferentes óxidos de ferro com ouro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Au}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) proporcionando combinações entre suas propriedades magnéticas e ópticas, com potencial aplicação em biomedicina e catálise.<sup>68</sup>

## 2.6. Decomposição de Hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) através de nanopartículas metálicas

A catálise é um aspecto importante em processos sustentáveis. Com o surgimento da nanotecnologia, várias nanopartículas tem se mostrado ótimos catalisadores para uma grande variedade de reações químicas. Entre todos os

materiais nanoestruturados aplicados a catalise, as nanopartículas de ouro estão entre os mais estudados. É interessante observar que a maioria dos sistemas catalíticos baseados em ouro envolvem nanopartículas de ouro suportado em óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Devido a interação eletrônica entre as nanopartículas de ouro e o suporte, estes materiais híbridos muitas vezes apresentam propriedades catalíticas diferentes das propriedades observadas pelas nanopartículas de ouro puras.

Dentre os processos que podem ser catalisados e que tem despertado grande interesse da comunidade científica, podemos destacar os processos de produção de hidrogênio. Por ser uma fonte de energia renovável, não poluente e inesgotável, o hidrogênio pode ser considerado o combustível do futuro. Ao contrário da energia eólica, da energia das marés e da energia gerada pelas células solares, que necessitam de um sistema auxiliar de baterias para armazenar a energia caso essa não seja consumida imediatamente, a energia contida no hidrogênio pode ser diretamente estocada. Além disso, a combustão de hidrogênio gera somente água como subproduto. Para ampla utilização de  $\text{H}_2$  como fonte de energia, alguns desafios ainda precisam ser vencidos, tais como os obstáculos econômicos e de engenharia existentes para armazenar hidrogênio de forma segura e eficiente.

Dentro deste contexto, torna-se necessária a busca por processos de produção de hidrogênio onde um precursor mais estável possa ser estocado e posteriormente, sob demanda, ser eficientemente convertido em hidrogênio através de reações rápidas e seguras. Entre estes processos, podemos citar a fotogeração de gás hidrogênio a partir da decomposição da molécula de água (processo water splitting), o processo de decomposição do ácido fórmico, a fotorreforma de álcoois, o processo de desidrogenação- hidrogenação de hidrocarbonetos cíclicos, a decomposição da amina-borano e a decomposição da hidrazina.

### **2.6.1. Decomposição de Hidrazina Anidro**

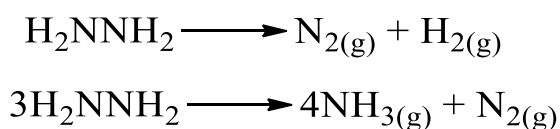
A decomposição catalítica da hidrazina anidra é uma rota muito interessante para produção de hidrogênio. Um resultado muito interessante entre os estudos de decomposição da hidrazina foi obtido através do uso do catalisador

Shell405TM (30% em peso de Ir / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), onde foi possível demonstrar que a decomposição da hidrazina pode ocorrer por dois caminhos: a decomposição completa e a decomposição incompleta. Segundo a literatura, a superfície do catalisador desempenha um papel significativo na seletividade, controlando a decomposição pela via completa ou pela via incompleta. Os dois caminhos de reação acima, basicamente, ocorrem por quatro sub-vias: Em primeiro lugar, a ligação N-N rompe para formar espécies de NH<sub>2</sub> na superfície, que irão se decompor em nitrogênio e hidrogênio. Após a ativação térmica, as espécies N e H adsorvidas na superfície do catalisador, se recombinam para dessorver N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Na segunda sub-via, as espécies NH<sub>2</sub> adsorvidas na superfície reagem com as espécies H para dessorver NH<sub>3</sub>. Na terceira sub-via, N<sub>2</sub> é formado intramolecularmente e não através da recombinação das espécies N; nesta via também ocorre a quebra das ligações N-H e a formação das espécies N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H, e N<sub>2</sub>. Na quarta sub-via, a hidrazina é diretamente hidrogenada numa reação concertada para formar amônia.

### 2.6.2. Decomposição de Hidrazina hidratada

Vários estudos realizados com hidrazina anidro mostram que este material é um excelente meio para o armazenamento de hidrogênio.<sup>83</sup> No entanto, sua natureza explosiva, quando exposta a um catalisador metálico, faz com que seja muito difícil sua aplicabilidade com segurança. Porém, a hidrazina hidratada, tal como o monohidrato de hidrazina, é muito mais segura e ainda contém uma grande quantidade de hidrogênio, 8,0% em peso, sendo considerado um material promissor para o armazenamento e transporte de hidrogênio.

A produção de hidrogênio através da decomposição do hidrato de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O) tem recebido grande atenção dos pesquisadores, pois sua simples decomposição produz hidrogênio gasoso (H<sub>2</sub>), nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>) como subproduto.



Em geral, a reação completa de decomposição da hidrazina libera  $H_2$ , no entanto, a sua decomposição incompleta pode gerar amônia gasosa ( $NH_3$ ) e isto deve ser evitado. Além disso, as moléculas de água podem diminuir a atividade dos catalisadores e a reatividade da hidrazina, por isso, é de grande importância melhorar a seletividade do catalisador para o processo de decomposição, de forma a obter somente o produto desejado e em temperaturas amenas. Esta perspectiva centra-se no estado da arte da geração de hidrogênio a partir da hidrazina hidratada utilizando nanocatalisadores metálicos.

### 3. Objetivos

#### Objetivo Geral

Síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de materiais híbridos formados por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /nanopartículas de ouro e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /nanopartículas de ouro.

#### Objetivos específicos

- ❖ Síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- ❖ Síntese de nanopartículas magnéticas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .
- ❖ Caracterização morfológica, óptica, estrutural e magnética das nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ❖ Caracterização morfológica, óptica, estrutural e magnética das nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .
- ❖ Estudo do efeito da temperatura na transformação polimórfica das nanopartículas de óxido de ferro.
- ❖ Estudo do efeito de nanopartículas metálicas nas propriedades ópticas, magnéticas e estruturais das nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- ❖ Aplicação do Material como catalisador para produção de  $\text{H}_2$  através da decomposição de hidrazina.



## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Síntese das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

As nanopartículas foram sintetizadas através do método de coprecipitação, baseado em trabalhos como o de René Massart,<sup>69</sup> um dos pioneiros no estudo dos métodos de coprecipitação para síntese de compostos magnéticos. A síntese por este método foi escolhida por representar um método simples e de baixo custo, bem como pelo encaixe da rota de síntese com os recursos disponíveis no laboratório de pesquisa utilizado para realização deste trabalho. Para a realização da síntese foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados nos procedimentos de síntese das nanopartículas de óxido de ferro.

Reagentes	Fórmula Molecular	Função
Ácido Clorídrico	HCl	
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Lavagem
Água de Purificada	H <sub>2</sub> O	Dissolução e lavagem
AOT	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(SO <sub>3</sub> Na)CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Surfactante
Citrato de Sódio	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Surfactante
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mudança do pH
Cloreto de Ferro II Tetraidratado	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Precursor
Cloreto de Ferro III Hexaidratado	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Precursor
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Surfactante

Inicialmente foi realizada a dissolução de 1g de AOT em 20 ml de água mili-Q submetida a processo de retirada de oxigênio livre. Em dois frascos distintos foram colocados os precursores FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Cloreto férrico Hexahidratado) e FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Cloreto ferroso tetraidratado), na proporção de 2:1 (mol/mol), contemplando a estequiometria de 2 íons de Fe<sup>+3</sup> para um íon de Fe<sup>+2</sup>. Uma mistura contendo 20 ml de água mili-Q, previamente submetida a processo de retirada de oxigênio livre, e 5 ml de HCl 2M à 37% foi dividida igualmente (12,5 ml) nos dois frascos onde continham os precursores de ferro.

Ambos os frascos foram agitados mecanicamente por 15 min. Como frasco reator, foi utilizado um balão de 3 bocas, onde foram adicionadas as soluções descritas anteriormente somado de 5 ml de Tolueno. O frasco reator foi mantido sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Foi preparada solução de 5 M de NaOH em 50 ml de água mili-Q. Esta solução contendo NaOH foi adicionada ao frasco reator por gotejamento, com monitoramento do pH. A adição da Base foi interrompida quando atingiu-se pH de 14. Foi adicionada acetona a solução coloidal magnética e posteriormente separada por centrifugação. Da centrifugação separou-se o sobrenadante e repetiu-se o processo por 4 vezes. Posteriormente o produto obtido da centrifugação foi submetido à 4 horas de estufa com temperatura de 60°C. Finalmente obteve-se um pó fino com coloração preta, totalizado em cerca de 2,0 gramas por síntese.

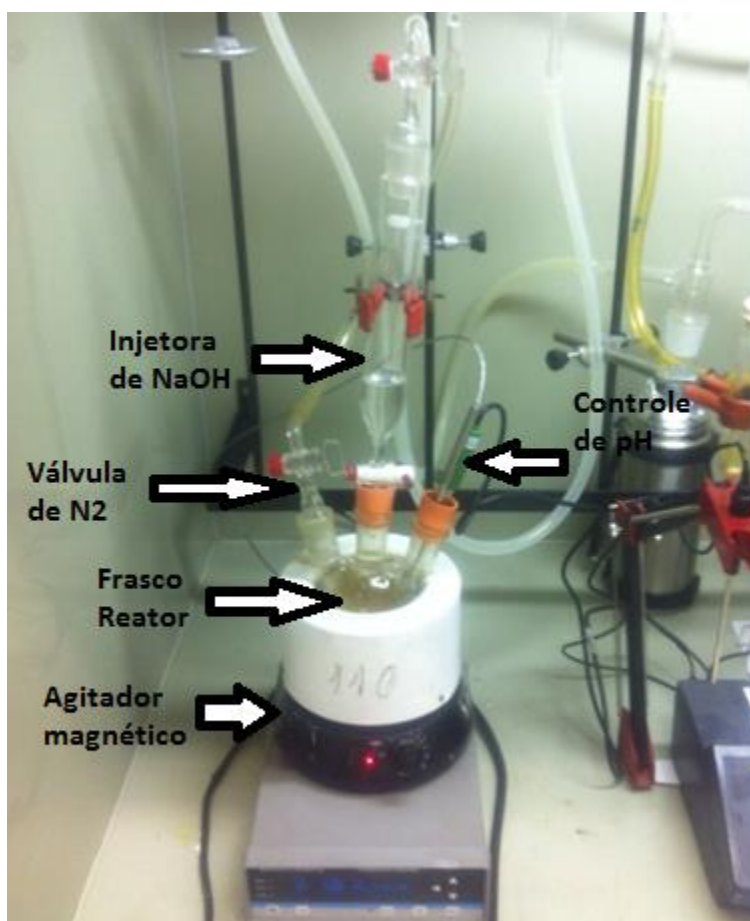


Figura 11. Reator utilizado para síntese das nanopartículas de óxido de ferro.

## 4.2 Síntese de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foram obtidas através de tratamento térmico das nanopartículas de magnetita ( $60^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obtidas através da rota descrita na seção anterior. Para realização do tratamento térmico o pó de magnetita foi colocado em um suporte de porcelana disposto no interior de um forno tubular com controle de temperatura. No forno foram construídas 3 rampas de aquecimento em  $250^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , mantendo um platô de 3 horas. Ao final de cada rampa de aquecimento foi removida uma porção da amostra.

## 4.3 Síntese de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Au}$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Au}$

Foram preparados 100 mL de solução aquosa (água mili-Q) de 0,01% de solução de cloreto de Ouro (III) 99,99% (Aldrich) (solução 1) e 0,00130 mols de pó de magnetita foi misturado a solução 1. À esta mistura foi acrescentado 0,000264 mols de  $\text{NaBH}_4$  e mantida sob agitação mecânica durante 30 minutos onde observou-se pequena alteração de coloração caracterizando a formação de nanopartículas do metal.<sup>70</sup> O procedimento foi repetido para o pó de maghemita e hematita. A solução de nanopartículas foi primeiramente coletada mediante atuação de imã. Foi verificada que na amostra de hematita a atuação do imã não mostrou-se um método eficiente para a coleta das nanopartículas de maneira rápida como nas demais sintetizadas. Os pós coletados foram adicionados de acetona e submetidas a centrifugação por 10.000 rpm, durante 10 minutos usando um centrífuga Mini Spin Eppendorf, de modo que os pós fossem concentrados para posterior secagem em estufa com temperatura de no máximo  $60^\circ\text{C}$ .

Tabela 2. Resumo com a nomenclatura das amostras obtidas nas seções 4.2 e 4.3.

Temperatura de tratamento térmico	Nomenclatura
60 °C	60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
60 °C	60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au
250 °C	250 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
250 °C	250 °C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au
500°C	500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
500°C	500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au
800°C	800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800°C	800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au

#### 4.4 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM1200 EXII operando a 120 kV. Para a realização das microscopias eletrônicas as amostras foram preparadas como descrito a seguir: Uma quantidade pequena de cada tipo de amostra foi suspensa em acetona em eppendorfs. Posteriormente colocou-se em banho ultrassônico para uma maior dispersão. Uma gota foi retirada dessa suspensão sendo posicionada em grid de cobre coberto por carbono, a fim de evitar sua dispersão no interior da câmara de vácuo do microscópio eletrônico dada as características magnéticas das amostras.

#### 4.5 Caracterização estrutural por XRD

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens com geometria Bragg-Brentano utilizando um tubo de radiação K<sub>α</sub> (λ= 1.54 Å), com passo de 0,05°, em intervalos de 5 s e com a região angular 2θ = 20 - 80° utilizando uma fenda divergente de 1° e uma fenda de recepção de 0,15° para as amostras de A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada através do software *Crystallographica Search Match*, em conjunto com o banco de dados ICCD - PDF2- *International Centre For Diffraction Data*.<sup>29,60,64</sup>

#### **4.6 Caracterização estrutural por FTIR**

A técnica de caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), operando em modo de ATR (Reflexão total atenuada). As medidas foram realizadas em um FTIR/ATR, com módulo de reflexão total atenuada, da *Bruker* modelo *alfa-P*.

#### **4.7 Magnetização de Saturação**

A caracterização magnética das amostras foi realizada mediante a coleta de dados da curva de histerese magnética feita por um magnetômetro VSM (vibrating sample magnetometer). A curva de histerese dispõe de informações importantes sobre o comportamento magnético dos materiais, como Magnetização Remanescente (MR), Campo Coercivo (HC) e a Magnetização de Saturação (Ms). As amostras são comprimidas dentro de porta amostras de vidro e posicionadas no centro de detectores do magnetômetro VSM. O equipamento utilizado é um magnetômetro de amostra vibrante modelo EZ9 da Microsense, situado nas instalações do LAM na UFRGS, com campo magnético máximo de 2.2T.

#### **4.8. Espectroscopia Mossbauer**

Os espectros Mossbauer (EM) foram realizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sendo obtidos mediante um espectrômetro de aceleração constante, utilizando uma fonte radioativa de  $\text{Co}^{57}$  disposta numa matriz de Rh com atividade inicial de 50 mCi na geometria de transmissão. A velocidade foi calibrada com os dados de medida de uma folha de Fe metálico de 6  $\mu\text{m}$  de espessura e os resultados de deslocamento isomérico são em relação ao Fe metálico. As amostras como sintetizadas, e aquelas com tratamento térmico de 250 °C foram submetidas à técnica na temperatura de 77 K, as amostras 500 °C e 800 °C foram submetidas à técnica na temperatura ambiente 298 K.

#### **4.9. Testes Catalíticos - Decomposição da Hidrazina Hidratada**

As reações foram realizadas com razão substrato/catalisador de 10/1 à 35 °C, empregando uma solução de NaOH 0,5 mol/L, utilizando um reator Fisher-

Porter conectado a uma bureta. A reação foi iniciada quando, sob agitação magnética, hidrazina monohidratada ( $N_2H_4.H_2O$ , Sigma Aldrich) foi introduzida ao reator com o auxílio de uma micropipeta, juntamente com as nanopartículas. Os gases liberados durante a reação foram passados através de um recipiente contendo ácido clorídrico 1,0 mol/l, para assegurar a absorção da amônia, quando produzida do volume que foi monitorado através da bureta de gás. Além disso, a produção de hidrogênio e nitrogênio foi monitorada com o auxílio de um cromatógrafo gasoso (CG), para auxiliar na quantificação do mesmo.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Resultados da síntese e Caracterização morfológica por TEM

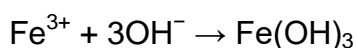
Inicialmente foi realizado um estudo preliminar variando a concentração do precursor e o pH do meio. O efeito destes parâmetros sobre o tamanho médio, a distribuição de tamanho e a morfologia das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram estimados através de microscopia eletrônica de transmissão. Neste estudo foi observado que ambos tamanho e formato são dependentes do pH e que durante a síntese deve-se manter o pH entre 8-11 e manter a razão molar de  $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$  2:1. Os resultados obtidos neste estudo preliminar corroboram com a literatura, onde é descrito que flutuações no pH resultam em grandes mudanças no tamanho e na morfologia das partículas obtidas.<sup>71,72</sup>

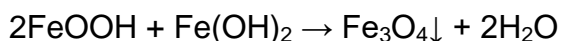
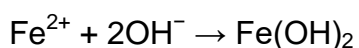
Durante a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a partir da mistura dos precursores de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , a precipitação das nanopartículas ocorre posteriormente a adição do hidróxido de sódio. De acordo com a literatura os compostos  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  são formados em  $\text{pH} > 8$  devido a hidroxilação dos íons ferroso e férrico em condições anaeróbicas. Inicialmente a formação das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi observada pela formação de um pó preto, com propriedades magnéticas como pode ser observado na Figura 12. A solução foi submetida a ação de ímãs, de maneira que o fluido coloidal magnético precipitasse e posteriormente pudesse ser separado do sobrenadante.



Figura 12. Separação da solução coloidal por força magnética.

O mecanismo abaixo é uma proposta de como a reação ocorre:





Esta reação ocorre muito rapidamente e apresenta alto rendimento. As partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são observadas quase que instantaneamente após adição de NaOH nos precursores de ferro. Para evitar a formação de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , é importante que o meio reacional esteja livre de oxigênio, evitando que os cátions divalentes de  $\text{Fe}^{+2}$  se oxidem na superfície, passando a cátions trivalentes,  $\text{Fe}^{+3}$ , portanto a reação de síntese foi realizada em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

A Figura 13 mostra uma foto das amostras sem tratamento térmico (temperatura de reação  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ), aquecidas a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  na presença e na ausência de nanopartículas de ouro, espalhadas sobre uma folha de papel branco. Como pode ser observado, o tratamento térmico a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  resulta em pequena mudança na coloração das amostras em relação as sintetizadas, contudo quando submetidas ao tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , grandes mudanças na coloração são observadas. É importante considerar que de acordo com trabalhos anteriormente descritos na literatura, pode-se esperar que a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são convertidas a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e que a temperaturas superiores a  $500$  são convertidas a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que é a forma mais estável. Portanto, a mudança na coloração das amostras observadas na Figura 13, podem indicar que houve modificação na fase do óxido de ferro.



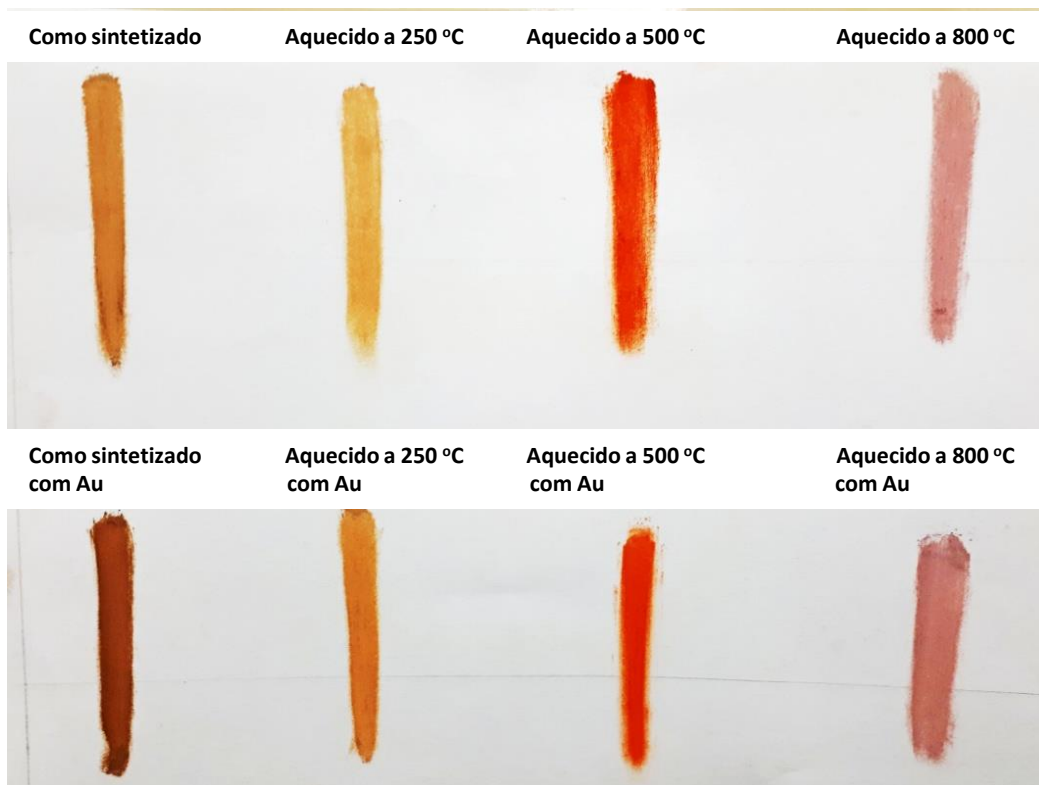


Figura 13. Imagem mostrando a cor das amostras com e sem nanopartículas de ouro, tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

A Figura 14 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, da amostra aquecida a 250 °C e aquecida a 250 °C com ouro. Como pode ser observado nas Figuras 14a e 14c as amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au apresentam aproximadamente a mesma morfologia, o que já era esperado uma vez que a síntese das nanopartículas de ouro é realizada sobre a amostra 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> já sintetizada. Embora apresentando alto grau de aglomeração devido a suas características magnéticas, é observado que as nanopartículas apresentam formato geométrico aproximadamente esférico. A distribuição de tamanho foi avaliada mediante o uso do software livre Image J, onde foi possível estimar os diâmetros médios de  $6,8 \pm 2,3$  nm. Na Figura 14c não é clara a presença das nanopartículas de ouro, contudo pode ser observado em alguns pontos o contraste mais escuro, devido ao maior espalhamento de luz nas nanopartículas de ouro quando comparadas as nanopartículas de óxido de ferro. A Figura 13d mostra a imagem obtida da amostra aquecida a 250 °C e a Figura 13f da amostra que contém nanopartículas de ouro. Não são

observadas mudanças significativas na morfologia como resultado do tratamento térmico a 250 °C. Contudo é observado que o tamanho médio das nanopartículas aumentou significativamente para  $10,7 \pm 4,3$  nm. É interessante observar que as mudanças na coloração do material submetido a tratamento térmico à 250 °C são ligeiramente tons mais claros da mesma coloração das amostras como sintetizadas (Figura 13).

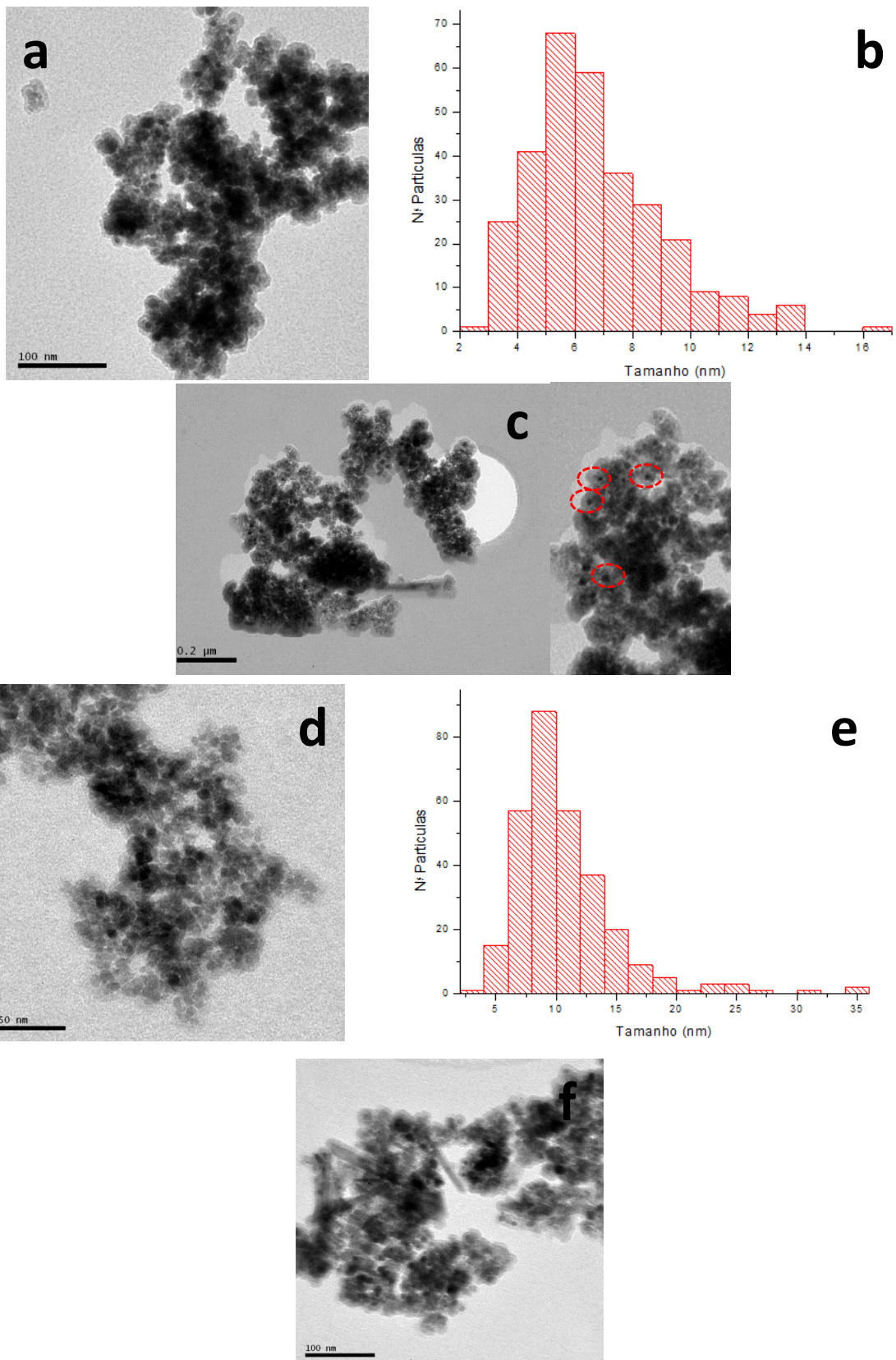


Figura 14. Imagem obtida por MET das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) histograma da amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b), imagem obtida por MET das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au (c), aquecida a 250 °C (d), histograma da amostra aquecida a 250 °C (e) e MET da amostra aquecida a 250 °C com ouro (f).

Embora como observado na Figura 14, o tratamento a 250 °C promoveu uma maior aglomeração das partículas, mas não resultou em mudança observável na morfologia. Contudo após aquecimento a 500 °C (Figuras 15a e 15c), a amostra apresenta comportamento morfológico muito diferente daquele observado para amostras apresentadas nas Figuras 14a e 14d. Dentre as mudanças mais significativas pode-se destacar o aumento do tamanho de partícula para  $51,1 \pm 27,1$  nm, o que corresponde a um diâmetro médio cerca de 4 vezes maior que o tamanho das partículas presentes na amostra tratada termicamente a 250 °C. Juntamente com o aumento do tamanho de partícula, observa-se uma maior distribuição de tamanho dos grãos, caracterizado por um desvio padrão do diâmetro médio de 27,1 nm. Outra mudança é a presença de estruturas ocas com diferentes formatos geométricos. Nas Figuras 15b e 15d são facilmente observadas as nanopartículas de ouro que apresentam formato esférico regular. O diâmetro médio das nanopartículas de ouro foi medido com sendo  $6,0 \pm 3,0$  nm. O histograma, da amostra 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mostrado na Figura 15e e das nanopartículas de ouro na Figura 15f.

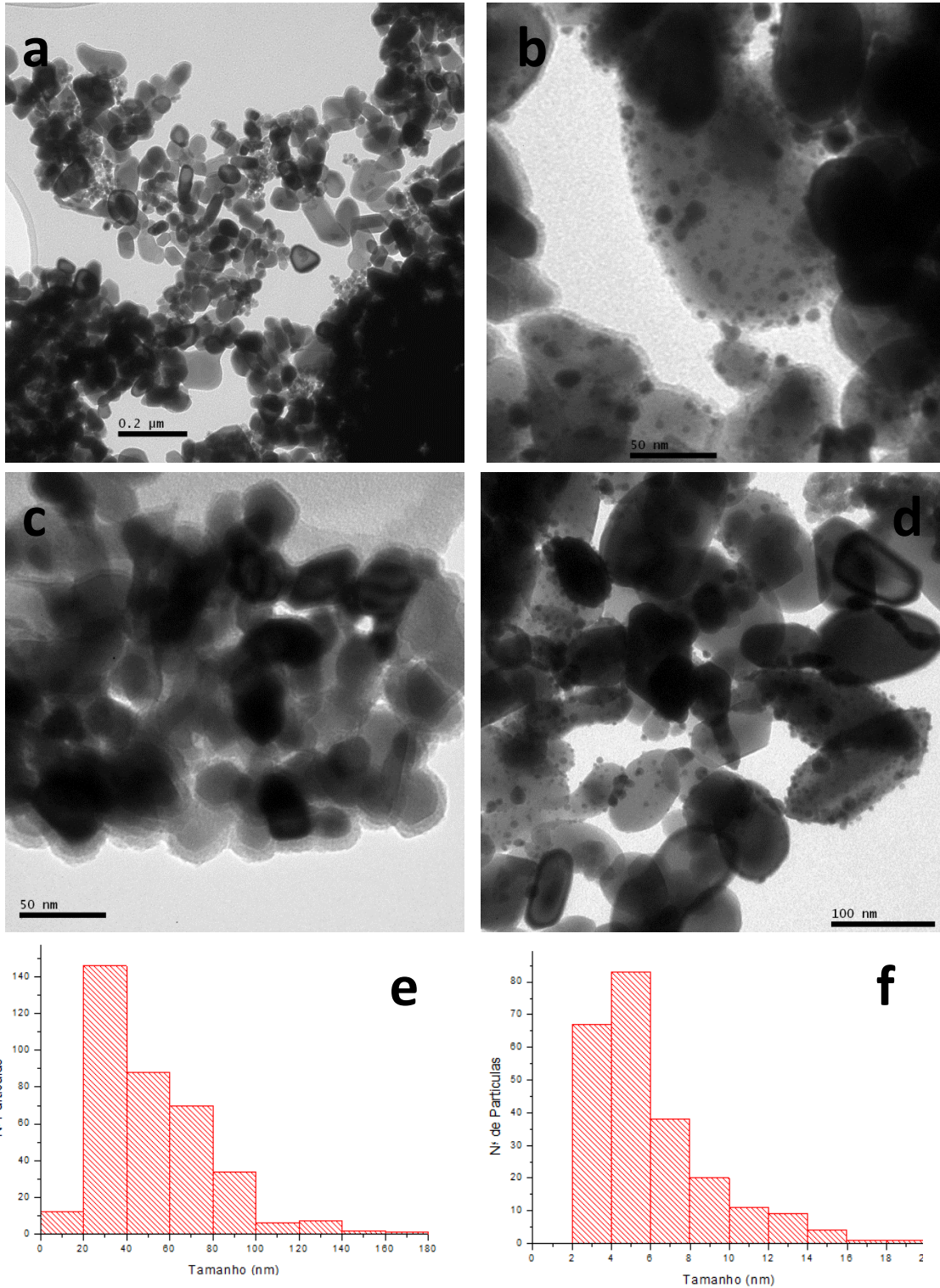


Figura 15. Imagem obtida por MET das amostras tratadas termicamente a 500 °C (a e c) 500 °C com ouro (b e d) histograma da amostra aquecida a 500 °C (e) e histograma das nanopartículas de ouro presentes na amostra aquecida a 500 °C (f).

Embora a formação do material híbrido contendo nanopartículas de ouro seja observado nas Figuras 15b e 15d, para confirmar que as estruturas mais

densas são de fato nanopartículas de ouro, foram realizadas análises de EDS das amostras (Figura 16). São observados picos característicos cobre, ouro e ferro. O cobre está presente no *grid* usado para obter as imagens TEM, ouro e o ferro são indicações da formação de óxido de ferro e nanopartículas de ouro.

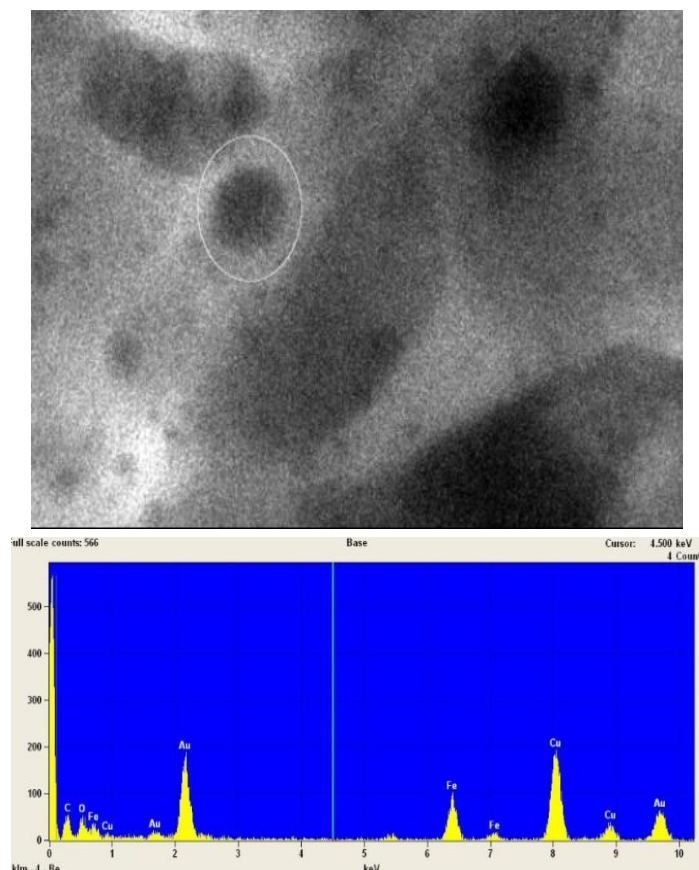


Figura 16. Imagem de MET obtida da amostra tratada termicamente a 500°C contendo nanopartículas de ouro (acima) e EDS (abaixo).

A Figura 17 mostra imagens obtidas de amostras tratadas termicamente a 800°C, com e sem nanopartículas de ouro. Quando comparadas as amostras anteriores, observa-se que as nanopartículas coalesceram, formando estruturas de diâmetro médios elevados,  $202,8 \pm 99,2$  nm e formatos geométricos principalmente esféricos e paralelepípedos arredondados. As nanopartículas de ouro podem ser visualizadas na Figura 17b e apresentam diâmetro médio de  $6,4 \pm 2,6$  nm, que é um valor muito próximo do observado para as outras amostras. Considerando que há a formação de diferentes óxidos de ferro nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, pode-se concluir que a composição do óxido não afeta a formação das nanopartículas de ouro, uma vez que não foram observadas mudanças significativas no tamanho médio das

nanopartículas de ouro, obtidas sobre os óxidos de ferro tratados termicamente a 250, 500 e 800°C. O histograma das nanopartículas de óxido de ferro tratadas a 800°C e das nanopartículas de ouro sintetizadas sobre esta amostra, são mostrados nas Figuras 17c e 17d.

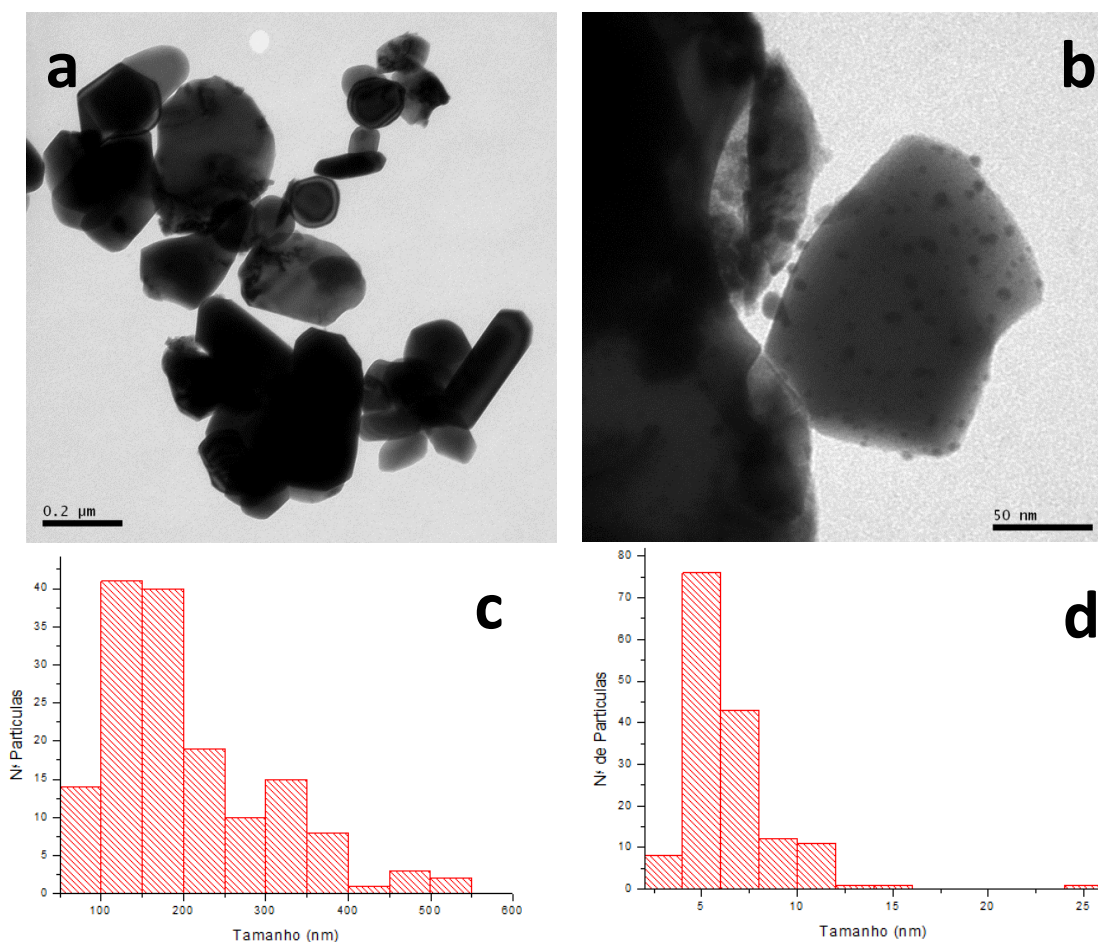


Figura 17. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de óxido de ferro tratada termicamente a 800°C (a) e 800°C com ouro (b) e os histogramas das nanopartículas de óxido de ferro (c) e das nanopartículas de ouro presentes em 800°C (d).

## 5.2 Caracterização óptica por UV-Vis

A Figura 18 mostra os espectros de absorção das amostras. Seguindo comportamento similar ao observado na Figura 13, de fato o comportamento óptico do óxido de ferro não muda significativamente após aquecimento a 250 °C, sendo observado somente um pequeno deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda. Contudo, uma drástica mudança é observada após aquecimento a 500 °C e a 800 °C, com diminuição

da energia da borda de absorção. A 800 °C é observada a presença de um máximo de absorção em cerca de 550 nm, que não é observado para as outras amostras, a borda de absorção desta amostra está localizada em ca de 2,0 eV que é característico de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>73</sup> Como discutido anteriormente, a magnetita e a maghemita possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de espinélio inverso. Portanto, não se deve esperar grandes diferenças nas propriedades ópticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contudo a hematita apresenta estrutura hexagonal, logo deve-se se esperar uma diferença mais significativa no espectro de UV-Vis desta amostra.

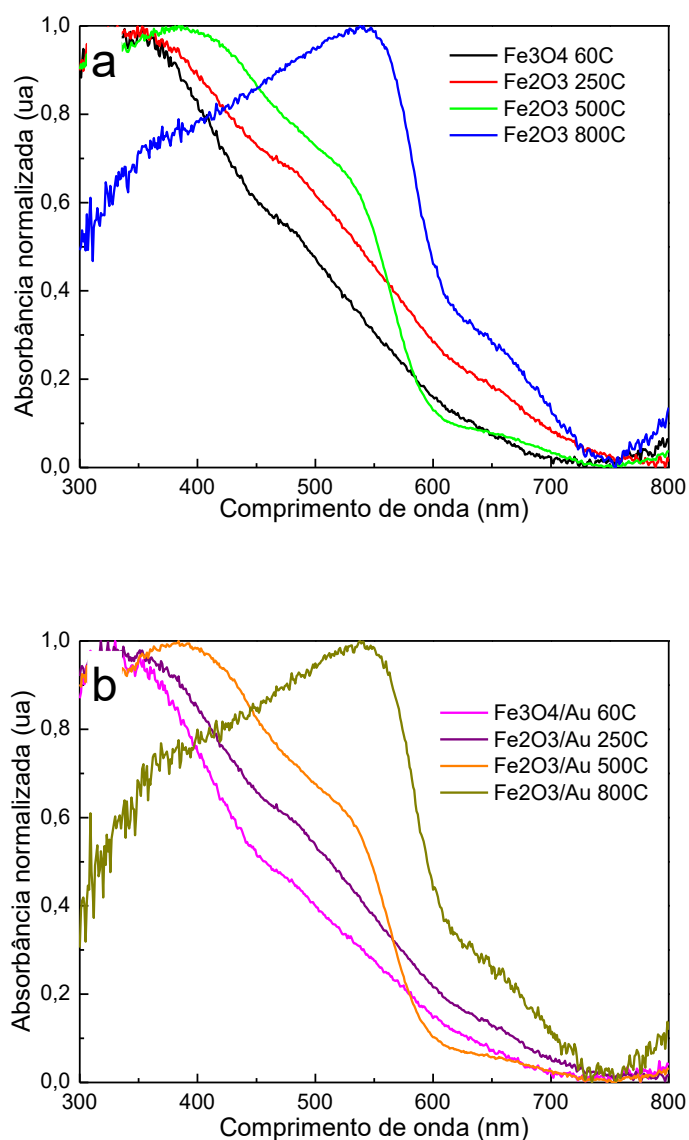


Figura 18. Espectros de absorção das amostras sem (a) e com (b) nanopartículas de ouro, tratadas termicamente em diferentes temperaturas.



De acordo com a literatura, nanopartículas de ouro com tamanhos similares aos obtidos neste trabalho apresentam modo de extinção devido a excitação de plasmons de superfície, que aparece entre 515-530 nm. Contudo a posição deste pico depende do ambiente onde estas nanopartículas metálicas estão inseridas. Neste trabalho considerando a nanopartículas de ouro imersas em uma matriz de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , deve-se esperar um deslocamento do modo de extinção para maiores comprimentos de onda. Como pode ser observado na Figura 18b, não há claramente um modo de extinção que possa ser atribuído as nanopartículas de ouro. Sugerimos que este pico não é observado devido a pequena quantidade de ouro em comparação ao quantidade de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , logo o sinal do ouro fica mascarado atrás do espectro do óxido.

### 5.3 Caracterização estrutural por XRD

Durante a síntese, a magnetita em pó pode ser oxidada a maghemita por simples contato com ar. Estudos na literatura mostram que cristais muito pequenos de magnetita que são pretos, com o passar de vários anos, são convertidos para maghemita com tons mais marrons, mesmo em temperatura ambiente.<sup>74</sup> Quando as amostras são aquecidas a temperaturas superiores 350 - 500°C, a transformação prossegue para hematita. Estudos também mostram que o ligante/estabilizante deve ser levado em consideração no estudo das propriedades que afetam a transformação de fase solido-solido, uma vez que estas espécies se ligam a superfície das partículas afetando sua energia superficial e portanto as reações de superfície.

Na Figura 19 são mostrados os difratogramas de Raios X das amostras 60 °C  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 60 °C  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au, aquecidas a 250 °C com e sem ouro. Ambas amostras apresentam o padrão cristalográfico característico da fase do óxido de ferro magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Os principais picos identificados foram (220), (311), (400), (422), (511), (440) que correspondem à fase de magnetita conforme JCPDS – ICCD 19-629, ou ainda, a fase de maghemita conforme JCPDS – ICCD 39-1346. Em cerca de 37 e 43 são observados os picos de difração característicos do ouro (111), (200) e (220) conforme JCPDS – ICCD 4-784.

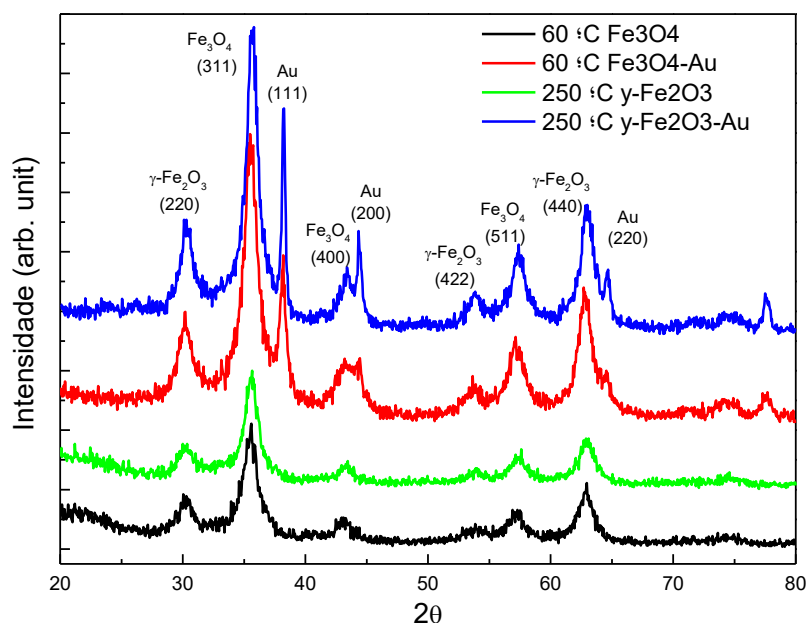


Figura 19. Difratogramas de Raios X das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, 250 °C γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

Embora o tratamento termico a 250 C não tenha resultado em mudança no difratograma, pode ser observado um aumento significativo das intensidades relacionadas aos picos de ouro presentes, o que pode ser um indício de uma maior aderência dos planos cristalográficos do óxido de ferro e do ouro.

Uma estimativa do tamanho das nanopartículas de magnetita foi realizada a partir da equação de Scherrer:

$$D = K\lambda / B\cos\theta \quad (38)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X (0,15406 nm), B é a largura total a meia altura (FWHM);  $\theta$  é o correspondente ângulo de Bragg; e K é o parâmetro de forma, que é 0,94 para a magnetita. Usando o pico de intensidade mais elevada, nomeadamente o plano (311), a  $2\theta = 35,7^\circ$  as partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tem respectivamente 8,1 e 5,7 nm, que é um valor próximo ao observado por MET. Considerando o pico (111) do ouro (Figura 20) o tamanho das partículas de ouro foi de 16 nm, que é um valor bem superior ao tamanho médio observado por MET.

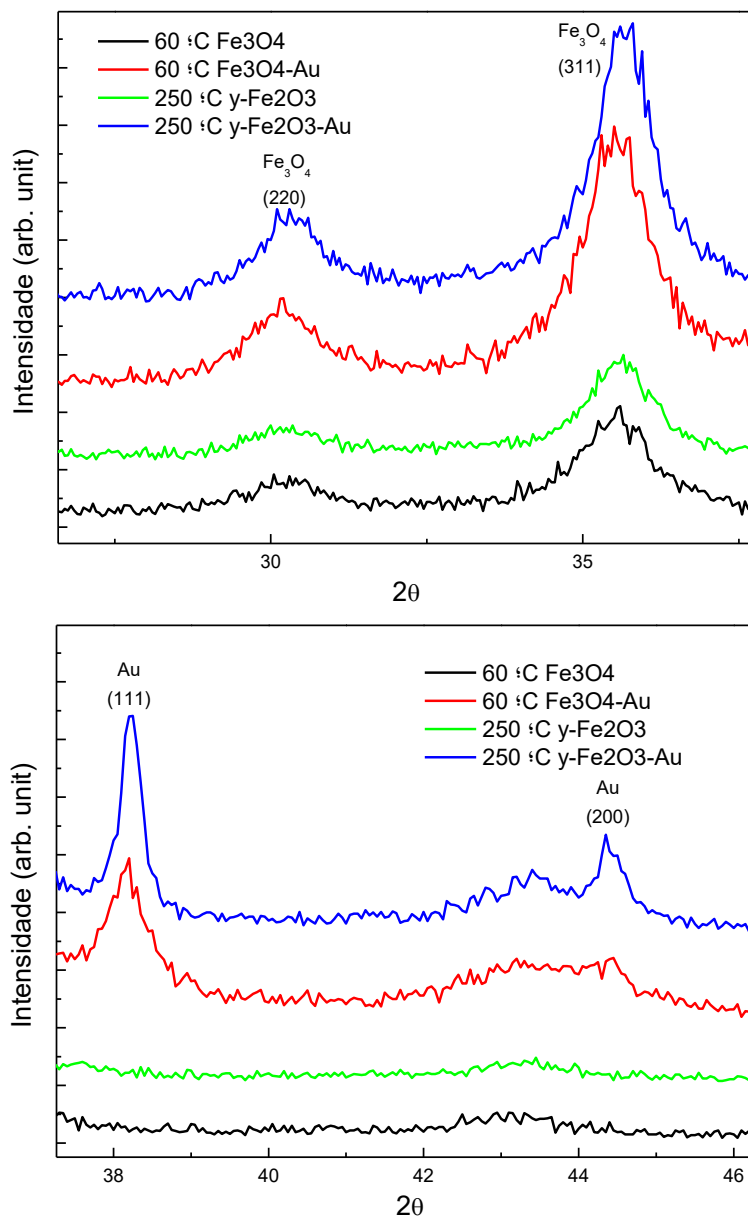


Figura 20 Difratogramas de Raios X das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, 250 °C γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

A Figura 21 apresenta os difratogramas obtidos das amostras 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au onde verifica-se uma mudança dos padrões dos planos cristalográficos em relação as amostras anteriores. Para ambas amostras, foram indexados os picos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), que correspondem ao óxido de ferro chamado de Hematita, conforme JCPDS – ICCD 33-664. Assim como nos difratogramas anteriores, são observados os mesmos picos de difração correspondentes ao ouro.

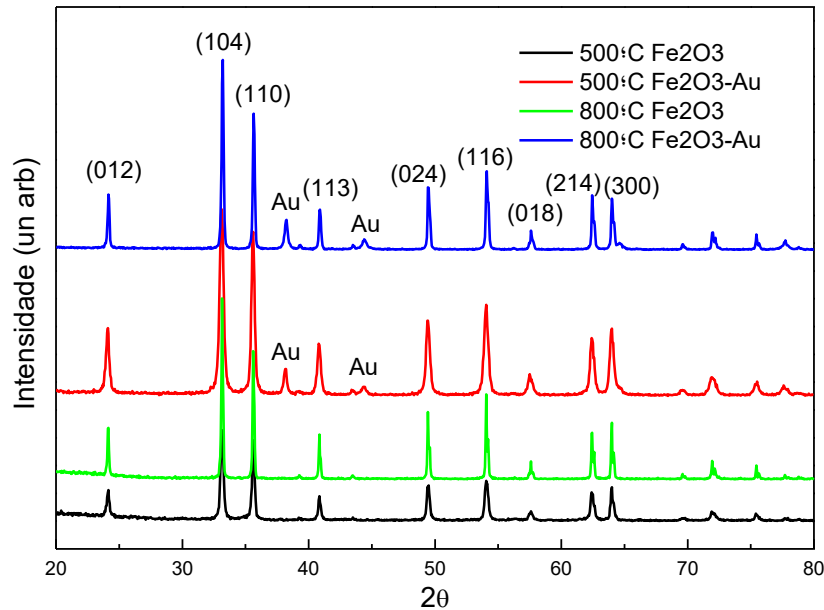


Figura 21. Difratoograma de Raios X das amostras 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

Como pode ser observado os XRDs das amostras tratadas termicamente a 500°C e 800°C são muito parecidos indicando que mesmo a 500°C a fase presente em maior quantidade é a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Como discutido anteriormente, a magnetita e a maghemita possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de espinélio inverso, entretanto na magnetita estão presentes tanto os íons Fe<sup>+3</sup> como Fe<sup>+2</sup>, já na maghemita é encontrado apenas o Fe<sup>+3</sup>. Portanto, não se deve esperar grande diferença entre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contudo, como sugerimos no espectro de UV-Vis a hematita que possui estrutura hexagonal apresenta comportando levemente diferente. Na Figura 22a, são mostrados os picos de difração relativos aos planos (104) e (110). Como pode ser observado quando a temperatura de tratamento térmico aumenta de 500 °C para 800°C, há um forte estreitamento destes modos de difração, que sugerem uma maior cristalinidade das amostras.

Usando o pico de intensidade mais elevada, nomeadamente o plano (104), a  $2\theta = 35,7^\circ$  as partículas de hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 500 C° e 800 C° tem respectivamente 20,7 e 26,36 nm. Considerando o pico (111) do ouro o tamanho das partículas de ouro foi avaliado como sendo 23,38 nm.

Na Figura 22b um resultado interessante é o alargamento assimétrico dos picos de difração do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido a presença das nanopartículas de ouro.

É importante observar que as nanopartículas de ouro são formados sobre a amostras já tratadas termicamente, portanto observar um alargamento do pico sugere que as nanopartículas de óxido de ferro são pequenas o suficiente para apresentar uma leve mudança na difração devido a interação com nanopartículas de ouro. Este alargamento assimétrico pode surgir também devido a uma pequena mudança no formato das nanopartículas de óxido de ferro. Como pode ser observado na Figura 22c, há um pequeno deslocamento no pico de difração relacionado ao plano (111) do ouro, que sugere um sutil efeito do substrato na estrutura das nanopartículas.

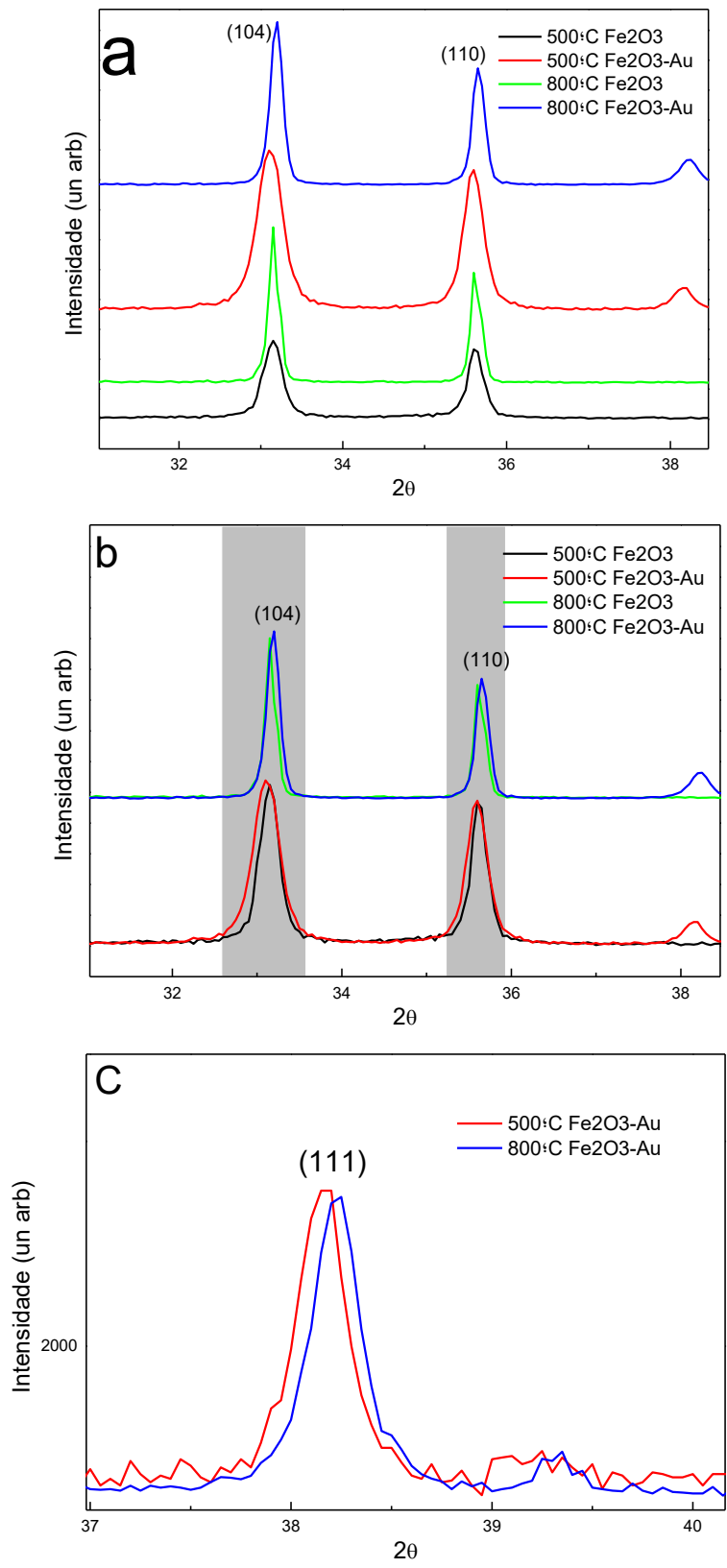


Figura 22. Difratoograma de Raios X das amostras 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800°C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au

#### 5.4. Caracterização estrutural por FTIR

De acordo com a literatura o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta modos de vibração em 215, 329, 393, 516, 597, 672  $\text{cm}^{-1}$ . Picos em 278 e 1314  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de defeito ou transformação da região da magnetita para a hematita. Em um trabalho sobre a evolução estrutural de partículas de óxido de ferro, Zhang et al,<sup>75</sup> mostram que partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentam modo de vibração centrado em cerca de 560  $\text{cm}^{-1}$  relativamente estreito, enquanto  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apresentam um largo modo de vibração que resulta da sobreposição dos modos em 597, 672  $\text{cm}^{-1}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o modo em 597 está deslocado para menores números de onda enquanto (ca de 540  $\text{cm}^{-1}$ ) e adicionalmente o modo em 672  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta menor intensidade. No presente trabalho nas amostras sintetizadas e tratadas termicamente a 250 °C somente é possível observar uma sobreposição dos modos de vibração em 516, 597, 672  $\text{cm}^{-1}$ , não sendo possível apontar diferentes modos vibracionais entre a amostra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 23). Contudo, quando aquecida a 500 e 800 °C, pode-se observar uma mudança significativa no espectro vibracional, sendo verificada uma intensificação do modo de vibração em torno de 520  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído a formação de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contudo não é possível fazer nenhuma sugestão sobre as fases alfa e gama.

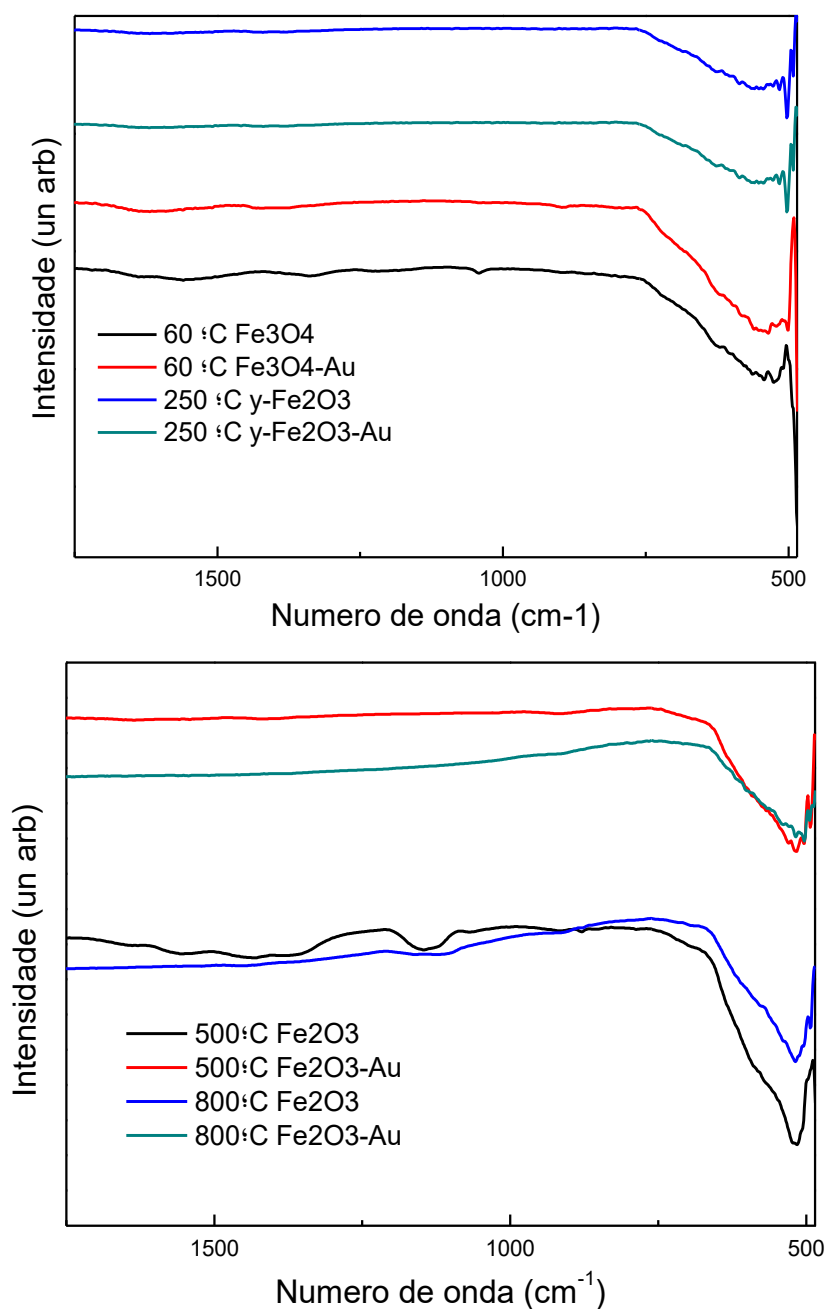


Figura 23. : Espectro de FTIR das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e aquecidos a 250 °C, 500°C e 800°C.

### 5.5 Medidas de Magnetização

Uma camada diamagnética de ouro sobre o óxido pode potencialmente afetar as propriedades magnéticas do óxido de ferro. Embora este efeito possa ser observado e não necessariamente melhorar as propriedades magnéticas, mas sim modificá-las, o ouro tornou-se um revestimento preferido devido à sua funcionalidade superficial específica para



tratamento subsequente com agentes químicos ou biomédicos. Adicionalmente, se for formada uma camada espessa de ouro sobre um núcleo de óxido, o núcleo pode ser protegido contra oxidação, sem modificação drástica das propriedades magnéticas. Neste trabalho como observado nas análises de MET, as nanopartículas de óxido de ferro foram decoradas por nanopartículas de ouro. A magnetita bulk é ferrimagnética com temperatura de curie em torno de 858 K. Em 1939, Verwey<sup>76</sup> observou transição de primeira ordem para resfriamento abaixo de 120 K, que resultou em aumento da resistência a distorção da simetria da magnetita. Para entender melhor as propriedades magnéticas dessas nanopartículas tratadas termicamente com diferentes temperaturas foram realizadas análises de magnetização em função de campo magnético externo aplicado.

As análises das curvas de magnetização das amostras foram realizadas em magnetômetro VSM com campo entre -2,2 Tesla e +2,2T na temperatura ambiente. A Figura 24 representam os dados coletados para as amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au.

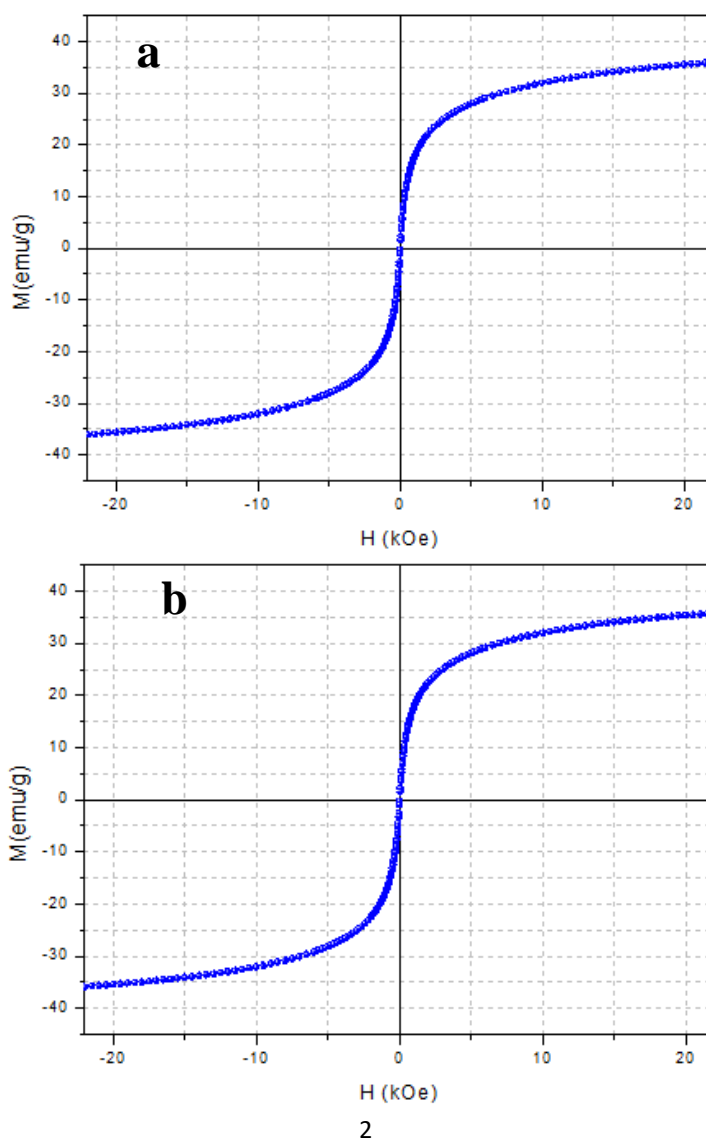


Figura 24. Curva de histerese das amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au (b).

As amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au apresentaram características bastante similares quanto aos parâmetros de Magnetização Remanescente (Mr), Campo Coercivo (Hc) e Magnetização de Saturação (Ms). Para a Magnetização de Saturação foram encontrados os valores de 36 emu/g para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 35,9 emu/g para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au. Embora estejamos utilizando do termo de Magnetização de Saturação, os valores apresentados apenas referem-se à magnetização máxima atingida pelas amostras, para o campo máximo disponível no magnetômetro. Estes valores podem ser melhor caracterizados como os valores máximos obtidos pela técnica utilizada, e associados a uma tendência de saturação para as amostras apenas. Para o

Campo Coercivo temos 7,69 Oe para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 7,65 Oe para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au. O Campo Coercivo pequeno demonstra o comportamento superparamagnético das amostras, de maneira que campos magnéticos pequenos são suficientes para promover o alinhamento dos momentos magnéticos das amostras numa dada direção preferencial, ou seja, uma pequena energia de ativação ( $E_a$ ) para que o Spin passe de um estado Down para Up, ou vice versa. Tal efeito corrobora com o tamanho do diâmetro médio mensurado nas imagens MET das amostras em  $6,8 \pm 2,3$  nm. Valores situados abaixo do tamanho do raio crítico, os quais encontram-se numa janela de valores entre 10 à 25 nm.<sup>77</sup> A magnetização remanescente apresentou valores de 0,41 emu/g para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 0,38 emu/g para 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, demonstrando que na ausência de um campo magnético externo os materiais retornam ao estado paramagnético randômico somente pela atuação da energia térmica ambiente, característica de materiais com comportamento superparamagnético.

A Figura 26 representa as curvas de magnetização para as amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

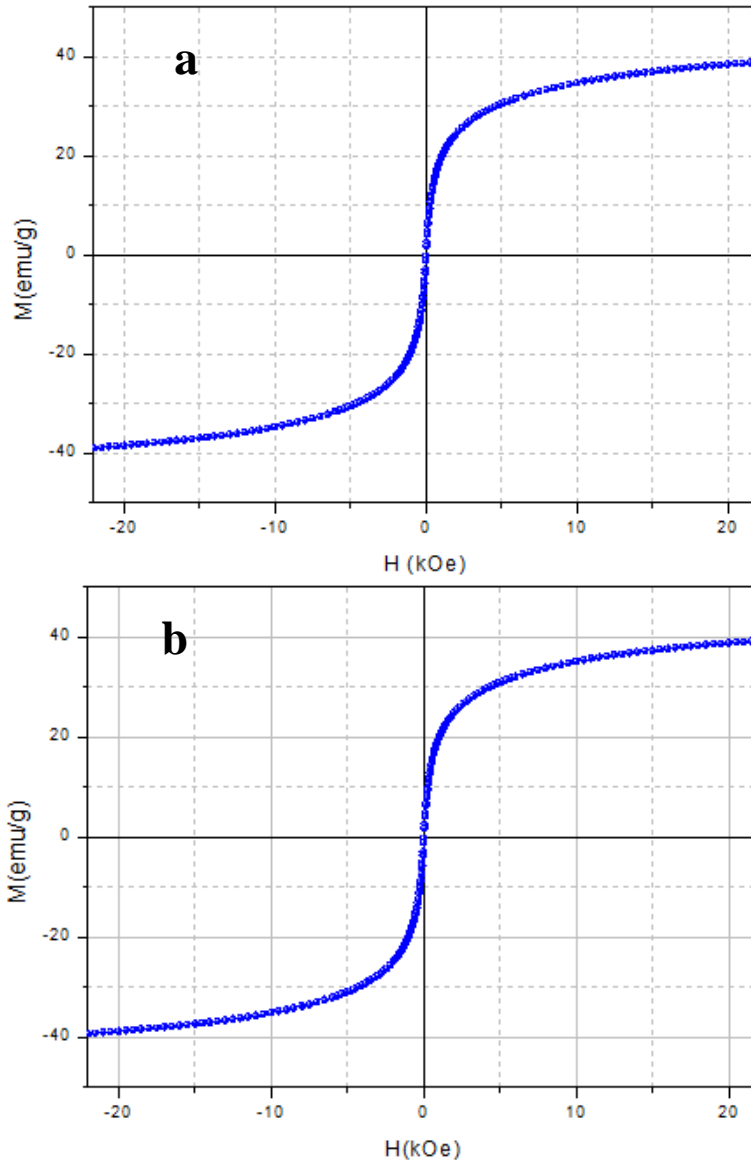


Figura 25. Curvas de Histerese para as amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au (b).

Assim como observado para as amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, apresentadas anteriormente as amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au também demonstram características similares quantos aos parâmetros estudados para as propriedades magnéticas. Os valores para a Magnetização de Saturação ( $M_s$ ) foram de 38,96 emu/g e de 39,32 emu/g para 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au respectivamente, evidenciando um acréscimo na

magnetização líquida nestas amostras quando comparadas com as amostras aquecidas a 60 °C. Tal fato pode estar associado a uma maior cristalinidade das amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au , uma vez que sofrem tratamento térmico de 250°C. O aumento da cristalinidade faz com que a anisotropia magnetocristalina diminua, facilitando a orientação de Spins no retículo cristalino, não existindo uma direção preferencial de orientação intrínseca ao sistema, ou em outras palavras, aumentando a densidade de contribuintes magnéticos numa dada direção preferencial no material conduzida pelo emprego de um campo magnético externo, por fim resultando numa maior magnetização de saturação. A maior Ms encontrada em relação as amostras 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au ainda pode estar associada a menor presença de resíduos de surfactantes e ou solventes utilizados na síntese das nanopartículas de partida, uma vez que a energia fornecida devido ao tratamento térmico sobre a amostra pode extinguir tais resíduos, possibilitando um maior acoplamento dos Spins das vizinhanças. O campo Coercivo (Hc) para as amostras com tratamento térmico de 250 °C apresentou valores de 7,53 Oe e 7,45 Oe para a amostra sem e com ouro respectivamente. Ao contrário de Ms os valores de Hc demonstraram uma queda para as amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au em relação a 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au, podendo ser dito que embora o tamanho do diâmetro médio dos grãos tenham aumentado, não refletiu num aumento de volume de grão ao ponto de gerarem multidomínios magnéticos, acarretando em uma dificuldade na desmagnetização da amostra, o que refletiria num maior campo coercivo, o que não ocorreu. Ainda pode ser mencionado para o menor Campo Coercivo o fato das amostras aquecidas a 250 °C terem apresentado uma aparentemente menor anisotropia magnetocristalina, o que também permitiria um direcionamento dos Spins numa direção preferencial guiada por um campo externo aplicado com mais facilidade. O menor valor de Hc é característico de amostras em que a energia de ativação (E<sub>a</sub>) é menor, facilitando a troca de estado energético para a densidade de Spins, podendo-se dizer que 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au apresentam características de materiais superparamagnéticos ligeiramente maiores do que 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 60 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au.

Os valores para a magnetização remanescente foram de 0,44 emu/g e 0,43 emu/g para as amostras 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 250 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, demonstrando a ausência de uma magnetização líquida relevante na falta de um campo magnético externo, característica de nanopartículas superparamagnéticas. A Figura 26 representam as curvas de magnetização para as amostras 500 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 500 °C  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

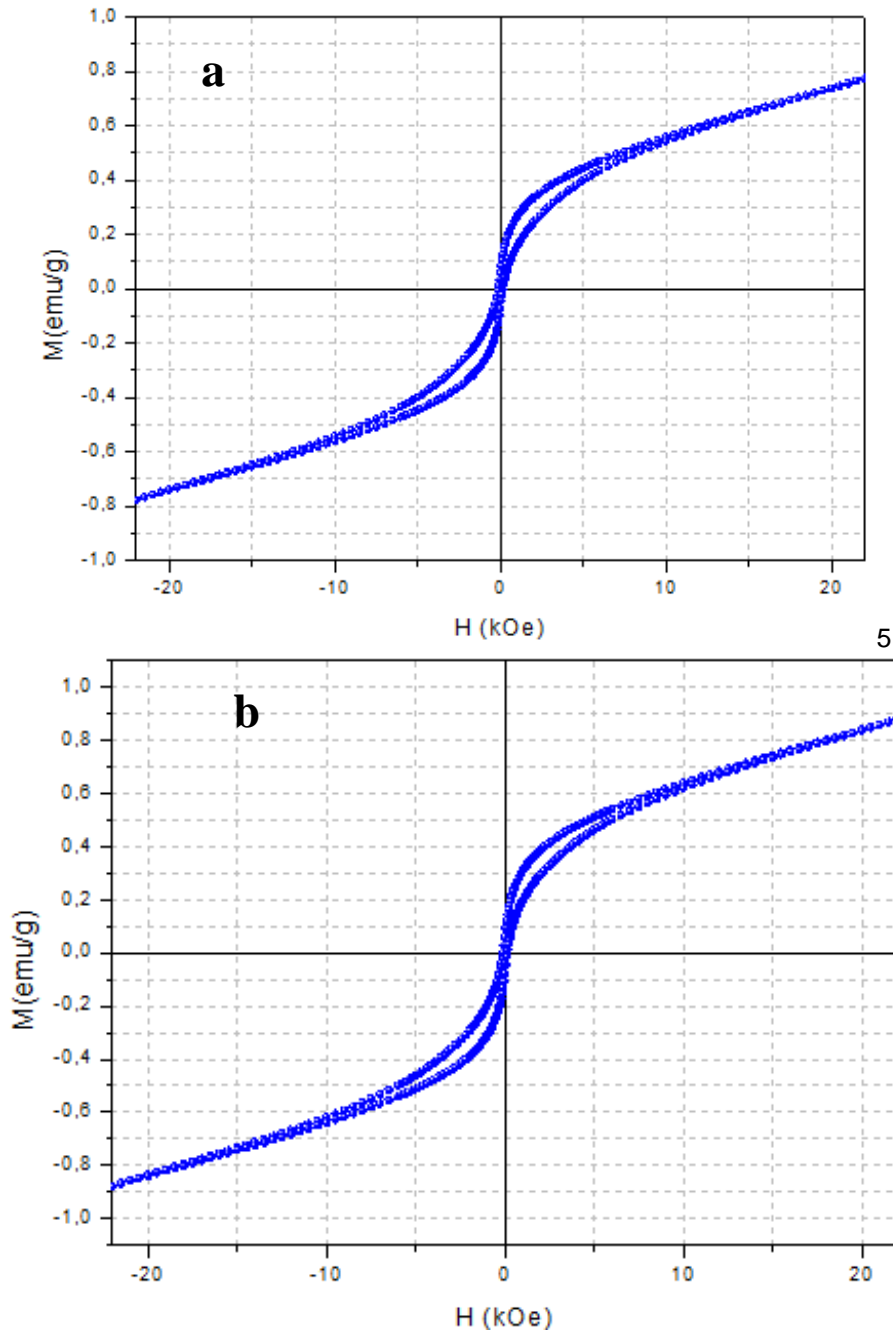


Figura 26. Curvas de Histerese para as amostras 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au (b).

O comportamento magnético das amostras 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au apresentam uma mistura das características de materiais Superparamagnéticos e multidomínio. Conforme pode ser verificado nas Figuras 26a e 26b, observa-se uma curva de histerese onde há estreitamento na proximidade do eixo central do gráfico, seguido de alargamento logo acima e abaixo deste mesmo eixo, dando indícios de comportamento de curva de histerese *Wasp-Waist*.<sup>78</sup> Este comportamento indica uma possível mistura de grãos com tamanho de diâmetros médios variados. O indicativo de diferentes tamanhos de grãos é reforçado pelo dado obtido na medida realizada no software Image J do diâmetro médio das nanopartículas, resultando em 51,1 nm, com um desvio padrão elevado de, 27,1 nm. Deste modo é possível que em ambas amostras, 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au, possa existir nanopartículas de quase 78,2 nm, o que já representa um material acima do tamanho crítico para o comportamento superparamagnético, bem como nanopartículas de 24 nm que ainda ficam dentro do valor do raio crítico, e por sua vez apresentariam o fenômeno magnético do superparamagnetismo. A Magnetização de Saturação (Ms) apresentou valores de 0,77 emu/g para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,88 emu/g para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au. Apesar de utilizar-se o termo magnetização de saturação, é possível verificar na curva de histerese apresentada, que o campo magnético externo aplicado não é suficiente para designarmos o valor da magnetização de saturação de fato. Contudo, pode-se assumir que o valor de Ms apresentado, apenas representa a magnetização máxima no máximo campo externo aplicado pela técnica utilizada. Para o Campo coercivo (Hc) temos 141,9 Oe para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 115,3 para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au. Os valores de Hc são elevados em relações as amostras com temperaturas de aquecimento inferior a 500 °C, o que associa-se com o aumento do tamanho médio dos grãos em relação as amostras anteriores, de modo que uma mistura de grãos mono e multidomínios componham as amostras. A Magnetização Remanescente apresentou valores de 0,06 emu/g para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,07 emu/g para 500 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au. Embora a Magnetização Remanescente tenha apresentado valores abaixo dos valores obtidos das amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores, pode-se relacionar o baixo valor obtido devido as amostras não terem atingido uma

tendência de Magnetização de Saturação, ou seja, não orientando todos os domínios magnéticos numa dada direção preferencial.

A Figura 27 representam as curvas de magnetização para as amostras 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au.

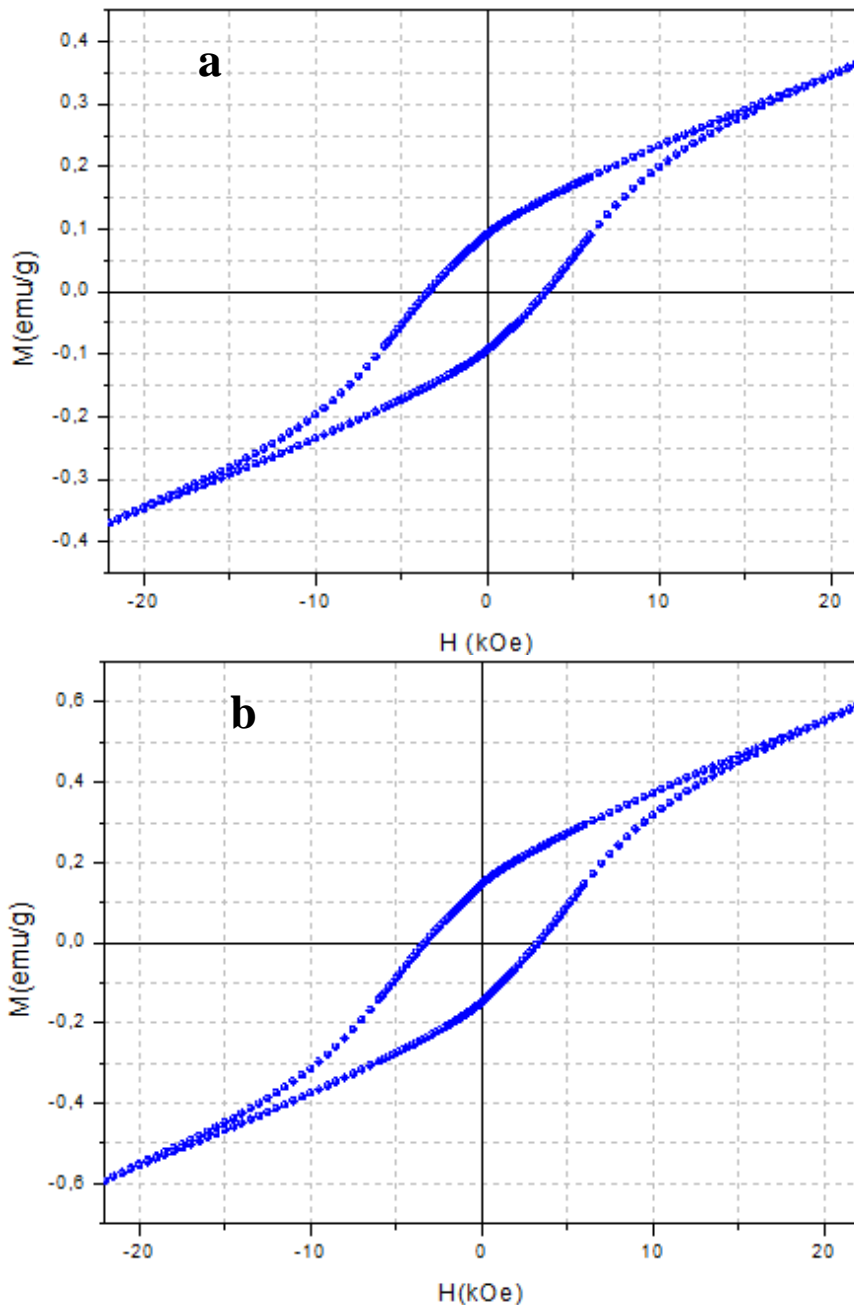


Figura 27. Curvas de Histerese para as amostras 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).

As amostras 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 800 °C Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au apresentam características de materiais com a presença de multidomínios magnéticos. O



valor do Campo Coercivo  $H_c$  foi de 3427 Oe para G e 3310 Oe para H, o que demonstra o alto valor do campo magnético externo aplicado para que a amostra retorne ao estado de desmagnetizada, característica presente nos materiais em que existem domínios magnéticos bem estabelecidos. O alto valor encontrado para  $H_c$  converge para o comportamento de materiais magnéticos com grãos de tamanho acima da faixa de 50 a 100 nm, onde representam a fronteira para materiais multidomínio.<sup>77</sup> Os valores para os tamanhos dos diâmetros médios obtidos para 800 °C  $Fe_2O_3$  e 800 °C  $Fe_2O_3$ -Au são de  $202,8 \pm 99,2$  nm. O valor para a Magnetização de Saturação ( $M_s$ ) foi de 0,37 emu/g para 800 °C  $Fe_2O_3$  e 0,59 emu/g para 800 °C  $Fe_2O_3$ . Assim como nas amostras 500 °C  $Fe_2O_3$  e 800 °C  $Fe_2O_3$ -Au, os valores relacionados como a Magnetização de Saturação na verdade devem ser interpretados como a magnetização máxima da amostra para o campo magnético máximo aplicado. O valor obtido para a Magnetização Remanescente ( $M_r$ ) foi de 0,09 emu/g para 800 °C  $Fe_2O_3$  e 0,15 emu/g para 800 °C  $Fe_2O_3$ -Au.. A amostra 800 °C  $Fe_2O_3$ -Au destaca-se por ser a única que difere de forma mais acentuada do seu par, a amostra sem o acréscimo de nanopartículas de ouro. O valor para a  $M_s$  apresentou uma diferença de 0,22 emu/g, o que representa uma variação percentual de quase 60%. O valor para  $M_r$  apresentou uma diferença de 0,06 emu/g, quase 67% na variação percentual. Já o Campo Coercivo  $H_c$ , apresentou valor menor do que a amostra 800 °C  $Fe_2O_3$ , com diferença de 117 Oe, o que representa um valor baixo, próximo de 3,5% em relação ao valor de 800 °C  $Fe_2O_3$ . Na Tabela 3 estão condensadas as informações referentes a Magnetização de Saturação  $M_s$ , Magnetização Remanescente  $M_r$  e Campo coercivo Oe.

Tabela 3. Resumo com as informações referentes a Magnetização de Saturação  $M_s$ , Magnetização Remanescente  $M_r$  e Campo Coercivo  $H_c$ .

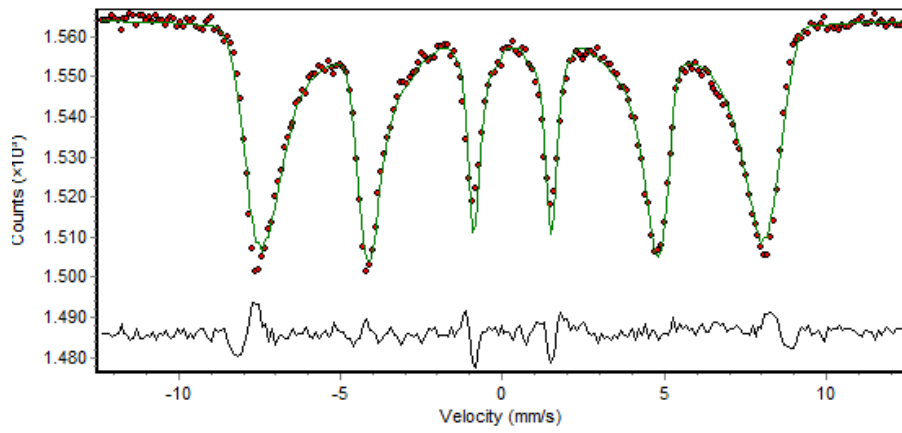
Amostras	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
60 °C $Fe_3O_4$	36,0	0,41	7,69
60 °C $Fe_3O_4$ -Au	35,9	0,38	7,65
250 °C $\gamma$ - $Fe_2O_3$	38,9	0,44	7,53
250 °C $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Au	39,3	0,43	7,45
500 °C $\gamma$ - $Fe_2O_3$	0,77	0,06	141,9
500 °C $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Au	0,88	0,07	115,3
800 °C $Fe_2O_3$	0,37	0,09	3427
800 °C $Fe_2O_3$ -Au	0,59	0,15	3310

## 5.6. Medidas de Mossbauer

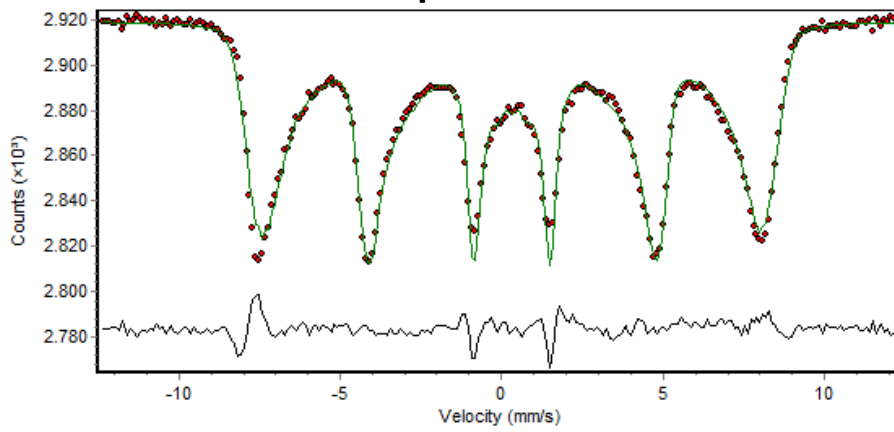
A espectroscopia Mossbauer (EM) é uma técnica ressonante que utiliza o fato de que um fóton  $\gamma$  tem possibilidade de ser emitido ou absorvido por um núcleo, sem que ocorram perdas de energia devido ao recuo, se esse núcleo estiver disposto numa matriz. O núcleo mais favorável para observação do efeito Mossbauer é o  $\text{Fe}^{57}$ , constituinte natural de compostos químicos inorgânicos, biológicos, minerais, e ligas. Mediante calibrações com materiais de referência, pode-se determinar as diferenças nas velocidades (mm/s) das respostas ressonantes da referência de calibração e dos dados coletados da amostra em análise. Um dos importantes parâmetros que podem ser obtidos é campo magnético hiperfino ressonante ( $B_{\text{hf}}$ ), podendo este variar conforme a presença de diferentes sítios, como na magnetita por exemplo, onde encontra-se sítios tetra e octaédricos, bem como por diferentes constituintes presentes nos sítios. Esta técnica é das poucas que pode efetivamente ser utilizada para uma análise qualitativa e quantitativa das fases presente em amostras contendo óxidos de ferro. O espectro Mossbauer da magnetita mostra tipicamente dois sextetos correspondentes a contribuição de interação hiperfina magnética de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e do acoplamento entre íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , o que proporciona uma interação hiperfina distinta para o site contendo somente os íons trivalentes, do site contendo uma mistura de íons trivalentes e divalentes. Figura 28, pode ser observado que o espectro da amostra aquecida à 250 °C é similar ao obtido para a amostra como sintetizada (60 °C), assim como no valor do campo magnético hiperfino  $B_{\text{hf}}$  obtido através de ajuste entre os dados medidos e os dados de calibração, resultando em um valor de aproximadamente 475 kOe, valor este intermediário daqueles apontados para magnetita e maghemita<sup>79</sup>. Para obtenção destes espectros fez-se necessário a redução da temperatura no momento da coleta dos dados com nitrogênio líquido (77 k), uma vez que devido ao seu comportamento superparamagnético as flutuações dos momentos magnéticos individuais podem ser maiores do que a resolução de medida do espectrômetro, o que implica num gráfico não aproveitável para a análise. Outro dado importante obtido no espectro, é no sexto sexteto de ambos espectros das amostras 60 °C e 250 °C, onde fica

sugerido um pequeno início de desdobramento de dubleto do sexteto, sugerindo a presença dos sítios octaédricos e tetraédricos, característicos de materiais como a magnetita. Tais desdobramentos tratam-se de sinais mais finos na análise, de modo que para melhor coleta de dados seria necessário diminuir a temperatura da amostra com Hélio líquido, o que não estava disponível para a realização da técnica. Para as amostras com tratamento térmico de 500 °C e 800 °C são verificadas mudanças em relação aos dados obtidos das amostras como sintetizadas e tratadas a 250 °C. A primeira diferença é da não necessidade em estabelecer uma temperatura diferente da ambiente, o que confere a condição de amostras com um alto teor de domínios estabelecidos, não promovendo as flutuações dos momentos magnéticos individuais presentes no domínio. Outra diferença trata-se do estreitamento dos sextetos, o que é mais característicos de materiais como a hematita, onde apenas o cátions divalentes de  $\text{Fe}^{+2}$  estão disponíveis na rede cristalina. O valor obtido para o campo hiperfino ressonante foi de 512 kOe e 516 kOe para 500 °C e 800 °C respectivamente, o que corrobora para a fase de hematita<sup>79</sup>. A diferença mínima no  $B_{\text{hf}}$  pode ser dada devido a temperatura de tratamento térmico ou ainda no ajuste entre os dados teóricos de calibração (referencia bulk) para os dados obtidos experimentalmente.

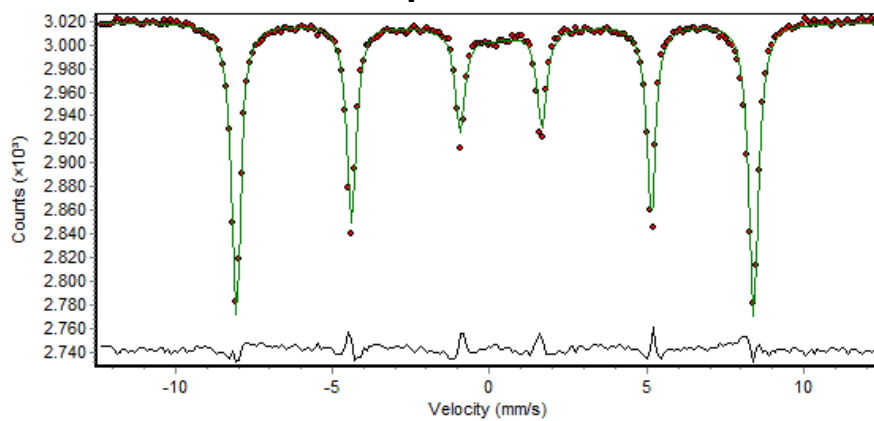
### $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 60 °C



### Amostra aquecida a 250 °C



### Amostra aquecida a 500 °C



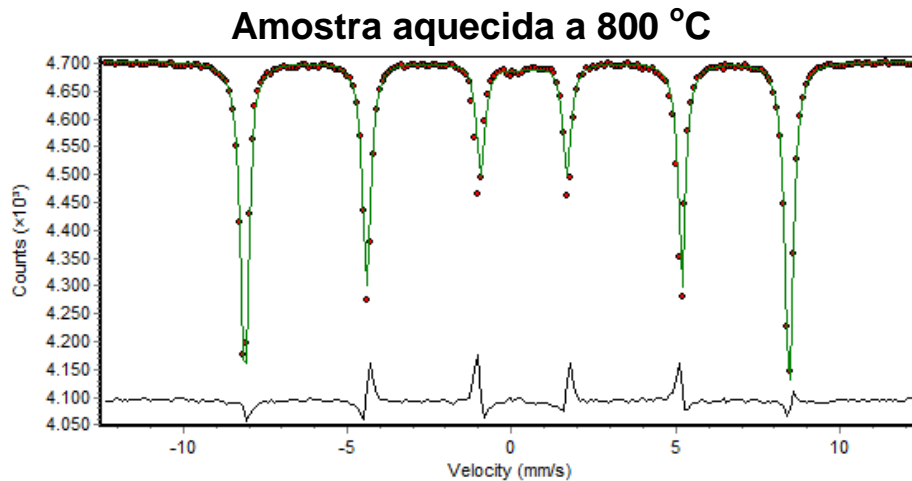


Figura 28. Espectro Mossbauer das amostras 60 °C  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , da amostra aquecida a 250 °C, a 500°C e a 800°C.

### 5.7. Decomposição da Hidrazina

Catalisadores à base de óxidos metálicos têm sido objeto de investigação há muitos anos, desde que em 1909 os pesquisadores Harber e Bosch estabelecerem as condições no qual  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  poderiam reagir a 500 °C e altas pressões usando como catalisador a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O desenvolvimento deste processo resultou no famoso processo de Haber-Bosch para produzir Amônia a partir do nitrogênio atmosférico e desde então um grande número e artigos foram publicados sobre as estruturas e as propriedades catalíticas deste oxido.

Neste trabalho nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}_{\text{nanop}}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}_{\text{nanop}}$  foram utilizadas nas reações de decomposição da hidrazina monohidratada. As reações foram feitas à 35° C, utilizando a razão de  $[\text{S}]/[\text{C}] = 10/1$ . Como está sendo mostrado na Figura 28, as nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Aunanop}$  tratadas termicamente a 500 °C produziram um maior número de mols gasosos quando comparadas as outras amostras.

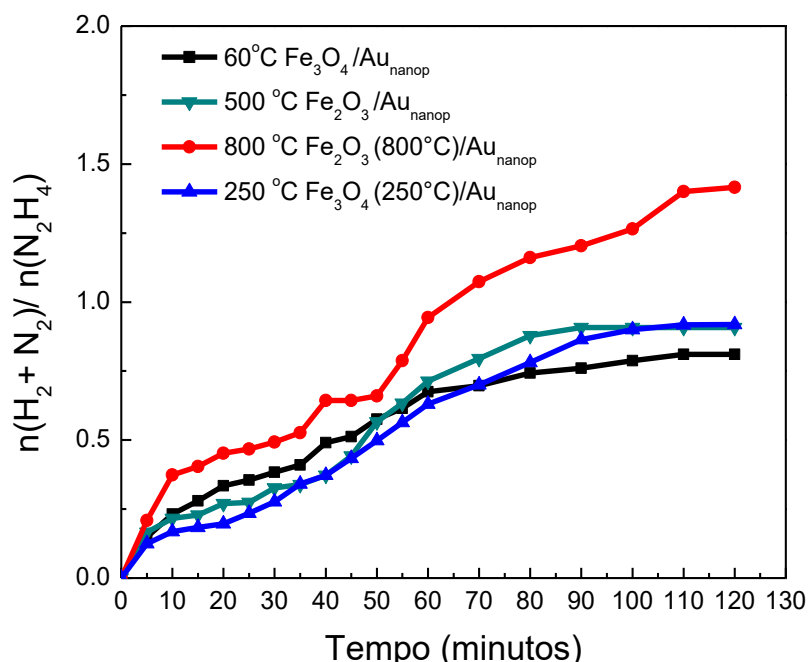


Figura 29. Produção de mols gasosos em função do tempo, utilizando amostras de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au<sub>nanop</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au<sub>nanop</sub>.

Para avaliar se a decomposição da hidrazina está ocorrendo preferencialmente através de decomposição completa ou incompleta, foram realizadas medidas cromatográficas para avaliar quais gases estavam sendo gerados durante a decomposição. A Tabela 4 mostra os resultados para seletividade com relação a produção de hidrogênio, indicando o processo de decomposição via rota completa, que favorece a formação de H<sub>2</sub> e não NH<sub>3</sub> como ocorre na rota incompleta.

Tabela 4. Seletividade média para produção de H<sub>2</sub> obtida pelos testes de decomposição de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Amostra	Seletividade Média (H <sub>2</sub> )
60 °C Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Au	18,5 %
250°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au	23,5%
500°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au	33,3%
800°C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Au	23,6%

Como pode ser observado, a amostra que apresentou maior atividade catalítica também apresenta maior seletividade para produção de H<sub>2</sub>. Embora com a mesma estequiometria, as amostras 500°C-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au apresentaram maior

seletividade para produção de hidrogênio quando comparada com as outras amostras.

## 6. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e sistemas híbridos  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Au}$ . Embora as análises não tenham sido suficientes para caracterizar definitivamente as fases obtidas após cada tratamento térmico, as comparações das diferentes análises sugerem a formação de uma mistura de fases, tal que uma mistura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  após síntese e após tratamento a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , uma mistura de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e predominantemente a presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Verificou-se que as amostras como sintetizadas e com tratamento térmico à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , mostraram comportamento de materiais superparamagnéticos, com morfologia similar. A amostra com tratamento térmico de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou mudança acentuada em comparação com as demais amostras, quanto à morfologia e comportamento magnético, onde ficam sugeridas presenças de composição de diferentes tamanhos de grãos, o que conferiu a amostra características de materiais superparamagnéticos acrescido de comportamento de materiais multidomínios, conforme sugerido no comportamento de histerese do tipo wasp-waist. Seguindo a mesma tendência, sendo observada por UV-VIS, FTIR, XRD, a magnetização de saturação, magnetização remanescente e o campo coercivo das amostras após síntese e após aquecimento a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam valores bastante próximos, contudo uma queda drástica na Magnetização de Saturação e um grande aumento no Campo Coercivo são observados após aquecimento a  $500$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando um acréscimo no tamanho do grão, verificado nas medidas dos diâmetros médios mensurados das nanopartículas com image J. As medidas dos tamanhos médios dos grãos mensuradas pela equação de Debye-Scherrer não corroboraram com os dados mensurados pelo software image J, o que pode estar associado a dificuldade em obter um parâmetro regular para a mensuração das distâncias interplanares em materiais nanoestruturados de poucos nanômetros. Os espectros de XRD bem como as espectroscopias Mossbauer (EM) indicam uma significativa mudança

de fase cristalográfica entre as amostras como sintetizadas e tratadas termicamente a 250 °C em comparação às aquelas tratadas termicamente à 500 e 800 °C. Considerando que há a formação de diferentes fases de óxidos de ferro nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, pode-se concluir que a composição das ferritas sintetizadas não afeta a formação das nanopartículas de ouro, uma vez que não foram observadas alterações significativas no tamanho médio das nanopartículas de ouro, obtidas sobre os óxidos de ferro tratados termicamente a 250 °C, 500 °C e 800°C. Ainda sobre as nanopartículas de ouro ligadas aos óxidos, foi observado um leve acréscimo nos parâmetros magnéticos mensurados,  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  para as amostras tratadas com temperaturas de 500 °C e 800 °C. Quando aplicadas como catalisadores para produção de  $H_2$ , através da decomposição da hidrazina, foi observado que o processo resulta em boa seletividade para produção de  $H_2$ , sugerindo que a decomposição ocorre via rota completa.



## 7. Referências

- 1 Twigg, M., V., Catalyst Handbook Wolfe Publishing, **1989.**, London.
- 2 Van H., N., Kolchanov, V. A., Ryzhonkov, D., I., Filipov, S., I., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met., **1971**,14, 5.
- 3 Mimura, N., Takahara, I. & Ando, M., Catal.Today, **1998**, 45, 61.
- 4 P. Majewski, B. Thierry, Critical Reviews in Solid State and Material Science, **2007**, 32, 203-215.
- 5 De Antoni, L. O.; Loguercio, L. F.; Rodrigues, M. R. F.; Fernandes, J. A.; Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 123, 62.
- 6 Oliveira, M. C.; Fraga, A. L. S.; Thesing, A.; Andrade, R. L.; Santos, J. F. L.; Santos, M. J. L.; *J. Nanomater.* **2015**, 9.
- 7 Loguercio, L. F.; Alves, C. C.; Thesing, A.; Ferreira, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 1234.
- 8 Govorova, A. O., Zhanga, H., Demirbc, H. V., Gun'ko, Y. K. *Nanotoday* **2014**, 9, 85-101
- 9 Wagner, F. E.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q. A.; Martinek, K.-P.; *Nature*, **2000**, 407, 691.
- 10 Edwards, P. P.; Thomas, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5480.
- 11 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- 12 Frens, G.; *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20.
- 13 Sanjay S, Richard B. F., David D. S., Joseph T. F. Jr., *Magnetism: Prime and Review*, **1988**, 150, 735-743.
- 14 Halliday, David, Resnick, Robert, Física 4 ed., vol 3. Livros Técnicos e científicos, Rio de Janeiro, **1996**.
- 15 Georgia C., Papaefthymiou, Nanoparticle magnetism, **2009**, 4, 438—447
- 16 Sung, h. w. f.; Rudowicz, c., Physics behind the magnetic hysteresis loop—a survey of misconceptions in magnetism literature. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **2003**, 260, 250-260.
- 17 Hatch, Gareth, P., Stelter, Richard, E., Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2001**, 225, 262-276,.
- 18 J. Smit & H.P.J. Wijn Ferrites Philips Technical Library **1959**.
- 19 Song, L., X., Chen, J., Zhu, L., H., Xia, J., Yang, J.; Modification in Structure, Phase Transition, and Magnetic Property of Metallic Gallium Driven by Atom Molecule Interactions, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7988–7996.
- 20 Pauling L., Coryell, C., D., The magnetic properties and structure of hemoglobin, oxyhemoglobin, and carbonmonoxyhemoglobin, **1936**, 22.

- 
- 21 Gregory A. Landrum, Richard Dronskowski, The orbital origins to magnetism: From Atoms to Molecules to ferromagnetic Alloys, *Angew Chem. int. Ed.*, **2000**, 39, 1560 – 1585.
- 22 Kittel, C. *Introduction to solid states Physics*, Willey & Sons Inc, **2005**, 8, 299.
- 23 Liu, Y., Zhu, D., M., Strayer, D., M., Israelsson, U., E., Magnetic levitation of large water droplets and mice, **2010**, 208–213
- 24 Callister, William D., Rethwisch, David G., *Materials science and engineering: an introduction*, New York: Wiley, **2007**.
- 25 Tipler, Paul A. and Gene Mosca., *Física para cientistas e engenheiros*. Rio de Janeiro: LTC., **2009**, 2, 244 - 249.
- 26 J. L. Smith, E. A. Kmetko, Magnetism or Bonding: A nearly periodic table of transitions elements, *Journal of the Less Common Metals*, **1983**, 90, 83-88
- 27 D.C. Jiles, D.L. Atherton, Theory of Ferromagnetics Hysteresis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1986**, 61, 48-60
- 28 M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2008**, 8, 2836–2857.
- 29 W., Wei, W., Zhaohui, Y., Taekyung, J., Changzhong, K., Woo-Sik, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2015**, 16.
- 30 M., Aaron, Jubb, C., A., Heather, *Applied Materials and Interfaces*, **2010**, 2, 2804–2812.
- 31 De Antoni, L. O.; Loguercio, L. F.; Rodrigues, M. R. F.; Fernandes, J. A.; Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 123, 62.
- 32 Oliveira, M. C.; Fraga, A. L. S.; Thesing, A.; Andrade, R. L.; Santos, J. F. L.; Santos, M. J. L.; *J. Nanomater.* **2015**, 9.
- 33 Loguercio, L. F.; Alves, C. C.; Thesing, A.; Ferreira, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 1234.
- 34 Govorova, A. O., Zhanga, H., Demirbc, H. V., Gun'ko, Y. K. *Nanotoday* **2014**, 9, 85-101
- 35 Wagner, F. E.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q. A.; Martinek, K.-P., *Nature* **2000**, 407, 691.
- 36 Faraday, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1857**, 147, 145-181
- 37 Edwards, P. P.; Thomas, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5480.
- 38 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- 39 Frens, G., *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20.
- 40 Stauffer, R., C., *Isis.* **1957**, 48, 33.
- 41 Maxwell, J., C., *Philos. Trans. R. Soc. London.* **1865**, 155, 459.
- 42 Jeszenszky, S.; *IEEE Trans. Antennas Propag.* **2011**, 53, 221.

- 
- 43 Cichon, D. J., Wiesbeck, W., 100 Years of Radio., Proceedings of the 1995 International Conference on, IEE, **1995**, 411.
- 44 Zenneck, J. A. W.; Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, F. Enke, **1905**.
- 45 Horvath, H.; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2009**, 110, 787.
- 46 Lock, J. A.; Gouesbet, G.; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2009**, 110, 800.
- 47 Greenberg, J. M.; Wang, R. T.; Bangs, L.; *Nature Phys. Sci.* **1971**, 230, 110.
- 48 Ghosh, S. K.; Pal, T.; Chem. Rev. **2007**, 107, 4797.
- 49 Kolwas, K., Derkachova, A., Shopa, M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2009**, 110, 1490.
- 50 Olson, J.; Dominguez-Medina, S.; Hoggard, A.; Wang, L. Y.; Chang, W. S.; Link, S.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 40.
- 51 Fan, X., Zheng, W., Singh, D. J., *Light: Sci Appl.* **2014**, 3, 179.
- 52 Link, S., El-Sayed, M. A., *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, 19, 409.
- 53 Hövel, H., Fritz, S., Hilger, A., Kreibig, U., Vollmer, M., *Phys. Rev. B.* **1993**, 48, 18178.
- 54 Chang, W. S., Willingham, B., Slaughter, L. S., Dominguez-Medina, S., Swanglap, P., Link, S., *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1936.
- 55 Catchpole, K. R.; Polman, A.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 191113.
- 56 Olmon, R. L.; Slovick, B.; Jonhson, T. W.; Shelton, D.; Oh, S. H.; Boreman, G. D.; Raschke, M. B.; *Phys. Rev. B.* **2012**, 86, 235147.
- 57 Pinchuk, A.; Kreibig, U.; Hilger, A.; *Surf. Sci.* **2004**, 557, 269.
- 58 Kreibig, U.; Bour, G.; Hilger, A.; Gartz, M.; *Phys. Status Solidi A*, **1999**, 175, 351.
- 59 Persson, B. N. J.; *Surf. Sci.* **1993**, 281, 153.
- 60 Liu, S.-Y.; Huang, L.; Li, J.-F.; Wang, C.; Li, Q.; Xu, H.-X.; Guo, H.-L.; Meng, Z.-M.; Shi, Z.; Li, Z.-H.; *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 10636.
- 61 Noguez, C.; *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 3806.
- 62 Menegotto, T., Pereira, M. B.; Correia, R. R. B.; Horowitz, F.; *Appl. Opt.* **2011**, 50, 27.
- 63 Garnett, J. C. M.; *Philos. Trans. R. Soc., A* . **1904**, 203, 385.
- 64 Park, W.; *Nano Convergence* **2014**, 1, 2.
- 65 Hirosige, T.; *Historical Studies in the Natural Sciences.* **1969**, 1, 151.
- 66 K., Guido, *Hybrid Mater*, **2014**, 1, 39–51
- 67 J., M., Nadia, *Quim. Nova*, **2005**, 28, 281-288,
- 68 Z., Hongliang, Z., Enze, O., Guofu, G., Linhui, C., Jianjun *Nanoscale Res Lett*, **2010**, 5, 1755–1761
- 69 Massart, R.; Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, *IEEE transactions on magnetics*, **1981**, 17.

- 
- 70 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of The Faraday Society*, **1951**, 11, 55-75.
- 71 Sugimoto e Matijević, *Colloid Interface Sci*, **1980**, 74, 227.
- 72 Vergés et al., 2008
- 73 Handbook of carbon nanomaterials. Volume 7. Francis de Souza, Karl M. Kadish. World Scientific.2016
- 74 R. M.Cornel, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*, VCH: Weinheim, Germany, **1996**.
- 75 Xin Zhang, Yongan Niu, Xiangdong Meng, Yao Li, Jiupeng Zhao, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 8166
- 76 Verwey E J W Electronic conduction of magnetite and its transition point at low temperatures *Nature*, **1939**, 144 327-8
- 77 Colombo, M., Romero, S., C., Casula, M., F., Gutierrez, L., Morales, P., M., Bohm, I., B., Heverhagen, J., T., Prosperi, D., Parak, W., j.; Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4306–4334
- 78 Roberts, A., P., Cui, Y., Verosub, K., L.; Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems, *journal of geophysical research*, **1995**, 100, 17, 909-17.
- 79 I. S. Lyubutin, C. R. Lin, Yu. V. Korzhetskiy, V. Dmitrieva, R. K. Chiang, Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites, *journal of applied physics*, **2009**, 106, 034311-1.