



Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão

Unidade Acadêmica Especial de Química

Programa de Pós-graduação em Química

www.quimica.catalao.ufg.br/mestrado



Síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas

Raphael Lucas de Sousa e Silva

Bolsista CAPES

Catalão – GO

2017

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

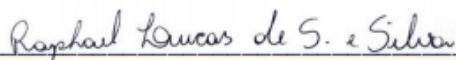
Nome completo do autor: Raphael Lucas de Sousa e Silva

Título do trabalho: Síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, toma-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 31 / 03 / 2017

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.



Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão

Unidade Acadêmica Especial de Química

Programa de Pós-graduação em Química

www.quimica.catalao.ufg.br/mestrado



Síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas

Raphael Lucas de Sousa e Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Catalão – GO

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Raphael Lucas de Sousa e
Síntese do Fe₃O₄@SiO₂:phen:Eu³⁺: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas [manuscrito] / Raphael Lucas de Sousa e Silva. - 2017.
vi, 74 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2017.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Magnetismo. 2. Nanocompósito. 3. Fotoluminescência. 4. Core shell. I. Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira de, orient. II. Título.

CDU 54

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Raphael Lucas de Sousa e Silva**

Aos 03/03/2017 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Síntese de $Fe_3O_4@SiO_2:phen:Eu^{3+}$: um nanocompósito com propriedade magnética e luminescente**”, apresentada pelo candidato: **Raphael Lucas de Sousa e Silva**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo	Presidente	UFG - Catalão
Prof. Dr. Marcelo Henrique de Sousa	Titular	UNB - Brasília
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Titular	UFG - Catalão

Resultado Final: APROVADO.

Parecer da Comissão Julgadora:

APROVADO COM AS CORREÇÕES INDICADAS.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

Prof. Dr. Marcelo Henrique de Sousa

Representante do PPG Milana Jacob da Silva

() Não houve alteração no título.

Houve. O novo título passa a ser:

SÍNTESE DO $Fe_3O_4@SiO_2:phen:Eu^{3+}$: UM NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO LUMINESCENTE VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

*Dedico este trabalho aos meus pais
João Bosco e Nilva e a minha irmã Lígia e
cunhado Wesley pelo incentivo e confiança.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, não só por toda orientação durante todos esses anos, me ensinando e guiando para o melhor caminho possível, mas também pela amizade e confiança. Sou grato pelos ensinamentos passados a mim que estarão comigo por onde quer que eu vá.

Ao Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado, pelas relevantes atribuições e ideias conferidas a mim ao decorrer deste trabalho, e pela boa amizade durante estes anos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa pela orientação durante meu breve percurso pela UnB.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas fotoluminescentes apresentadas neste trabalho.

Aos técnicos Fermin Aragón (UnB) e Tatiana Santos (UFG) pela realização das respectivas análises de magnetização e microscopia.

A UFG em especial a Unidade Acadêmica Especial de Química da regional Catalão, por toda a estrutura de equipamentos e reagentes para a realização deste trabalho, e a CAPES e CNPq pelo fomento à pesquisa.

A todo o corpo docente e técnico da UAE de Química UFG-RC por todo ensinamento e auxílio durante todos esses anos.

Aos meus amigos Chicão, Allan, Jordana, Nara, Renan, Leo, Serginho Cidinha, Paulo Henrique, Lizandra, Fran e Vanessa pela amizade, e companheirismo por toda uma vida. Sentirei falta das nossas conversas no “muro das lamentações”.

Aos meus amigos Carol, Weber e Ariadne pelo auxílio no laboratório e por deixar os momentos difíceis mais divertidos. Weber muito obrigado pelas estruturas experimentais dos materiais sintetizados.

As alunas de IC Amanda, Letícia, Nathalha e Malu pelas risadas no laboratório e por me fazerem aprender como é ser um professor.

Resumo

Entre os diversos óxidos de ferro estudados, a magnetita (Fe_3O_4) destaca-se, devido ao seu comportamento superparamagnético e a sua alta biocompatibilidade. Propriedades luminescentes trabalhando de forma cooperativa em nanopartículas magnéticas faz com que o material converta certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética ao mesmo tempo, que possibilita a interação por campos magnéticos. No presente trabalho, foi investigada a síntese e a caracterização estrutural, elemental e morfológica de partículas superparamagnéticas/luminescentes formadas pelo revestimento do óxido de ferro por uma rede a base de SiO_2 . O óxido Fe_3O_4 foi sintetizado pelo método de coprecipitação, e o íon terra-rara Eu^{3+} juntamente com ligante 1,10-fenantrolina na rede de SiO_2 , foram responsáveis por processos de transferência de energia inter e intrasistemas que conferiram as propriedades ópticas aos materiais. Os nanocompósitos sintetizados obedeceram a formação de um sistema *core-shell* sendo comprovado pelas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, evidenciando a formação de nanopartículas de tamanhos variados. As composições das fases dos materiais foram caracterizadas por Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho, mostrando a fase cristalina do óxido magnético e a formação do nanocompósito. As propriedades de interesse (magnetismo e fotoluminescência) foram avaliadas e seus respectivos resultados apresentaram concordância entre si, com emissões características do íon Eu^{3+} emitindo uma coloração rosa, e a intensidade de emissão foi equivalente a concentração desta espécie no material. Os materiais apresentaram um comportamento superparamagnético, evidenciando que o recobrimento do óxido não alterou as características magnéticas do Fe_3O_4 , e este por sua vez apresentou uma magnetização de saturação de 55 emu/g com domínio magnético de 8,9 nm. As nanopartículas apresentaram dimensões que indicaram que majoritariamente uma partícula possui apenas um domínio magnético.

Palavras-chave: Magnetismo, nanocompósito, fotoluminescência, *core-shell*.

Abstract

Among the various iron oxides studied, a magnetite (Fe_3O_4) stands out due to its superparamagnetic behavior and its high biocompatibility. Luminescent properties working cooperatively in magnetic nanoparticles with which the material converts certain types of energy into emission of electromagnetic radiation at the same time, which enables an interaction by magnetic fields. In the present work, an investigation and structural, elemental and morphological analysis of superparamagnetic / luminescent particles formed by coating of iron oxide by an SiO_2 base network was carried out. The Fe_3O_4 oxide was synthesized by the coprecipitation method, and in the Eu^{3+} rare earth together with the 1,10-phenanthroline linker in the network of SiO_2 , were responsible for energy transfer processes in systems that checked as optical materials for materials. The nanocomposites synthesized obeyed the formation of a core-shell system and was verified by micrographs obtained by Electron Transmission Electron Microscopy, evidencing a formation of nanoparticles of varied sizes. As the compositions of the phases of the materials were characterized by X-ray Diffraction, Radiated Spark Energy and Absorption Spectroscopy in the Infrared region, showing a crystal phase of the magnetic oxide and a formation of nanocomposite. The properties of interest (magnetism and photoluminescence) were evaluated and the respective results presented agreed with each other, with characteristic emissions of Eu^{3+} emitting a pink coloration, and an emission intensity for a concentration of this species in the material. The materials presented a superparamagnetic behavior, evidencing that the oxide coating did not change as Fe_3O_4 magnetic characteristics, and is in turn presented in a saturation magnetization of 55 emu / g with a magnetic domain of 8.9 nm. As nanoparticles have dimensions that indicate that a part has a magnetic domain.

Keywords: Magnetism, nanocomposite, photoluminescence, core-shell.

Lista de figuras

Figura 1.1: Estrutura do óxido Fe_3O_4 do tipo espinélio inversa.....	18
Figura 1.2: Esquema de $\frac{1}{4}$ da cela unitária da magnetita mostrando as ligações presentes na estrutura bem como seus respectivos ângulos de ligação.....	19
Figura 1.3: Configuração do dipolo magnético para um material diamagnético com e sem a presença de um campo externo.....	21
Figura 1.4: Configuração do dipolo magnético para um material paramagnético com e sem a presença de um campo externo.....	22
Figura 1.5: Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4	23
Figura 1.6: Relação entre tamanho da partícula e comportamento da curva de histerese em materiais magnéticos.....	24
Figura 1.7: Esquema do processo de emissão luminescente em todas as etapas.....	25
Figura 1.8: Diagrama de energia dos níveis eletrônicos de um cristal ou molécula.....	27
Figura 1.9: Esquemática do processo de transferência de energia (a) no material como um todo e (b) entre os níveis energéticos do sensibilizador e o ativador.....	29
Figura 1.10: Ilustração da molécula do ligante 1,10-fenantrolina.....	30
Figura 1.11: Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia em um fenômeno de emissão fotoluminescente por um ligante atuando como antena.....	30
Figura 1.12: Ilustração das moléculas de tetraetoxisilano (TEOS).....	32
Figura 1.13: Ilustração de formas de sistemas do tipo <i>core-shell</i>	34

Figura 1.14: Ilustração da formação <i>core-shell</i> de interesse no presente trabalho.....	35
Figura 3.1: Fluxograma da síntese do óxido Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação.....	40
Figura 3.2: Fluxograma da síntese do composto SPE.....	41
Figura 3.3: Fluxograma da síntese do nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE.....	43
Figura 4.1: Difratogramas do óxido Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes temperaturas.....	49
Figura 4.2: Difratogramas dos materiais Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE.....	51
Figura 4.3: Difratogramas do $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE com variações de componentes.....	52
Figura 4.4: Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld do (a) Fe_3O_4 puro, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-32:8:2 e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-64:4:1.....	54
Figura 4.5: Modelos estruturais experimentais da célula unitária do a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-64:4:1 e c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-32:8:2.....	56
Figura 4.6: Espectros de infravermelho dos componentes presentes no sistema <i>core-shell</i>	58
Figura 4.7: Análise semi-quantitativa do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-64:8:2 por EDX.....	60
Figura 4.8: Análise semi-quantitativa do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-32:8:2 por EDX.....	60
Figura 4.9: Micrografia do óxido Fe_3O_4 em diferentes escalas.....	61
Figura 4.10: Micrografias do <i>core-shell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-32:8:2 em diferentes escalas.....	63
Figura 4.11: Micrografias do <i>core-shell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SPE-64:8:2 em diferentes escalas.....	64

Figura 4.12: Análise elemental do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ pela análise microscópica.....	65
Figura 4.13: Espectros de emissão fotoluminescente do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:x:y}$ obtidos com $\lambda_{\text{exc}}=350,7$ nm.....	66
Figura 4.15: Diagrama de cromaticidade com a respectiva cor encontrada para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$	68
Figura 4.16: Espectros de emissão fotoluminescente do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:x:y}$ obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7$ nm.....	69
Figura 4.17: Comparação dos espectros de emissão fotoluminescente obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7$ nm do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ em temperatura ambiente e calcinados à 500°C por 2h.....	70
Figura 4.18: Comparação dos espectros de emissão fotoluminescente obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7$ nm do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 1 g de magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,5 g de magnetita e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,1 g de magnetita.....	71
Figura 4.19: Comparação das emissões fotoluminescentes mais intensas dos materiais sintetizados.....	72
Figura 4.20: Magnetização do Fe_3O_4 puro.....	73
Figura 4.21: Coercitividade do óxido Fe_3O_4	75
Figura 4.22: Magnetização dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$ nos cinco sistemas distintos.....	76

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Variações realizadas nas sínteses dos materiais <i>core-shell</i>	42
Tabela 4.1: Parâmetros e refinamento de estrutura a partir do difratograma experimental dos materiais sintetizados.....	53
Tabela 4.2: Parâmetros da rede cristalina dos materiais sintetizados obtidos pelo refinamento Rietveld.....	55

Lista de abreviaturas

DRX – Difração de Raios X

E – Eu^{3+}

EDX – Energia dispersiva de raios X

IV – Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

P – phen

phen – 1,10 fenantrolina

S – SiO_2

SPE – $\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$

TEOS – tetraetoxisilano

TR – terra-rara

UV – Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta

EXC – Excitação

S – Sensitizador

E.T – Energia transferida

A – Ativador

EM - Emissão

Sumário

1. Introdução.....	16
1.1 Óxidos de Ferro.....	17
1.2 Magnetismo.....	20
1.3 Luminescência.....	25
1.4 Nanocompósitos.....	32
1.4.1 Sistema <i>core-shell</i>	33
2. Objetivos.....	36
2.1 Objetivo geral.....	37
2.2 Objetivos específicos.....	37
3. Parte experimental.....	38
3.1 Síntese do óxido magnetita (Fe_3O_4).....	39
3.1.1 Reagentes utilizados.....	39
3.1.2 Método coprecipitação.....	39
3.2 Síntese do $\text{SiO}_2/\text{phen}/\text{Eu}^{3+}$ (SPE).....	40
3.2.1 Reagentes utilizados.....	40
3.3 Síntese das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$	41
3.4 Métodos de caracterização.....	43
3.4.1 Difração de raios X (DRX).....	43
3.4.2 Energia dispersiva de raios X (EDX).....	44
3.4.3 Microscopia eletrônica.....	45
3.4.4 Magnetização.....	46
3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	46
3.4.6 Medidas de fotoluminescência.....	47
4. Resultados e discussão.....	48
4.1 Difração de raios X (DRX).....	49
4.2 Análise da composição das fases.....	57
4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	61
4.4 Emissão fotoluminescente.....	66
4.5 Medidas de magnetização.....	73
5. Conclusões.....	78
6. Referências bibliográficas.....	81

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Óxidos de Ferro

O ferro é o elemento mais abundante na Terra, onde uma pequena parte, comumente encontrada no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com átomos de oxigênio, silício ou enxofre. A maior parte deste elemento na crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é facilmente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ($\alpha, \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 70% em massa de ferro, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), 63% em massa de ferro, e magnetita (Fe_3O_4), com percentual aproximado de 72% em massa. Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. [1-3]

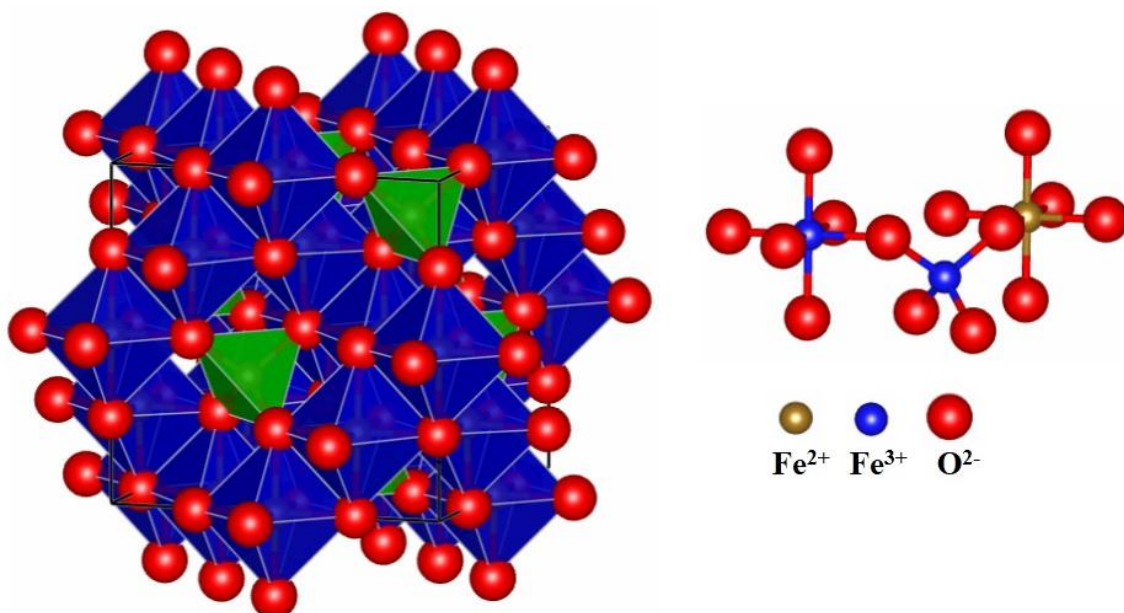
As espécies catiônicas do ferro que formam ligações estáveis com ânions de oxigênio formam assim os óxidos de ferro. Estes compostos químicos (óxidos ou hidróxidos) são amplamente distribuídos na natureza, desempenhando um papel importante em muitos processos geológicos e biológicos, e são amplamente utilizados como minérios de ferro, pigmentos e catalisadores. O óxido de ferro (II) é um pó de cor preta com a fórmula química FeO . Trata-se do elemento químico ferro no estado de oxidação +2 ligado ao íon O^{2-} . Sua forma mineral é conhecida como wustita, adotando estrutura cúbica onde os átomos de ferro são octaedricamente coordenados pelos átomos de oxigênio, e estes por sua vez octaedricamente coordenados pelos átomos de ferro. [4,5]

O óxido de ferro (III) é um composto inorgânico com a fórmula Fe_2O_3 , ocorrendo de forma natural como mineral hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de cor marrom avermelhado, entretanto também pode formar-se como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este mineral é a principal fonte de ferro para a indústria siderúrgica, e possui caráter diamagnético. O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem a estrutura romboédrica e é a forma mais comum deste óxido. Suas propriedades magnéticas dependem de alguns fatores, como temperatura, pressão e tamanho de partícula, apresentando

caráter antiferromagnético abaixo de 260 K (temperatura de transição Morin), e ferromagnética fraca entre 260K e 950 K de temperatura de Néel. [5-11]

A terceira espécie dos óxidos de ferro é o óxido de Ferro (II, III). Este composto químico de fórmula Fe_3O_4 é comumente encontrado na natureza em rochas ígneas como mineral magnetita. Através da segregação magmática, a magnetita pode tornar-se um dos principais constituintes da rocha e formar grandes corpos de minério. Este óxido é encontrado em laboratórios como um pó preto que pode ser obtido por diversos métodos de síntese, entre eles destacando-se o método de coprecipitação, pelo baixo custo, facilidade de processamento e obtenção de partículas em escala manométrica, apresentando excelentes propriedades magnéticas. Este método de síntese corresponde a precipitação de espécies normalmente solúveis que se incorporam à espécies responsáveis pela formação de um precipitado no meio, podendo ocorrer por reações físicas ou químicas. A estrutura cristalina deste óxido é estrutura do tipo espinélio inverso com a deposição dos íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos e íons Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos e tetraédricos na célula unitária. A figura 1.1 ilustra a estrutura cristalina da magnetita. [3,5,6]

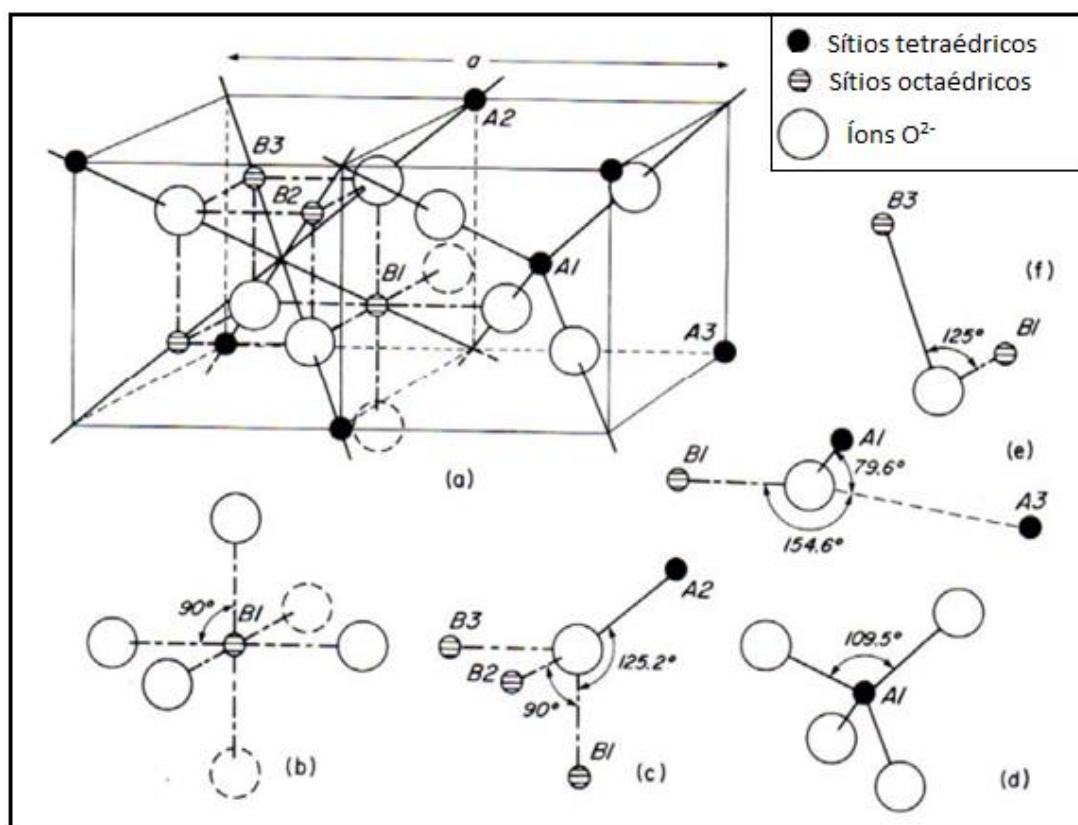
Figura 1.1: Estrutura do óxido Fe_3O_4 do tipo espinélio inversa.



A maioria dos óxidos com estrutura de espinélio é formada pela combinação $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$, indicados pela fórmula geral AB_2O_4 . A estrutura do

espinélio consiste em um arranjo cúbico de face centrada dos íons O^{2-} no qual os cátions A^{2+} residem em sítios tetraédricos e os cátions B ocupam os sítios octaédricos. Na estrutura espinélio inversa, a distribuição dos cátions é $B[AB]O_4$, com o cátion B^{3+} distribuído tanto na geometria tetraédrica quanto octaédrica. O composto estabelece a estrutura espinélio ou espinélio inversa de acordo com o *fator de ocupação* que ele apresenta, onde este fator é a fração de átomos B nos sítios tetraédricos. Quando o íon A^{2+} possui camada externa d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , e o outro cátion do composto é o íon Fe^{3+} , geralmente tem-se a estrutura invertida. Esta preferência pode ser relacionada à falta de estabilização do campo ligante para os íons Fe^{3+} (d^5 spin alto) nos sítios octaédricos e tetraédricos, e à estabilização de campo ligante dos outros íons da estrutura no sítio octaédrico. No óxido magnetita, as ligações entre os íons de ferro se fazem através dos íons de oxigênio, ocorrendo em vários ângulos, como mostra a figura 1.2, em que a ligação B1-O2-B2 ocorre a 90° e a ligação B1-O2-A2 ocorre a $125,2^\circ$. [4,8,9,12-16]

Figura 1.2: Esquema de $\frac{1}{4}$ da cela unitária da magnetita mostrando as ligações presentes na estrutura bem como seus respectivos ângulos de ligação. [9]



1.2. Magnetismo

O magnetismo é o fenômeno pelo qual os materiais impõem uma força ou influência de atração e repulsão sobre outros materiais. Estas forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente gerando dipolos magnéticos. Materiais com estas características podem ser considerados como pequenos ímãs compostos por um polo norte e um polo sul. Quando um campo magnético (H) é aplicado a um material, o sinal de resposta é escrito em termos de indução magnética (B). A relação entre B e H é uma propriedade intrínseca de cada sistema, podendo ser de forma linear ou se relacionarem de uma forma mais complexa. Esta relação pode ser escrita através de duas contribuições para indução magnética, sendo estas, uma que surge naturalmente do campo magnético ($\mu_0 H$), e outra relacionada às propriedades dos materiais em termos de magnetização ($\mu_0 M$). A equação 1.1 descreve a relação destes termos perante a indução magnética. [8,17,18]

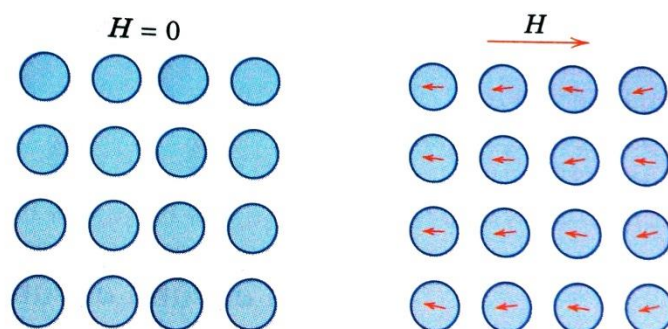
$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (1.1)$$

As propriedades magnéticas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que se originam do movimento em órbita ao redor do núcleo, e pela própria rotação do elétron em torno do seu eixo. O momento magnético resultante de um átomo é, então, a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo tanto as contribuições orbitais quanto as de spin, e levando-se em consideração os cancelamentos de momentos. A resultante dá origem aos tipos de magnetismo no determinado material, que incluem o diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. Em linhas gerais os compostos são classificados como diamagnéticos se eles são repelidos (ou não atraídos) por um campo magnético, como paramagnéticos se apresentarem atraídos por este campo e ferromagnéticos se apresentarem um momento magnético permanente na ausência do campo externo. [4,17,18]

O diamagnetismo, observado em compostos com spins totalmente emparelhados, é uma forma fraca de magnetismo, induzido por uma mudança

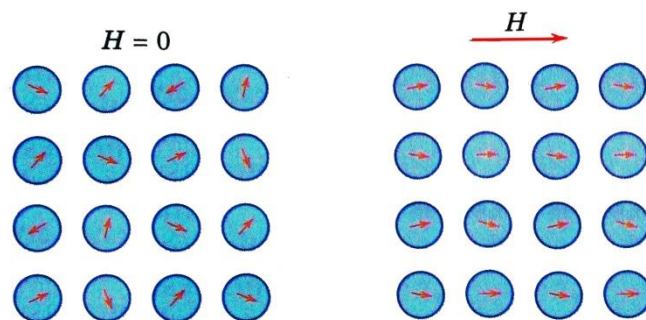
no movimento orbital dos elétrons causada pela aplicação de um campo magnético. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e ocorre em uma direção oposta à do campo aplicado H . Dessa forma, a magnitude do campo B no interior de um sólido diamagnético é menor que no vácuo. A figura 1.3 ilustra as configurações de dipolo magnético atômico para um material diamagnético. [4,18]

Figura 1.3: Configuração do dipolo magnético para um material diamagnético com e sem a presença de um campo externo. [18]



Compostos com spins desemparelhados apresentam caráter paramagnético. Este comportamento origina-se nestes materiais por possuírem momentos de dipolos permanentes devido ao cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de spin. Este fato faz com que na ausência de um campo magnético externo, as orientações dos momentos magnéticos atômicos do material sejam aleatórias, e na presença do campo aplicado eles são acionados individualmente, sem qualquer interação mútua entre dipolos adjacentes orientando-se na direção do campo magnético externo (figura 1.4). Isto faz com que a interação do material com o campo magnético externo seja intensificada, tornando a permeabilidade magnética relativa maior que no vácuo. [4,18]

Figura 1.4: Configuração do dipolo magnético para um material paramagnético com e sem a presença de um campo externo. [18]


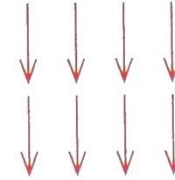
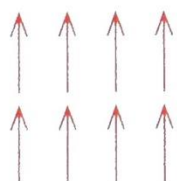
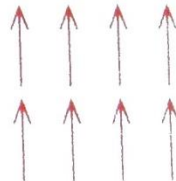


A intensidade do paramagnetismo de um composto é normalmente descrita em termos do seu momento de dipolo magnético (m), ou seja, quanto mais alto o momento de dipolo magnético maior será o paramagnetismo do material. Este momento de dipolo magnético possui suas origens no momento angular do orbital e spin atômico. Quando um átomo ou íon é parte de um composto, qualquer momento angular de orbital é normalmente suprimido, como resultado das interações dos elétrons com seu ambiente. Entretanto, o momento angular de spin dos elétrons permanece e dá origem ao paramagnetismo de spin. [4]

Certos materiais (geralmente metálicos) apresentam um momento magnético permanente e uma alta magnetização, na ausência de um campo magnético externo. Estes materiais são chamados de ferromagnéticos, e seus momentos magnéticos permanentes resultam dos momentos magnéticos atômicos dos spins dos elétrons que não são cancelados em consequência da estrutura eletrônica. Um alto acoplamento de interações faz com que os momentos magnéticos de spin dos átomos adjacentes na estrutura, alinhem-se uns aos outros mesmo na ausência de um campo magnético externo. Alguns materiais cerâmicos, denominados ferrimagnéticos, apresentam características semelhantes a estas, diferenciando apenas na fonte de seus momentos magnéticos resultantes. Os átomos distintos na estrutura cristalina destes materiais dão origem a diferentes momentos magnéticos de spin, que não se cancelam por completo perante as interações adjacentes. O óxido Fe_3O_4 , expressa de forma clara o momento magnético resultante ferrimagnético a partir

do comportamento dos spins de cada espécie de ferro presente em sua composição. Os spins dos íons Fe^{3+} situados em sítios octaédricos acoplam-se de forma antiparalela com os spins presentes nos sítios tetraédricos, e os spins dos íons Fe^{2+} permanecem constantes, não havendo nenhum cancelamento. A figura 1.5 ilustra esta configuração dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . [18]

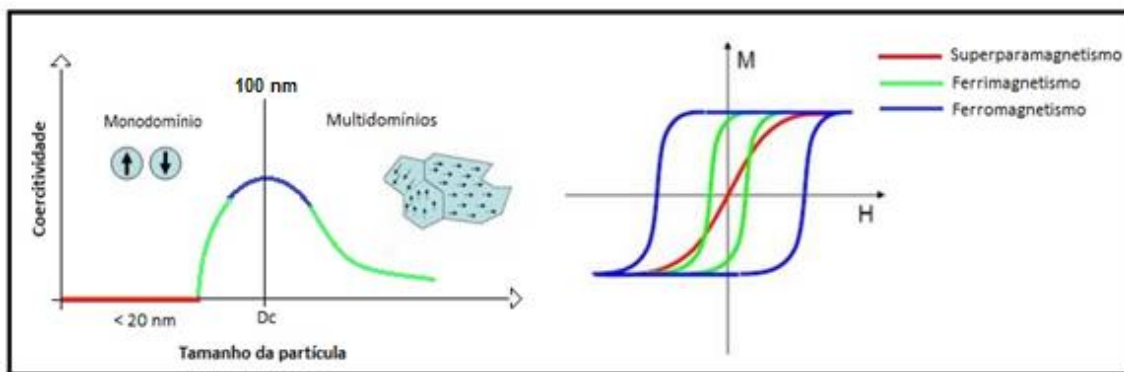
Figura 1.5: Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4 . [18]

<i>Cátion</i>	<i>Sítio Octaédrico da Rede</i>	<i>Sítio Tetraédrico da Rede</i>	<i>Momento Magnético Resultante</i>
Fe^{3+}			Cancelamento completo
Fe^{2+}		—	

Este comportamento faz com que as partículas de Fe_3O_4 , quando em dimensões diminutas, apresentem uma característica conhecida com superparamagnetismo. Esta propriedade faz com que o óxido magnetita seja orientado por um campo magnético externo, porém ao cessar este campo, os momentos magnéticos de spin retornam a sua orientação inicial sem que haja magnetização residual do campo aplicado. Materiais magnéticos são divididos em regiões conhecidas como domínios magnéticos, que são separados de acordo com a resultante de todos os momentos magnéticos de spin na determinada área do material. O tamanho da partícula/cristalito tem ligação direta com o número de domínios magnéticos e conseqüentemente na resposta da interação do material com o campo magnético externo. Tal propriedade superparamagnética, faz com que estas partículas atraiam grande interesse em

aplicação como marcadores ou sensores biológicos, permitindo sua utilização em ensaios imunológicos, como por exemplo, em terapias antitumorais, uma vez que, com a utilização de um campo magnético externo é possível obter o controle da sua posição, e não reter o magnetismo desta aplicação no meio biológico após a anulação do mesmo. A relação entre a propriedade magnética e tamanho da partícula está expressa na figura 1.6. [19-21]

Figura 1.6: Relação entre tamanho da partícula e comportamento da curva de histerese em materiais magnéticos. (Adaptado de: <http://bme240.eng.uci.edu/students/08s/ykim30/02.htm>)



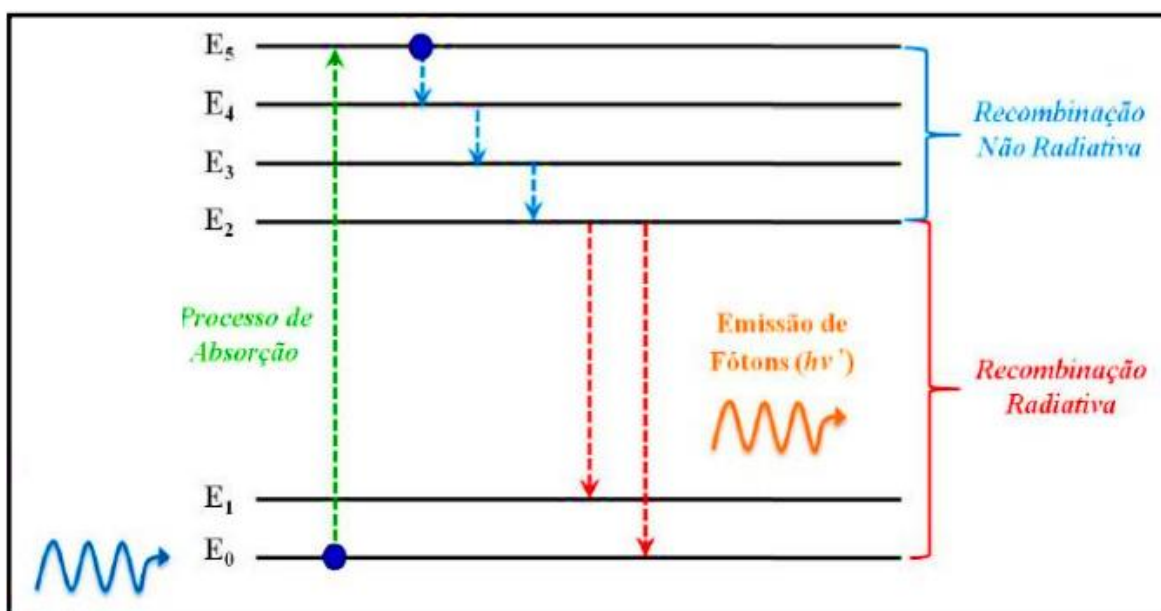
Quando expostos a um campo magnético externo, os domínios magnéticos dos materiais são orientados gradativamente de acordo com que esse campo é intensificado até um ponto de máximo de magnetização, conhecido como magnetização de saturação. Quando em dimensões diminutas, materiais magnéticos apresentam um número mínimo de domínios magnéticos que facilita a orientação dos momentos magnéticos de spin até a saturação. Na inversão deste campo externo, a desmagnetização dos momentos magnéticos de spin no material, gera uma curva de histerese coercitiva, que aumenta de acordo com a remanência magnética nos domínios, e esta por sua vez, é proporcional ao número de domínios magnéticos do material. [18]

1.3. Luminescência

Luminescência é um fenômeno óptico que ocorre quando uma determinada fonte de energia excita um elétron, e o mesmo tem como resposta a emissão de radiação na forma de fótons de luz na perda dessa energia para voltar para o seu estado fundamental. Um composto, seja orgânico ou inorgânico, é dito então luminescente se ele emitir esta radiação após ter sido eletronicamente excitado, podendo esta emissão ser observada em todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida. A radiação eletromagnética emitida por esses compostos ocorre geralmente na região do visível, mas também pode ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta e infravermelho. [4,22,23]

A luminescência compete com outra forma de dissipação de energia chamada de decaimento não radiativo, que gera fônons de calor pela degradação térmica da energia para o ambiente. A figura 1.7 esquematiza o processo da emissão luminescente, bem como o decaimento não radiativo do elétron excitado.

Figura 1.7: Esquema do processo de emissão luminescente em todas as etapas.

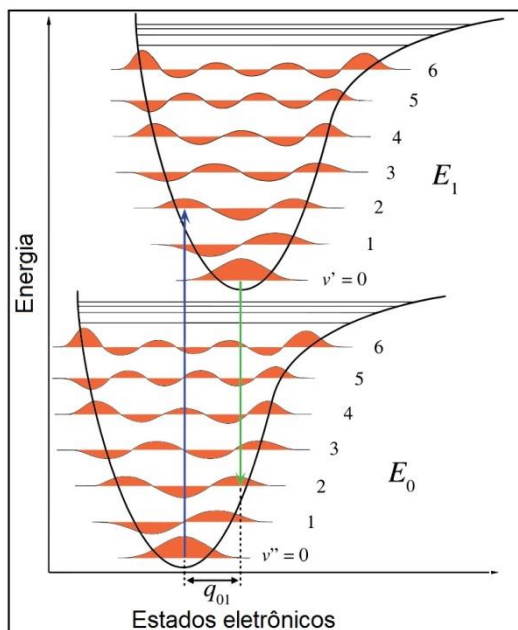


O processo de decaimento não radiativo é um processo lento e ocorre devido aos estados excitados estarem próximos uns aos outros, de tal forma que consigam transferir este elétron excitado por entre eles durante a etapa da recombinação buraco-elétron. O processo de emissão luminescente, por sua vez, é dividido e classificado de acordo com seu tempo de duração. Se for um processo rápido, o mesmo é tradicionalmente chamado de fluorescência, entretanto se a luminescência persistir após a radiação excitante ser encerrada, ou seja, um processo de decaimento radiativo lento, este fenômeno é chamado de fosforescência. [4,18,24]

Para que haja fluorescência é necessário que o estado excitado que agrega o elétron tenha a mesma multiplicidade do estado de mais baixa energia o qual ele decairá. Quando essa compatibilidade quântica é obedecida ocorre um acoplamento entre esses estados de mesma multiplicidade em um processo permitido por spin, fazendo com que o fenômeno óptico observado seja rápido em escala de nanossegundos. Frequentemente durante o processo de recombinação buraco-elétron, o estado excitado que agrega o elétron não possui mesma multiplicidade que o estado de mais baixa energia, desta forma o elétron sofre recombinação entre sistemas no decaimento não radiativo até alcançar um microestado de mesma multiplicidade possibilitando então a fluorescência. O processo de fosforescência ocorre quando o estado excitado e o estado fundamental possuem multiplicidades diferentes, acarretando em um cruzamento intersistemas de conversões não radiativas em um processo proibido por spin, que por sua vez prolonga a emissão luminescente. [4,24]

A característica dos espectros de emissão é gerada a partir do tipo de transição eletrônica entre os estados fundamentais e excitados. Os estados energéticos de uma molécula ou sólido cristalino, são arranjados em forma de parábolas, como ilustrado na figura 1.8.

Figura 1.8: Diagrama de energia dos níveis eletrônicos de um cristal ou molécula. (adaptado de: <http://chemistry.stackexchange.com/questions/46516/what-is-the-franck-condon-region>)



Quando a parábola superior encontra-se desalinhada à parábola inferior, significa que o composto encontra-se com modo vibracional diferente ao modo vibracional do estado fundamental. Logo, quando o elétron é excitado, ele inevitavelmente, nesta situação, não retornará ao seu estado fundamental no mesmo alinhamento. Quando isso ocorre, a emissão gera um espectro na forma de banda larga. Por outro lado, quando não há deslocamento entre as parábolas, o modo vibracional do estado excitado é igual ao fundamental e o espectro de emissão gerado é uma linha estreita. [24]

Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si pela energia utilizada na etapa de excitação. Dentre elas cita-se a quimiluminescência, eletroluminescência e a fotoluminescência. Quando o processo luminescente usa fótons como fonte excitante, o mesmo é denominado de emissão fotoluminescente. [23,25-27]

Alguns óxidos ou complexos inorgânicos podem ser somados com íons terras-raras que conferem aos mesmos a propriedade luminescente. Estes íons em materiais cerâmicos dão origem a um certo grau de desordem em sua estrutura, criando níveis energéticos entre as bandas de valência e condução que propiciam as transições eletrônicas responsáveis pelas emissões

fotoluminescentes, bem como podem criar efeitos intrínsecos de transições eletrônicas com moléculas de ligantes com alta absorvidade molar. [28-30]

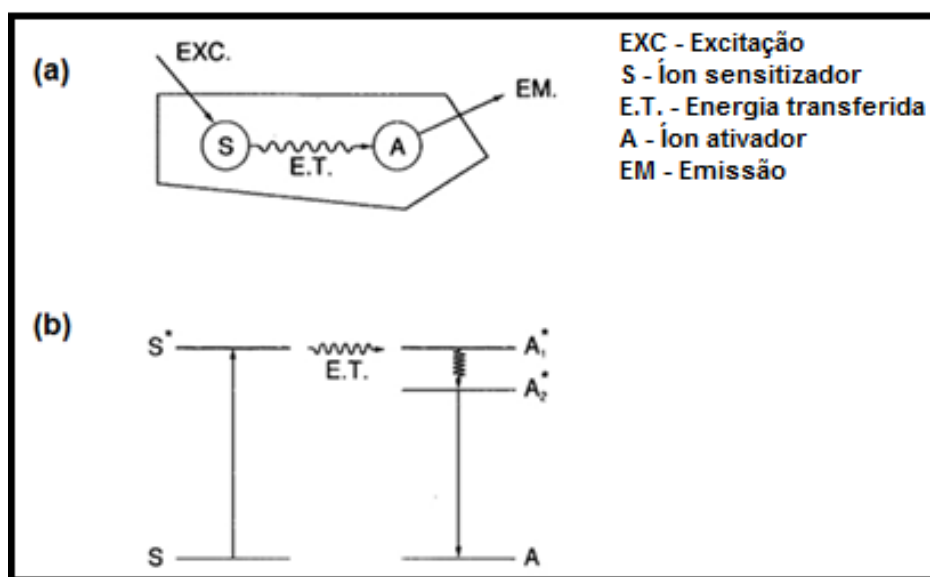
Estes elementos conhecidos como terras-raras são os elementos que constituem a família dos lantanídeos e mais dois elementos no grupo III B (escândio e ítrio) na tabela periódica. Os mesmos obedecem a uma distribuição eletrônica comum entre eles nas camadas 5d e 6s, e a maioria deles se diferenciam por possuírem a camada semipreenchida 4f. Estes elétrons presentes no orbital f na quarta camada sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas subsequentes (5s, 5p e 6s), fazendo com que não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Com o aumento do número atômico no decorrer da série, o número de elétrons blindados na camada 4f aumenta, provocando uma carga nuclear efetiva significativa, que implica na diminuição dos raios iônicos. [4,31]

Como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série, sendo classificados como ácidos duros coordenando-se preferencialmente com bases duras, e esta diferença é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações em suas propriedades. As emissões luminescentes destes íons surgem de transições radiativas entre os níveis de configuração eletrônica $4f^n$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Entretanto, devido as interações coulombianas e interações spin-órbita, a degenerescência é eliminada e os níveis energéticos tomam proporções energéticas distintas, possibilitando transições internas $f-f$ que geram emissões ópticas muito finas. Em contrapartida, alguns desses íons, como por exemplo, Eu^{3+} e Ce^{3+} , podem sofrer transições ópticas $4f - 5d$ originando bandas mais largas e mais intensas. [31]

Apesar de possível, emissões luminescentes por excitação direta de alguns íons lantanídeos é pouco eficiente, devido à baixa absorvidade molar dos mesmos. Logo, usa-se em geral outras espécies químicas que consigam absorver fótons de luz e transferir esta energia absorvida para o íon que emite a radiação luminescente. Estas espécies absorptivas são denominadas de

sensibilizadores, que promovem uma transferência de energia intermolecular ao íon emissor, a figura 1.9 ilustra de forma simples esse fenômeno. Alguns ligantes com alta absortividade molar são usados para proporcionarem emissões fotoluminescentes, antes não efetivas, por um fenômeno conhecido como efeito antena. [24,32]

Figura 1.9: Esquemática do processo de transferência de energia (a) no material como um todo e (b) entre os níveis energéticos do sensibilizador e o ativador. [24]



O efeito conhecido como efeito antena ocorre em complexos de lantanídeos pela transferência de energia de ligantes cromóforos para os íons centrais terras-raras. Entre a etapa de absorção até o ponto de emissão, o elétron-fóton pode tomar diferentes caminhos. A princípio o ligante absorve a energia do fóton, excitando os elétrons do estado fundamental (singleto) para patamares superiores de energia, que determinam as etapas de transferência desse elétron. A transferência quanticamente plausível para a fotoluminescência pode variar de acordo com a antena e o íon utilizado no material. Dentre os ligantes utilizados como antena, o 1,10-fenantrolina (phen) vem apresentando resultados interessantes em pesquisas ópticas, por este composto orgânico heterocíclico possuir regiões cromóforas que lhe conferem uma alta absortividade molar de fótons (figura 1.10). A presença de dois nitrogênios possibilita que este ligante da família das piridinas atue comumente como agente

quelante para íons metálicos. [33-36] As etapas listadas abaixo e representadas na figura 1.11 são referentes às transições eletrônicas presentes no efeito antena usando o íon Eu^{3+} , utilizado neste trabalho:

Figura 1.10: Ilustração da molécula do ligante 1,10-fenantrolina.

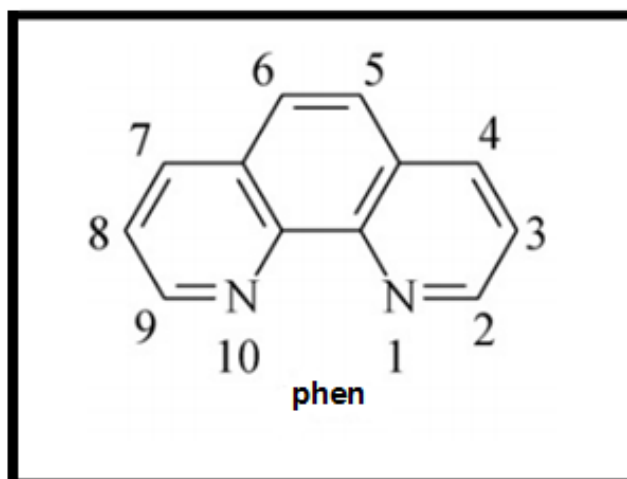
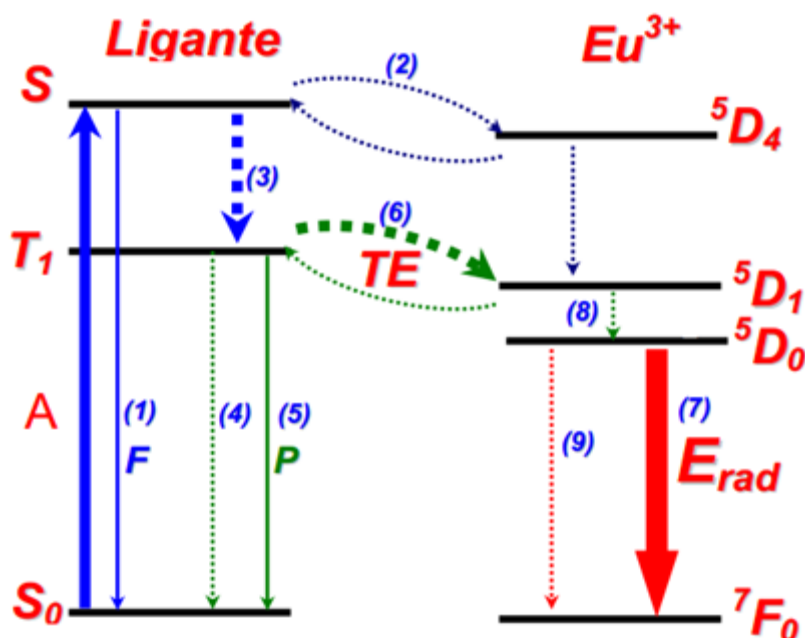


Figura 1.11: Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia em um fenômeno de emissão fotoluminescente por um ligante atuando como antena.



- **Fluorescência do ligante (1):** Essa transição ocorre do estado excitado singlete (S_1) do ligante ao seu estado fundamental (S_0). Essa transição acontece se não há relaxação cruzada no sistema ou se a mesma não é

favorecida. Podendo ocorrer também um decaimento não radiativo entre esses estados de mesma multiplicidade por um processo de conversão interna.

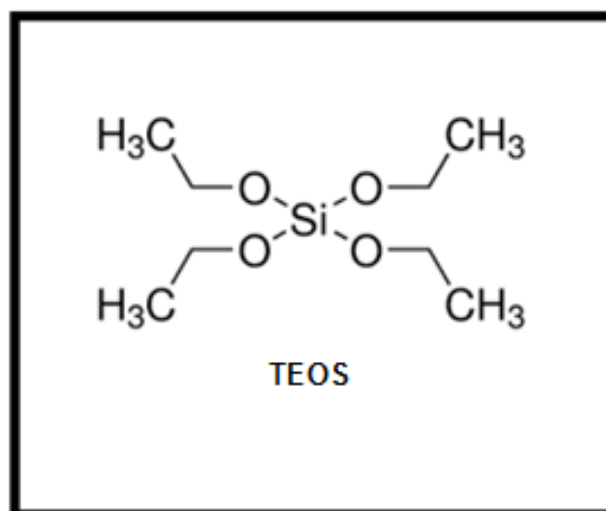
- **Transferência de energia entre os estados S_1 do ligante para 5D_4 do íon terra-rara TR^{3+} (2):** Após a excitação, o elétron-fóton pode ser transferido para o íon lantanídeo populando seu estado de mais alta energia, sofrendo um decaimento não radiativo até o estado excitado que pode favorecer a emissão.
- **Decaimento não radiativo de relaxação cruzada interna (S_1-T_1) (3):** O elétron energizado pode sofrer um decaimento não radiativo do estado de alta energia S_1 do ligante para seu estado triplete (T_1) por um processo de cruzamento intersistema. Após esse conjunto de etapas, a partir daí podem ocorrer mais três possibilidades.
- **Relaxação não radiativa do estado T_1 para S_0 (4):** Essa transição ocorrerá se não houver transferência favorável de energia do ligante para o íon central. O elétron decai não radiativamente para o estado fundamental do ligante liberando fônons de calor.
- **Relaxação radiativa do estado T_1 para S_0 (5):** Se plausível, o elétron sofrerá um decaimento radiativo por um tempo relativamente longo e pouco intenso, ocorrendo então a fosforescência do ligante, esta etapa depende muitas vezes da natureza do ligante e do ambiente em que o material se encontra.
- **Transferência de energia do estado T_1 do ligante para o íon terra-rara (6):** O estado triplete do ligante pode também transferir energia para o íon terra-rara, desde que, o nível excitado do íon seja de energia inferior ao estado T_1 do ligante. Uma vez que ocorrida esta transferência para um estado excitado do lantanídeo de mesma multiplicidade do seu estado fundamental, é possível o decaimento radiativo (7), ou uma relaxação não radiativa até se tornar possível (8), emitindo fótons de luz em comprimentos de onda característicos do íon em questão, e em raras situações quando essa emissão não é favorecida, ocorre a perda de energia na forma de fônons para o ambiente (9). [37-40]

1.4. Nanocompósitos

Materiais nanocompósitos quando possuem propriedades fotoluminescentes atraem grande interesse no ramo científico em áreas de concentrações químicas e biológicas. São materiais de fácil obtenção e baixo custo, que apresentam propriedades interessantes de modificação superficial, complexação e possibilidades de dopagem. Os mesmos quando em conjunto com espécies químicas que conferem a capacidade luminescente em sua rede, apresentam uma fluorescência forte e estável tornando-os potencialmente aplicáveis em dispositivos ópticos no ramo tecnológico, da saúde e ciências forenses. [41-44]

Nanocompósitos sintetizados a partir de uma fonte de silício formam uma matriz que abrange as demais espécies químicas responsáveis pelas propriedades do material. De forma recorrente, esta fonte de Si são sílicas mesoporosas sintetizadas por diferentes rotas de síntese e/ou tetraetoxisilano (TEOS), ilustrado na figura 1.12, um composto com quatro grupos éteres, diretamente ligados ao átomo de silício, que se ligam uns aos outros e nas demais moléculas formando uma rede. Para conferir propriedades luminescentes à nanocompósitos a base de TEOS, usa-se um íon terra-rara inicialmente complexado com ligantes orgânicos que promovem o efeito antena na emissão fotoluminescente, tal como o ligante phen. [45-47]

Figura 1.12: Ilustração das moléculas de tetraetoxisilano (TEOS).



O ligante phen em termos de comparação com aminas alifáticas é uma base fraca, uma vez que os elétrons dos átomos doadores estão pouco disponíveis a fazer ligações pela influência do heteroátomo nitrogênio e sua vizinhança. Por outro lado, este ligante forma facilmente complexo com metais de transição em meio aquoso, principalmente com elementos da primeira série de transição. A razão para que complexos metal-phen sejam altamente estáveis neste meio, é que a alta solvatação do metal juntamente com a baixa hidrofiliabilidade do ligante promovem uma contribuição de entalpia favorável a formar fortes ligações de coordenação além do que os orbitais π semipreenchidos fazem com que os compostos dessa classe, em particular a fenantrolina e bipyridina tenham alto potencial de aceitadores π , que estabilizam metais com números de oxidação baixos. Sua presença em meio aquoso pode proporcionar a caracterização de substâncias que o possuam como componente, uma vez que a 1,10-fenantrolina é caracterizada pela absorção de radiação UV, proveniente das transições eletrônicas π - π^* . Logo, este composto abrange um leque de aplicações, uma vez que apresenta boas absorções de radiação, conseguindo atuar como antena para íons lantanídeos, e complementa com alta estabilidade de coordenação no meio aquoso, tal como em estado sólido quando ligado aos grupos silanóis formados pelo TEOS. [48,49]

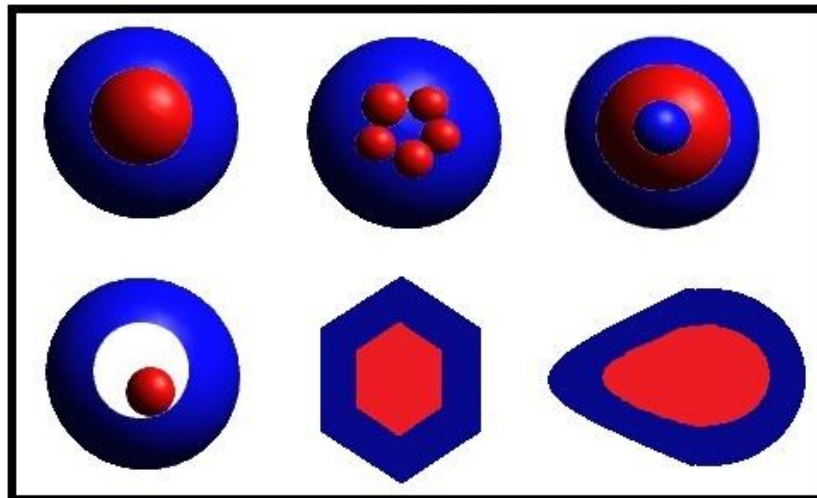
1.4.1 Sistema *core-shell*

Um modelo de nanocompósito bastante reconhecido é o sistema *core-shell*. Este sistema baseia-se no recobrimento de um determinado material que atue como núcleo (*core*), por outro material que atue como casca (*shell*). Esta combinação de dois ou mais materiais, uns agindo como matriz e outros como cápsulas resultam em estruturas com funcionalidade e propriedades físicas e químicas diferentes das observadas nos materiais precursores da síntese. A formação *core-shell* pode ou intensificar a propriedade do composto ou conferir duas ou mais propriedades distintas ao material. [50,51]

A forma com que este tipo de sistema é formado varia em cada método de síntese, seguindo o fenômeno de crescimento epitaxial. O termo epitaxia vem

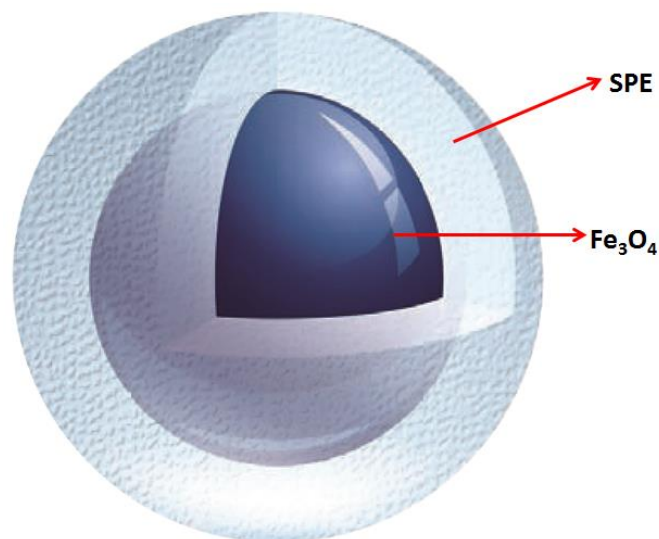
do grego *epi* = sobre e *taxia* = arranjo “arranjo sobre”, que por sua vez descreve o crescimento ou deposição de um composto sobre matrizes cristalinas que segue a orientação dos arranjos atômicos que a formam. Essa tendência de combinação de espécies para a formação de compósitos do tipo *core-shell* podem gerar tipos diferentes de formas no material sintetizado. A figura 1.13 ilustra pelo menos seis tipos de formas de partículas que obedecem a esse tipo de sistema. [52-55]

Figura 1.13: Ilustração de formas de sistemas do tipo *core-shell*.



Quando um dos integrantes desse sistema possui propriedades magnéticas e o outro fotoluminescente, o material resultante pode apresentar sinergia entre essas duas propriedades para ampliar possibilidades para aplicação científica e tecnológica. A proposta que engajou o presente trabalho foi a síntese de um sistema *core-shell* de forma esférica, com as propriedades magnéticas e fotoluminescentes. O intuito foi a obtenção de nanopartículas do óxido Fe_3O_4 esféricas e o recobrimento destas nanopartículas com $\text{SiO}_2:\text{Phen}:\text{Eu}^{3+}$ (SPE), que seguiria a ordem epitaxial esférica do óxido de ferro. A figura 1.14 ilustra a morfologia de interesse no material.

Figura 1.14: Ilustração da formação *core-shell* de interesse no presente trabalho. (Adaptado de <http://ymc.de/ymc-meteoric-core.html>)



A fase superparamagnética do Fe_3O_4 co-existindo com um material biocompatível e luminescente avança pesquisas desse tipo de sistema em áreas da medicina e farmácia. Estes nanocompósitos formados podem ser modificados superficialmente para fins de transporte de medicamentos que pode acelerar o efeito do mesmo, e em tratamento antitumoral reduzir os efeitos da quimioterapia. A morfologia esférica de materiais desse tipo aumenta a área de adsorção, seja essa física ou química, de medicamentos em sua superfície, bem como seu transporte no meio biológico. Uma vez obtido o sistema, o mesmo por apresentar propriedades fotoluminescentes, pode ser monitorado por sondas durante o processo de transporte, e seu percurso pelo organismo, controlado com mais facilidade por um campo magnético externo, já que o mesmo também possui propriedades magnéticas. O controle das nanopartículas diminui a área danificada pelos tratamentos antipatogênicos, que ainda demonstram altos danos tanto para células tumorais quanto saudáveis. A alta seletividade do medicamento para os grupos patogênicos na célula fazem com que estes sejam liberados com facilidade pelo nanotransportador. [56-59]

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanocompósitos que apresentem comportamento superparamagnético e luminescente simultaneamente. A composição dos nanocompósitos sintetizados envolve um núcleo de Fe_3O_4 e uma casca de SiO_2 contendo uma molécula sensibilizadora (phen) e um íon terra-rara emissor (Eu^{3+}).

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método de coprecipitação.
- Recobrir partículas de Fe_3O_4 com um material que possibilita o estudo óptico.
- Obter um nanocompósito do tipo *core-shell* com o óxido Fe_3O_4 atuando como *core* e SiO_2 :phen: Eu^{3+} atuando como *shell*.
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os nanocompósitos sintetizados.
- Estudar as propriedades magnéticas dos materiais sintetizados, pela curva de histerese no estudo de magnetização de saturação.
- Estudar as propriedades luminescentes dos materiais sintetizados pelos espectros de emissão fotoluminescente.

Capítulo 3

Parte experimental

3. Parte experimental

3.1. Síntese do óxido magnetita (Fe₃O₄)

3.1.1. Reagentes utilizados

- Ácido Clorídrico (HCl) 36,5-38%
- Água destilada (H₂O)
- Cloreto de ferro (III) (FeCl₃) 97-102%
- Hidróxido de amônio (NH₄OH) 27%
- Sulfato de ferro (II) (FeSO₄) 99%

3.1.2. Método coprecipitação

O método escolhido para a síntese do óxido magnetita foi o método de coprecipitação. Neste método os íons Fe (II) e Fe (III) em meio aquoso são precipitados na forma de óxido magnetita pela adição de grupos OH⁻ no meio. Para a síntese do Fe₃O₄ foi preparada uma solução contendo FeSO₄ e FeCl₃ em H₂O acidificada com HCl. Os precursores foram dissolvidos sob agitação, e a solução precipitou-se pela adição de NH₄OH. O tempo de agitação foi controlado e as partículas sintetizadas foram decantadas magneticamente por um imã, filtradas e lavadas com H₂O [60]. A reação principal da formação do óxido Fe₃O₄ segue abaixo, e a figura 3.1 apresenta o fluxograma no processo de síntese.

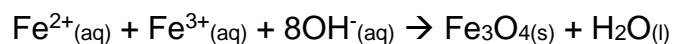
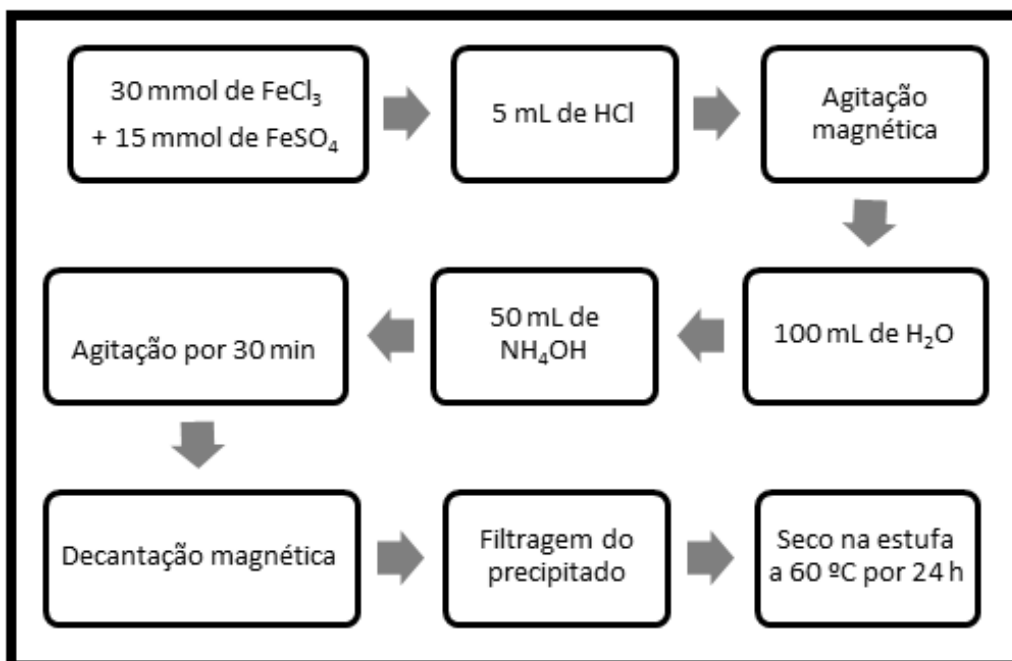


Figura 3.1: Fluxograma da síntese do óxido Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação.



3.2. Síntese do $\text{SiO}_2/\text{phen}/\text{Eu}^{3+}$ (SPE).

3.2.1. Reagentes utilizados

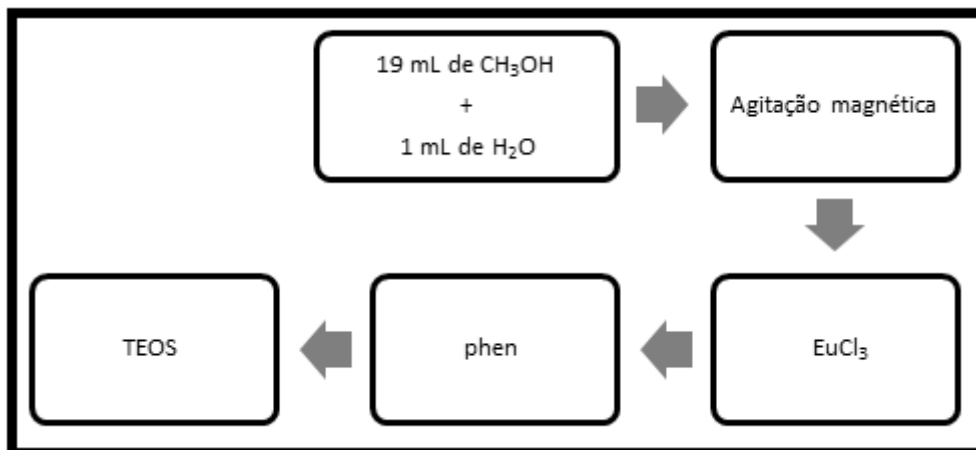
- Água destilada (H_2O)
- Cloreto de európio (III) (EuCl_3) 99,9%
- Metanol (CH_3OH) 99,8%
- Tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 99%
- 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) P.A.

O composto SPE, foi sintetizado pelo princípio do método de sol-gel. O princípio deste método refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde em um determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. As reações de hidrólise e condensação do precursor permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). [50]

Para a síntese do SPE, o ligante phen juntamente com o EuCl_3 foram solubilizados em 20 mL de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (19:1 v/v) em agitação. Após a

dissolução total destas espécies adicionou-se TEOS à solução seguindo o fluxograma ilustrado na figura 3.2.

Figura 3.2: Fluxograma da síntese do composto SPE.



3.3. Síntese das nanopartículas Fe₃O₄@SPE

As partículas magnéticas Fe₃O₄ foram recobertas pelo composto SPE pelo sistema *core-shell*. O método de núcleo-revestimento consiste primeiramente na sintetização do núcleo (*core*) seguido da deposição de outro material que forma uma casca (*shell*). Pode ser realizado por diferentes métodos, variando de acordo com o objetivo e material de interesse. [51]

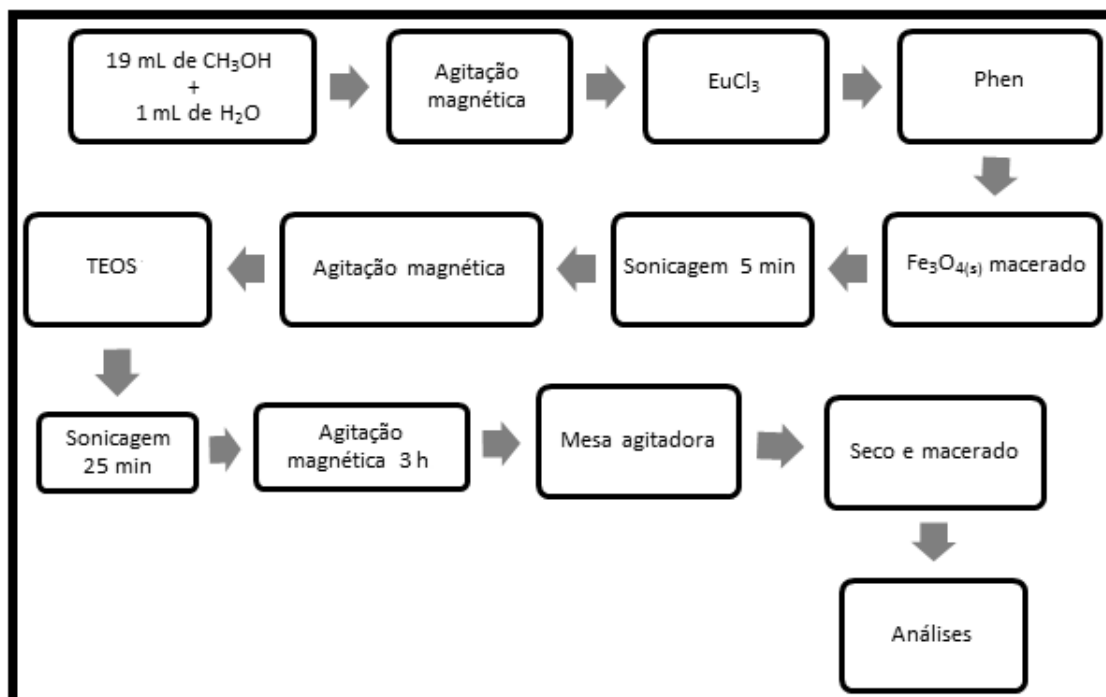
Como *core*, foram utilizadas nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄, e como *shell* por sua vez, o composto SPE contendo íons Eu³⁺ e phen inseridos na rede de SiO₂. A tabela 3.1 mostra as respectivas variações nas concentrações de cada constituinte dos materiais sintetizados, onde todas as proporções foram calculadas em relação a quantidade de íon TR³⁺.

Tabela 3.1: Variações realizadas nas sínteses dos materiais *core-shell*.

Solução de partida TR³⁺ (mol)	Proporção de ligante (mol)	Proporção de SiO₂ (mol)	Quantidade de Fe₃O₄ (g)
1	4	64	1
2	4	64	1
2	8	64	1
2	8	32	1
2	4	32	1
0,5	8	64	1
2	8	64	0,5
2	8	64	0,1

Preparou-se uma solução de partida do íon Eu³⁺ em 20 mL de CH₃OH/H₂O (19:1 v/v). A esta solução adicionou-se o ligante phen nas respectivas proporções molares apresentadas anteriormente. As partículas magnéticas foram adicionadas nesta solução, sonicando por 5 min em ultrassom de ponteira modelo SONICS Vibra-cell, com amplitude de 40% em temperatura ambiente com pulso contínuo. Após este tempo, foram adicionados TEOS (precursor do SiO₂) em agitação contínua por aproximadamente 2 min. Sonicou novamente por 25 min nos mesmos parâmetros. Agitou-se por mais 3 h, e o solvente foi seco em agitação constante em uma mesa agitadora com 170 rpm. Os materiais foram deixados em repouso em temperatura ambiente por 2 dias para a secagem total do solvente, obtendo-se um material sólido e posteriormente macerado. A figura 3.3 ilustra o fluxograma da síntese dos nanocompósitos do tipo *core-shell*.

Figura 3.3: Fluxograma da síntese do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$.



3.4. Métodos de caracterização

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX a fim de averiguar ordem estrutural e tamanho do cristalito. A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Quando o feixe é aplicado no material, ocorrem interferências construtivas e destrutivas pelos planos cristalinos da amostra. Interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas de difração que são relacionadas ao espaçamento dos retículos do plano cristalino, onde este padrão é específico de cada material, possibilitando a identificação dos constituintes da rede cristalina. [18]

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Caracterização por raios X, da UFG regional Catalão, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, variando os ângulos 2θ de 10° a

80°. Os mesmos foram indexados e comparados com fixas cristalográficas do arquivo ICDD.

Os difratogramas possibilitaram o refinamento Rietveld das estruturas cristalinas dos materiais pelo software FullProf

Além da caracterização da fase cristalina dos materiais, os difratogramas também possibilitaram o refinamento de Rietveld das respectivas estruturas e o cálculo do tamanho médio do cristalito, na função de corroborar com dados obtidos pelas demais técnicas de caracterização, como microscopia e magnetização de saturação. Os cálculos do tamanho médio do cristalito foram realizados pela normalização do pico de maior intensidade, referentes aos planos cristalográficos de maior densidade na estrutura cristalina dos materiais, aplicando os parâmetros deste plano na equação de Scherrer (equação 3.1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Nesta equação, o parâmetro **D** representa o tamanho médio do cristalito do material, **K** uma constante cujo valor depende da morfologia do material, sendo 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para demais morfologias [61], **λ** o comprimento de onda do feixe de radiação (1,5418 Å), **β** a largura a meia altura do pico de maior intensidade (FWHM) e **θ** é o ângulo de difração no determinado pico. O parâmetro **β** é normalizado pela diferença entre o FWHM da amostra e o FWHM do padrão de silício, submetido às mesmas condições de análise no equipamento. A equação 3.2 representa essa normalização do FWHM aplicado na equação de Scherrer.

$$B^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padrão})^2 \quad (3.2)$$

3.4.2. Energia dispersiva de raios X (EDX)

O EDX é um equipamento essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Ele determina quantitativamente os elementos presentes na estrutura de uma determinada amostra através da aplicação de

raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. O processo baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre o material, excitando os elétrons mais externos dos átomos e íons para níveis energéticos superiores. Com o retorno ao seu estado fundamental, os elétrons liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimentos de onda característicos no espectro de raios X.

As análises elementares dos materiais sintetizados foram obtidas no Laboratório de Caracterização por raios X, da UFG Regional Catalão. As mesmas foram realizadas a vácuo em um EDX modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 45 KeV, e canal de leitura de alumínio-urânio.

3.4.3. Microscopia eletrônica

Na microscopia eletrônica a radiação empregada é a de feixe de elétrons que por sua vez é refratado por lentes eletrônicas, produzindo um aumento de 200.000 a 400.000 vezes. O material torna-se visível ao microscópio como resultado de sua interação com as ondas de luz incididas no mesmo. Essa interação ocasiona um desvio das ondas quando passada pelo material. O ângulo formado pelo eixo óptico e os raios externos é medido pela abertura numérica, que por sua vez está diretamente relacionado com o índice de refração do meio por onde a radiação é projetada. [52]

Em termos de microscopia eletrônica, o método Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi empregado no presente trabalho. O emprego do MET é bastante difundido no estudo de materiais biológicos, a imagem resultante do material analisado por este equipamento é formada simultaneamente à passagem do feixe de luz através dele, sendo de bastante interesse para o estudo dos detalhes mais finos da estrutura como organizações moleculares e constituintes das mesmas. [52]

As análises de MET foram realizadas no LABMIC-UFG em um equipamento JEOL, JEM – 2100, equipado com EDX Thermo scientific.

3.4.4. Magnetização

O estudo de medidas magnéticas em materiais com tais propriedades se dá pela aplicação de um campo magnético sobre o esse material, registrando seu comportamento perante ele. Um material, seja ele ferromagnético ou ferrimagnético, possui regiões nas quais há um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnéticos em uma mesma direção, esta região é denominada de domínio. Os domínios magnéticos nestes materiais apresentam atração por um campo externo, sendo orientados no sentido que a potência até a magnetização máxima cresce. A magnitude do campo para o sólido como um todo é a soma vetorial das magnetizações de todos os domínios em que a contribuição de cada domínio é ponderada de acordo com sua fração volumétrica. [18]

As medidas de magnetização foram realizadas no Laboratório de Nanociência da UnB em um magnetômetro LakeShore, modelo 7300, com campo aplicado de 1 T.

3.4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia do estado da molécula (níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície, energia potencial da molécula, geometria e das massas dos átomos. A técnica se baseia na incidência de raios na região do infravermelho do espectro alterando e registrando o modo com que as ligações respondem a esta energia.

As análises de IV foram realizadas no Laboratório de Instrumentação da UEA de Química da UFG regional Catalão, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestigie 21, na região de 400-4000 cm^{-1} . Foram obtidos espectros do ligante phen, SiO_2 , do composto $\text{SiO}_2\text{:Phen:Eu}^{3+}$ e do material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SPE}$.

3.4.6. Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em temperatura ambiente com comprimentos de excitação distintos, onde os testes serviram para otimizar o grau de dopagem por íons terras-raras no material sintetizado, bem como as melhores condições da casca que os envolve para as emissões luminescentes. Os terras-raras inseridos na matriz de coordenação foram responsáveis pelas transições eletrônicas de energia, conferindo ao material estas características.

Os espectros de emissão fotoluminescente (FL) foram obtidos com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm. Este comprimento de onda foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 500 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Utilizou-se a uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Ótica não Linear do grupo de pesquisa Fotônica do Instituto de Física da USP campus São Carlos, pelo professor Dr. Máximo Siu Li.

Realizou-se o estudo de cromaticidade dos nanocompósitos sintetizados, a partir das bandas de emissão fotoluminescente. Esta análise foi feita por um diagrama de coordenadas, que fornece a cor emitida pelos materiais no espectro do visível. Os vetores cartesianos deste diagrama são funções matemáticas que representam a combinação de cores captadas pela visão humana no espectro do visível. As coordenadas deste diagrama foram encontradas a partir das equações 3.3 e 3.4.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.3)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.4)$$

As componentes X, Y e Z foram resultantes das integrais das áreas nos picos dos espectros de emissão fotoluminescente, bem como suas respectivas contribuições no espectro eletrônico, sendo X para vermelho, Y para verde e Z para azul.

Capítulo 4

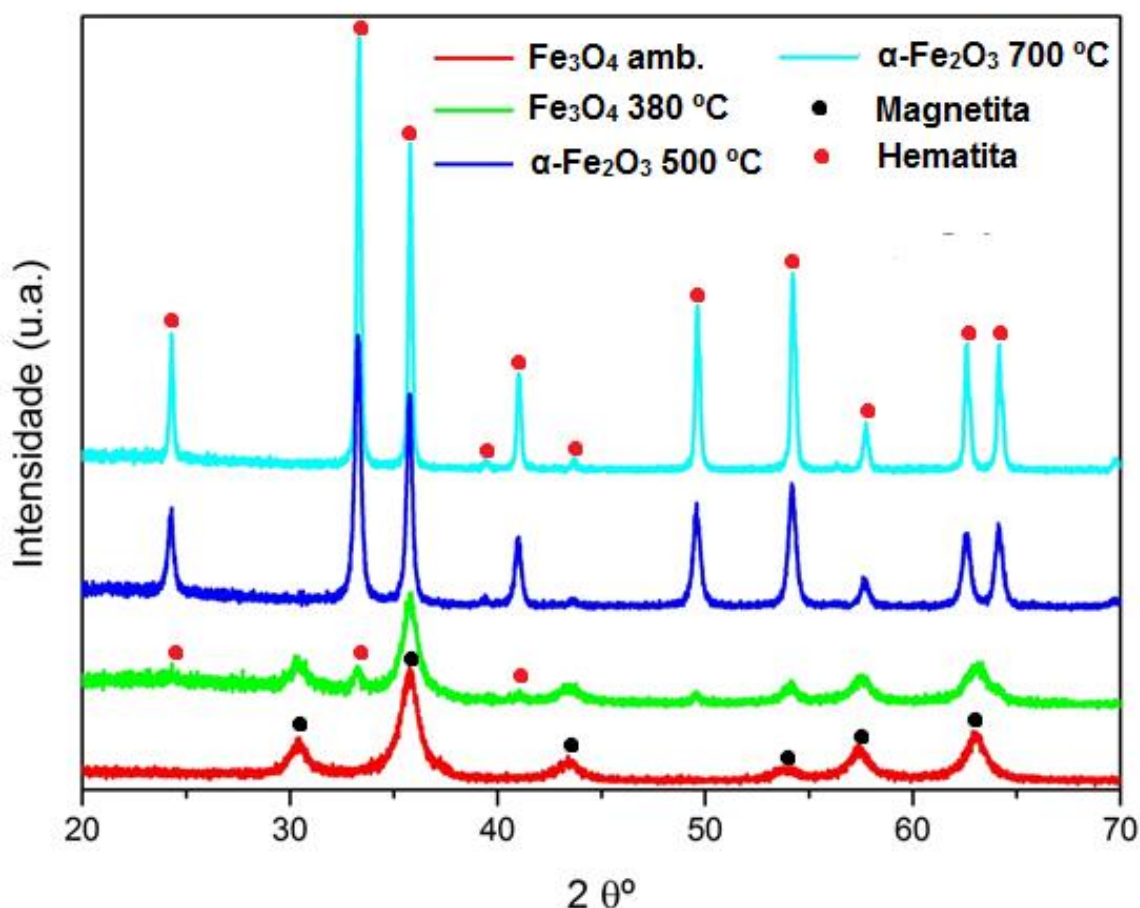
Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

4.1. Difração de raios X (DRX)

Tratando-se de materiais cristalinos, o grau de cristalinidade muitas vezes tem grande importância nas propriedades dos mesmos. O grau de cristalinidade de um material pode ser controlado por diversos fatores, como concentração de espécies presentes na estrutura, rotas de síntese, pressão e temperatura. Verificou-se a relação de temperatura na estrutura do Fe_3O_4 e sua influência direta nas propriedades do óxido. A caracterização estrutural por Difração de raios X (DRX), figura 4.1, ilustra os difratogramas dos óxidos de ferro em diferentes temperaturas. Os padrões de difração foram indexados com base no banco de dados ICDD.

Figura 4.1: Difratogramas do óxido Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em diferentes temperaturas.



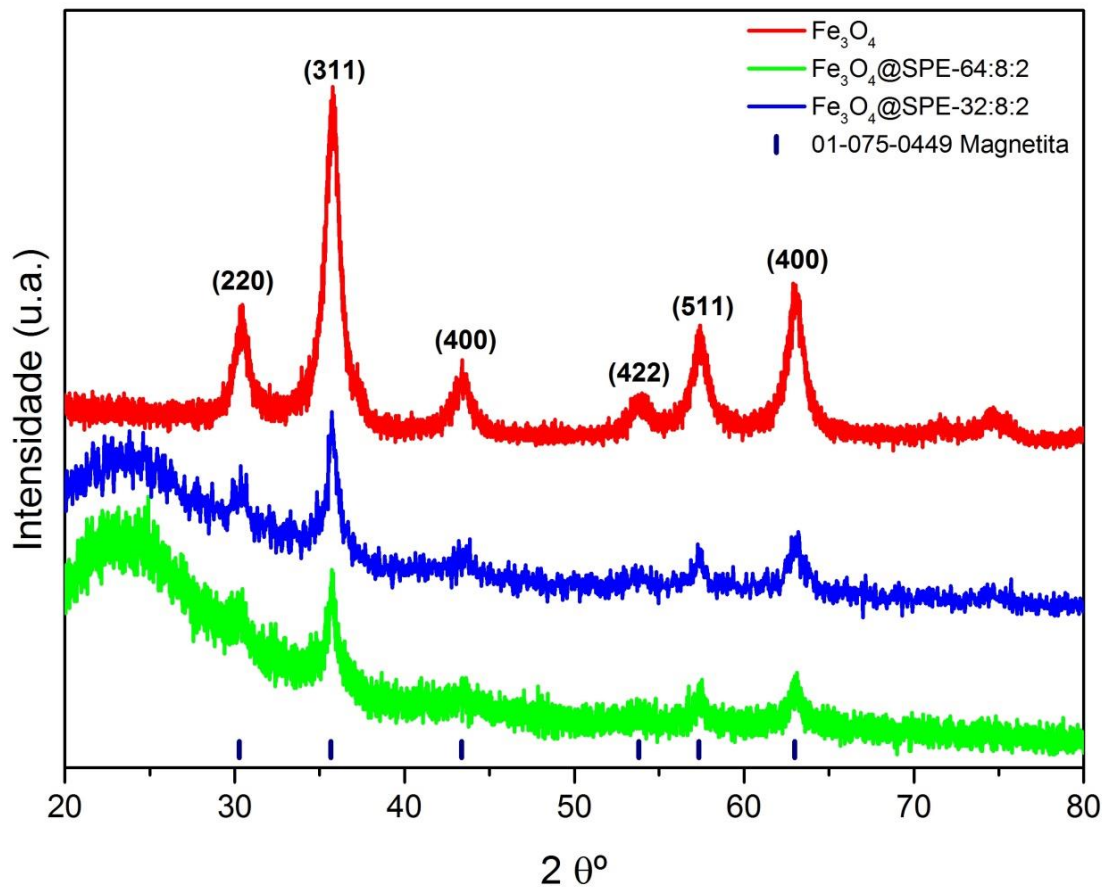
Os difratogramas mostraram que o óxido Fe_3O_4 de fase magnetita cúbica, caracterizado pela ficha cristalográfica 01-075-0449, pode ser obtido em temperatura ambiente e que com o aumento de temperatura, este converteu-se

para hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com tratamento térmico a 500°C , ficha cristalográfica 01-089-8104, e aumentando a intensidade dessa fase com tratamento térmico a 700°C . ARAUJO et al. [62]; KAHANI e JAFARI [63]; FERREIRA et al. [64], acompanharam a formação do óxido hematita, reportando as temperaturas de formação em 550°C , 400°C e 800°C respectivamente.

A elevação de temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos, e na magnetita esse processo faz com os íons Fe^{2+} oxidem à Fe^{3+} rearranjando-se de forma distinta da estrutura inicial. Essa elevação térmica também teve influência direta nas propriedades magnéticas do Fe_3O_4 , devido aos movimentos térmicos dos átomos atuarem contra as forças de acoplamento entre os momentos dos dipolos atômicos adjacentes, causando desalinhamento do momento de dipolo. Isso resulta em uma diminuição gradativa da magnetização de saturação até um dado ponto em que ela cai abruptamente para zero, esse ponto é conhecido como *temperatura de Curie*, e para este óxido ela está próximo de 550°C , que por sua vez coincide aproximadamente com a temperatura de mudança de fase $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Inicialmente a análise magnética dos óxidos de ferro foi feita por um ímã samário-cobalto. Visto que o Fe_3O_4 em temperatura ambiente apresentou maior atração pelo ímã, o mesmo foi escolhido para recobrimento para síntese do nanocompósito. A fase cristalina dos materiais sintetizados também foi caracterizada por DRX, e os difratogramas gerados foram indexados por base no banco de dados cristalográficos ICDD. Todos apresentaram fase do óxido de ferro do tipo espinélio inverso, não apresentando picos extras referentes à formação de outras fases no material. A figura 4.2 ilustra a comparação dos difratogramas do óxido puro e recoberto, evidenciando a relação entre espessura da casca e intensidade do pico.

Figura 4.2: Difratogramas dos materiais Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$.

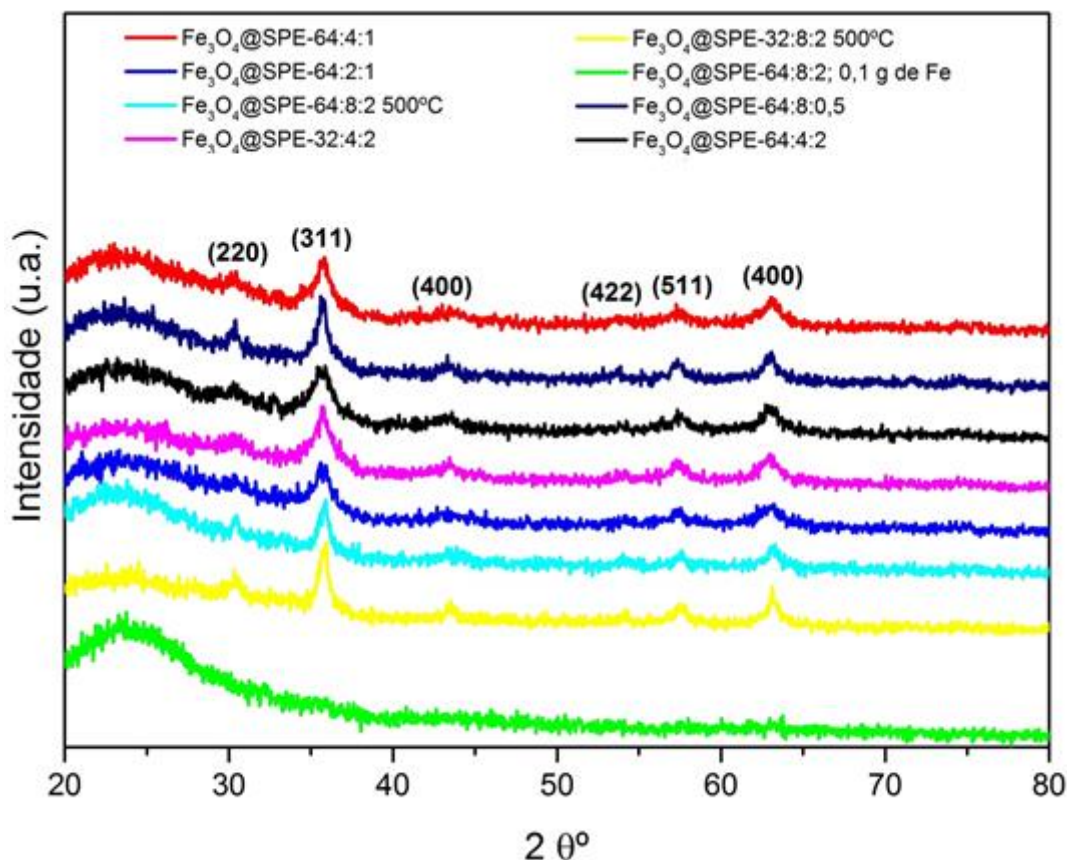


As intensidades dos picos estão estritamente relacionadas com a quantidade de material amorfo que recobre as partículas, visto que o material com maior teor de SiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$ -64:8:2) apresentou a menor intensidade relativa, uma vez que o material amorfo minimiza a difração no núcleo cristalino do material (magnetita). A faixa de $20 - 29^\circ$ em ambos os difratogramas referentes aos materiais *core-shell*, apresentaram uma inclinação na linha de base dos picos difratográficos, que não foi observada no difratograma do óxido puro. O SiO_2 amorfo faz com que não haja um padrão de difração, entretanto provoca espalhamentos a curto alcance das ondas de raios X incididas na amostra, acarretando nesta inclinação em ângulos mais baixos [65]. WANG et al. [66] também ressaltou a relação direta da espessura da casca de SiO_2 perante a intensidade dos picos difratográficos do óxido de ferro cristalino.

No presente estudo, foram realizadas variações nas concentrações das espécies nos materiais, a fim de averiguar a relação entre a proporção *core* e

shell; phen e Eu^{3+} ; phen-Eu e SiO_2 , e como influenciam em suas propriedades. A figura 15 ilustra os difratogramas obtidos na análise estrutural destes materiais.

Figura 4.3: Difratogramas do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$ com variações dos seus componentes.



Com exceção ao material que usou apenas 0,100 g de Fe_3O_4 para a síntese do nanocompósito ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$; 0,1 g de Fe), todos apresentaram picos característicos da fase magnetita, apresentando picos dos planos cristalinos na estrutura, sendo o plano (311) mais o plano mais denso, mostrando que o recobrimento das nanopartículas não altera a estrutura cristalina do óxido Fe_3O_4 . Supõe-se que no material que não foi possível obter os picos difratados, que a espessura de casca foi tal que não permitiu ao feixe de raios X atingir o *core* formado pelo óxido cristalino.

Dois dos materiais foram selecionados para tratamento térmico à 500 °C, com o intuito de verificar a influência desse tratamento nas propriedades ópticas, magnéticas e estruturais dos materiais, e ambos não apresentaram mudança de fase cristalina pela análise de DRX. O motivo apontado neste trabalho para não

haver conversão da estrutura, é que a casca do *core-shell* rica em oxigênio, quando aquecida fornece íons O^{2-} responsáveis por oxidar o *core* do nanocompósito, que por sua vez converte-se ao óxido maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que apresenta a mesma estrutura do tipo espinélio inverso do óxido Fe_3O_4 , não podendo ser possível observar esta diferença pelos difratogramas.

Foi realizado refinamento Rietveld dos materiais sintetizados para averiguar se após o recobrimento haveria alguma deformação na estrutura magnetita. O modelo de refinamento segue uma sequência de equações baseadas nas posições dos átomos e parâmetros de rede, no qual a otimização da estrutura experimental deve se aproximar ao máximo da estrutura teórica. Essa aproximação (S) resulta da razão entre os índices R_{wp} (R ponderado) e R_{exp} (índice experimental do difratograma), sendo satisfatória quando seu valor se aproxima ao máximo de 1. Os cálculos foram realizados pelo programa de processamento FullProf®, usando o difratograma experimental do óxido Fe_3O_4 puro, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:4:1}$. Os respectivos valores de S estão expressos na tabela 4.1. Os difratogramas refinados estão ilustrados na figura 4.4a,b,c e as posições dos átomos para esses materiais, obtidos estão expressos na tabela 4.2.

Tabela 4.1: Parâmetros e refinamento de estrutura a partir do difratograma experimental dos materiais sintetizados.

Material	R_{wp}	R_{exp}	S (R_{wp}/R_{exp})
Fe_3O_4	8,44	8,15	1,03
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$	26,10	24,47	1,06
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:4:1}$	28,60	27,11	1,05

Figura 4.4: Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld do (a) Fe_3O_4 puro, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}-32:8:2$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}-64:4:1$.

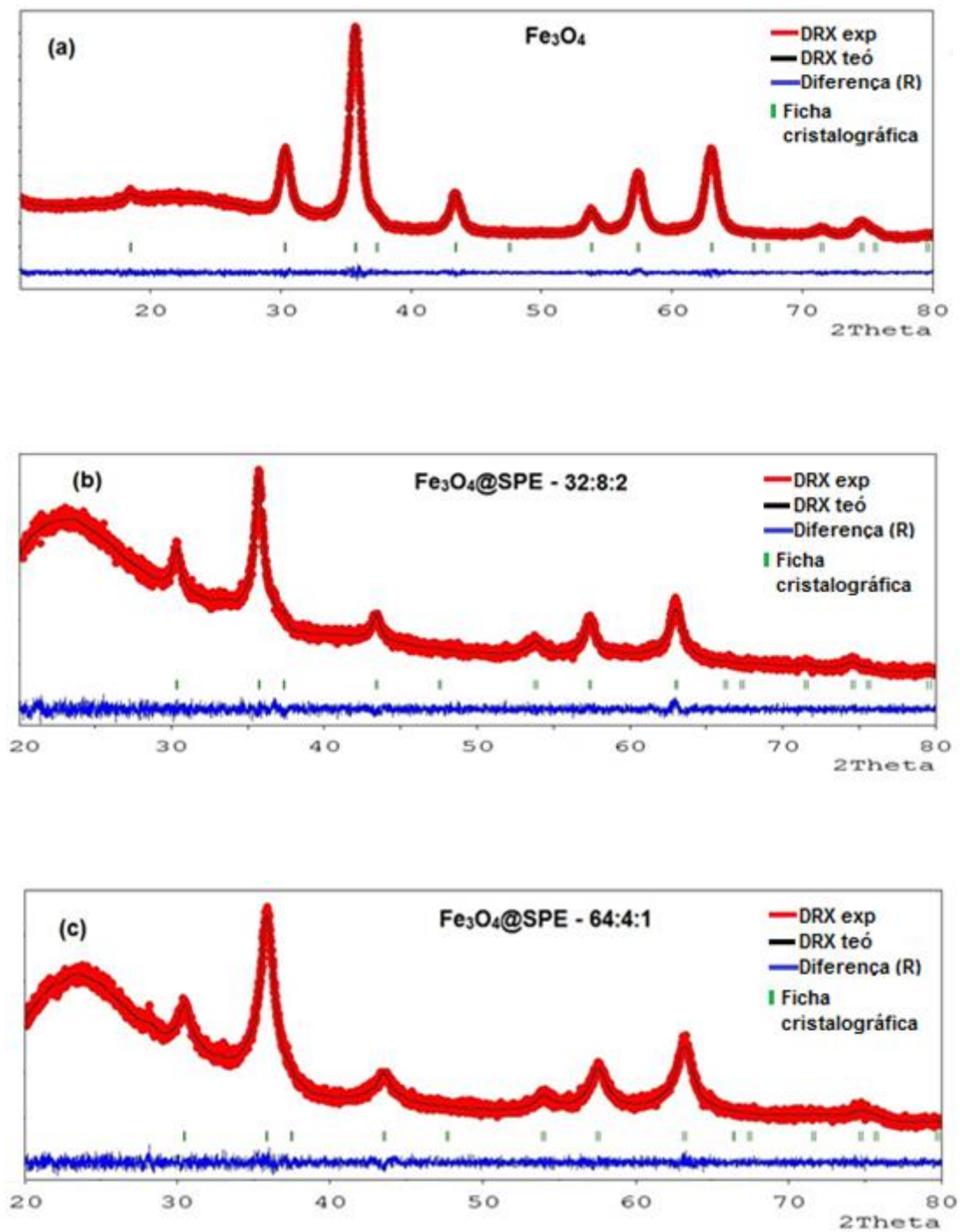


Tabela 4.2: Parâmetros da rede cristalina dos materiais sintetizados obtidos pelo refinamento Rietveld.

Parâmetro de rede	Fe ₃ O ₄ (Å)	Fe ₃ O ₄ @SPE – 32:8:2 (Å)	Fe ₃ O ₄ @SPE – 64:4:1 (Å)
<i>a</i>	8,35236	8,35151	8,35151
<i>b</i>	8,35236	8,35151	8,35151
<i>c</i>	8,35236	8,35151	8,35151
Pos. do Fe (tet) x	0,12500	0,12500	0,12500
Pos. do Fe (tet) y	0,12500	0,12500	0,12500
Pos. do Fe (tet) z	0,12500	0,12500	0,12500
Pos. do Fe (oct) x	0,50000	0,50000	0,50000
Pos. do Fe (oct) y	0,50000	0,50000	0,50000
Pos. do Fe (oct) z	0,50000	0,50000	0,50000
Pos. do O x	0,24672	0,24490	0,24490
Pos. do O y	0,24672	0,24490	0,24490
Pos. do O z	0,24672	0,24490	0,24490
Dens. da célula	5,302 g/cm ³	5,280 g/cm ³	5,280 g/cm ³

Pos = posição do átomo na estrutura;

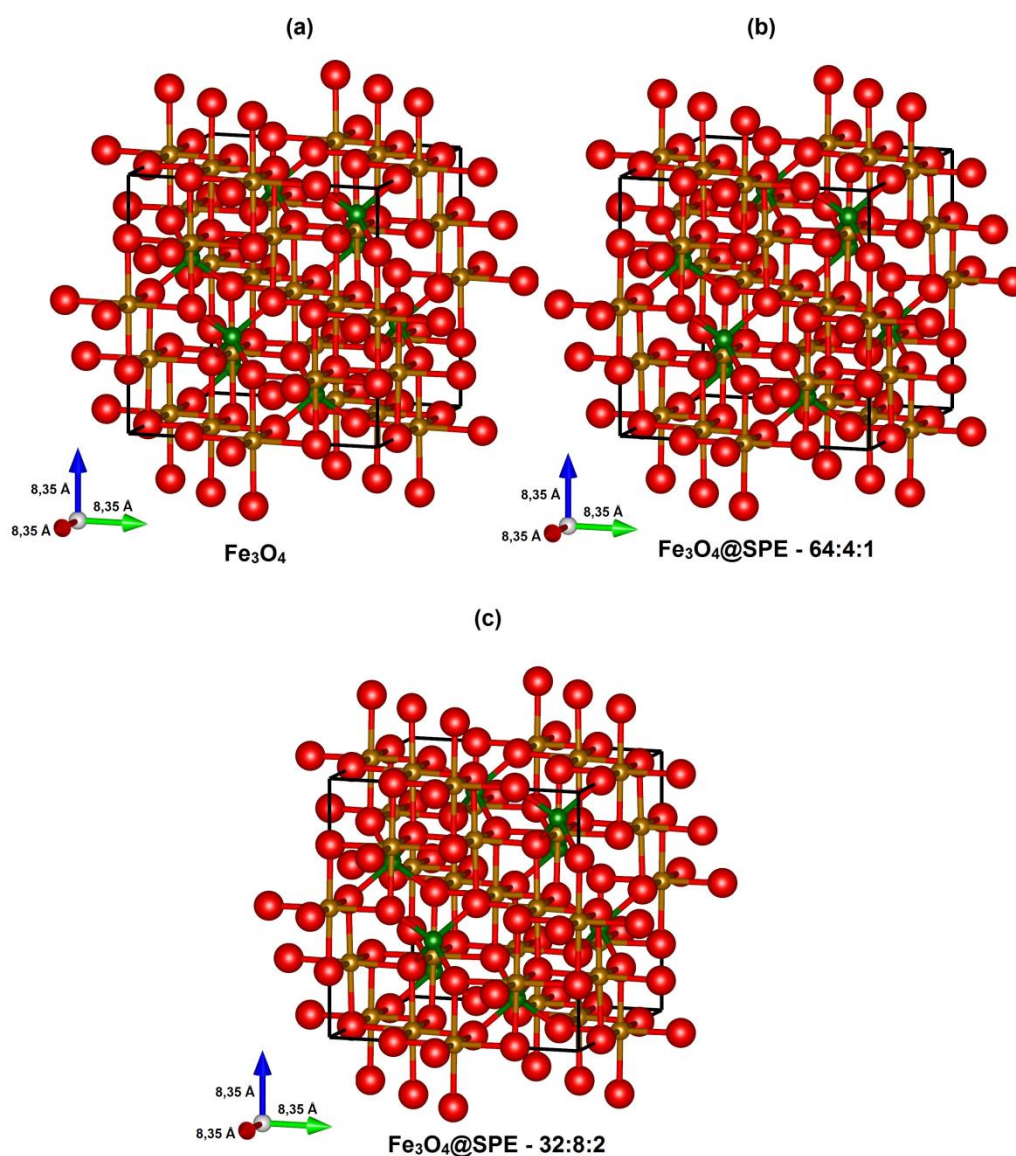
Dens. Densidade

Pela análise da tabela 4.1, é possível notar que os refinamentos foram plausíveis, visto que seus respectivos valores de S mostraram-se bem próximos de 1, indicando que o difratograma experimental se igualou ao difratograma teórico, confirmando-se o erro (diferença entre o experimental e teórico) nos difratogramas ilustrados na figura 4.4. Foi observado que as densidades da célula unitária para os três materiais, foram próximas ao valor especificado pela ficha cristalográfica 01-075-0449 com 5,302 g/cm³, e que seus parâmetros de rede também se mantiveram bem próximos aos da ficha.

Mesmo que os materiais tenham apresentado parâmetros satisfatórios com a estrutura esperada, quando se compara os refinamentos entre eles, nota-se pequenas variações nas posições dos seus respectivos átomos. Entretanto, estas pequenas variações observadas nos materiais *core-shell*, não foram

suficientes para alterar o sistema cristalino da estrutura do óxido em sua forma cúbica. Fato este que confirma os difratogramas obtidos da fase magnetita. Estas variações podem ter sido observadas devido aos pequenos deslocamentos nos difratogramas, sendo mais acentuados os deslocamentos de O das ligações Fe—O na célula. O mesmo foi observado por MAJUMDER et al. [67], que atribui esta variação a uma contração de estrutura cristalina na etapa de revestimento ao formar o *core-shell*. A figura 4.5a,b,c, ilustra os modelos experimentais de células unitárias dos materiais sintetizados. Os modelos foram processados usando os valores obtidos nos refinamentos de Rietveld.

Figura 4.5: Modelos estruturais experimentais da célula unitária do a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}-64:4:1$ e c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}-32:8:2$.

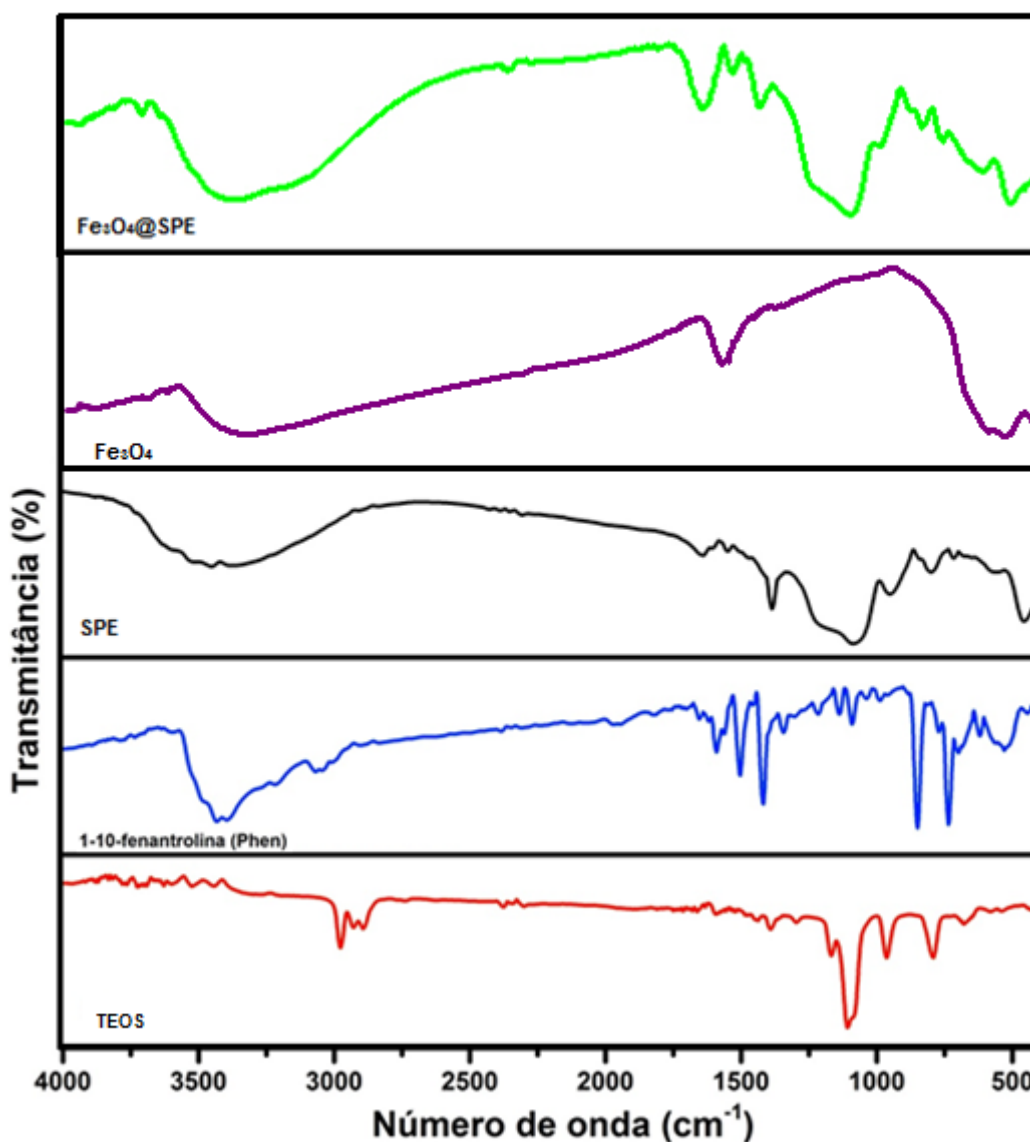


Os modelos de célula unitária dos nanocompósitos mostraram que o pequeno deslocamento nos átomos de oxigênio não foi suficiente para alterar a estrutura cristalina dos materiais. Ao analisar os três modelos, nota-se que todos encontram-se com sistema cristalino do tipo cúbico, visto que os eixos da célula unitária (a , b , c) possuem o mesmo valor, 8,35 Å. Propõe-se que os pequenos deslocamentos, possam ser resultado das vibrações moleculares, nos poliedros de coordenação no processo de síntese. O uso de temperatura na etapa de revestimento promoveu um leve aumento no grau de cristalinidade do óxido Fe_3O_4 que compactou de uma maneira ínfima os átomos de oxigênio da célula unitária.

4.2. Análise da composição das fases

Os materiais *core-shell* sintetizados possuem a estrutura de um nanocompósito, que é a junção de dois ou mais materiais distintos coexistindo em um único material. Como a casca é majoritariamente composta por material amorfo e moléculas orgânicas ($\text{SiO}_2\text{:phen:Eu}^{3+}$), sua identificação não é possível pela técnica DRX. Desta forma, realizou-se uma análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) do compósito. O IV fornece energia para as moléculas que aumentam as vibrações entre suas ligações. Os modos vibracionais dependem dos átomos que participam destas ligações e a forma com que eles interagem com a vizinhança. Esta resposta vibracional é então registrada como espectros característicos das espécies. A figura 4.6 ilustra os espectros obtidos das espécies separadamente e do *core-shell*.

Figura 4.6: Espectros de infravermelho dos componentes presentes na casca do sistema *core-shell*.



O espectro referente ao TEOS apresentou banda intensa em torno de 1100 cm^{-1} característica de estiramentos Si—O—Si, responsáveis pela formação da rede de grupos siloxanos. As bandas fracas em torno de $2900\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ são características de C—H sp^3 , oriundos do precursor. Para o espectro do ligante phen, notam-se bandas de média e fraca intensidade em torno de $1420\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ características de ligações C=C e C=N dos anéis aromáticos. Esta afirmação é reforçada pela presença das bandas intensas em 735 cm^{-1} e 846 cm^{-1} oriundas de modos vibracionais C=N=C fora e dentro do plano do anel. O espectro referente ao *shell* do nanocompósito, mostra-se condizente com os espectros dos seus constituintes, apresentando a banda características dos

estiramentos Si—O—Si em torno de 1100 cm^{-1} , e as bandas em $1420\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ das ligações C=C e C=N dos anéis aromáticos do ligante phen. A banda larga e intensa em torno de 3500 cm^{-1} , é referente aos estiramentos O—H. A presença dos grupos OH no composto é proveniente dos grupos silanóis formados pela adição de H_2O na reação, grupos estes responsáveis pela formação da rede de SiO_2 . O espectro do *core* Fe_3O_4 apresentou bandas intensas sobrepostas em $490\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ de deformações angulares das ligações Fe—O—Fe nos sítios octaédricos e tetraédricos da magnetita. O espectro referente ao sistema *core-shell* apresentou as mesmas bandas principais que o espectro do composto SPE e bandas de baixa intensidade das deformações angulares no óxido Fe_3O_4 , mostrando a formação do nanocompósito por estes respectivos constituintes

Para a avaliação semi-quantitativa da composição dos materiais, foi realizado a análise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Esta análise resulta na porcentagem das espécies de interesse com base nas suas emissões após serem excitados por incidência de raios X. Quando um elemento recebe tais energias, seus elétrons em seus respectivos níveis energéticos, são excitados a patamares superiores que posteriormente perdem essa energia resultando em linhas de emissões características. Quando a excitação ocorre da camada K para L esta linha é denominada como Kn , (com $n = \alpha, \beta, \dots$), da camada L para M denomina-se Ln , e assim por diante. As figuras 4.7 e 4.8 apresentam os resultados obtidos por EDX, os resultados são classificados como semi-quantitativos devido o equipamento fazer a leitura de faixas específicas entre os elementos, como por exemplo de Al à Ur, e quantificar cada um dos elementos de acordo com o total de elementos encontrados, a partir do número de transições eletrônicas registradas.

Figura 4.7: Análise semi-quantitativa do material Fe₃O₄@SPE-64:8:2 por EDX.

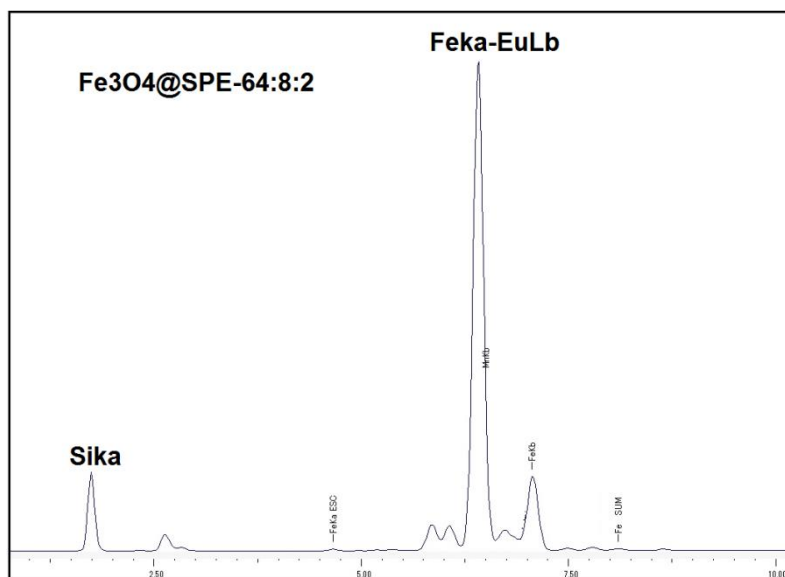
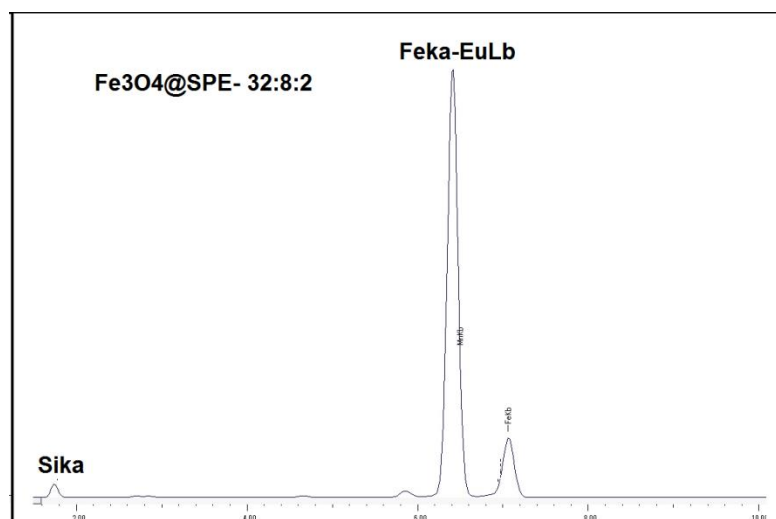


Figura 4.8: Análise semi-quantitativa do material Fe₃O₄@SPE-32:8:2 por EDX.



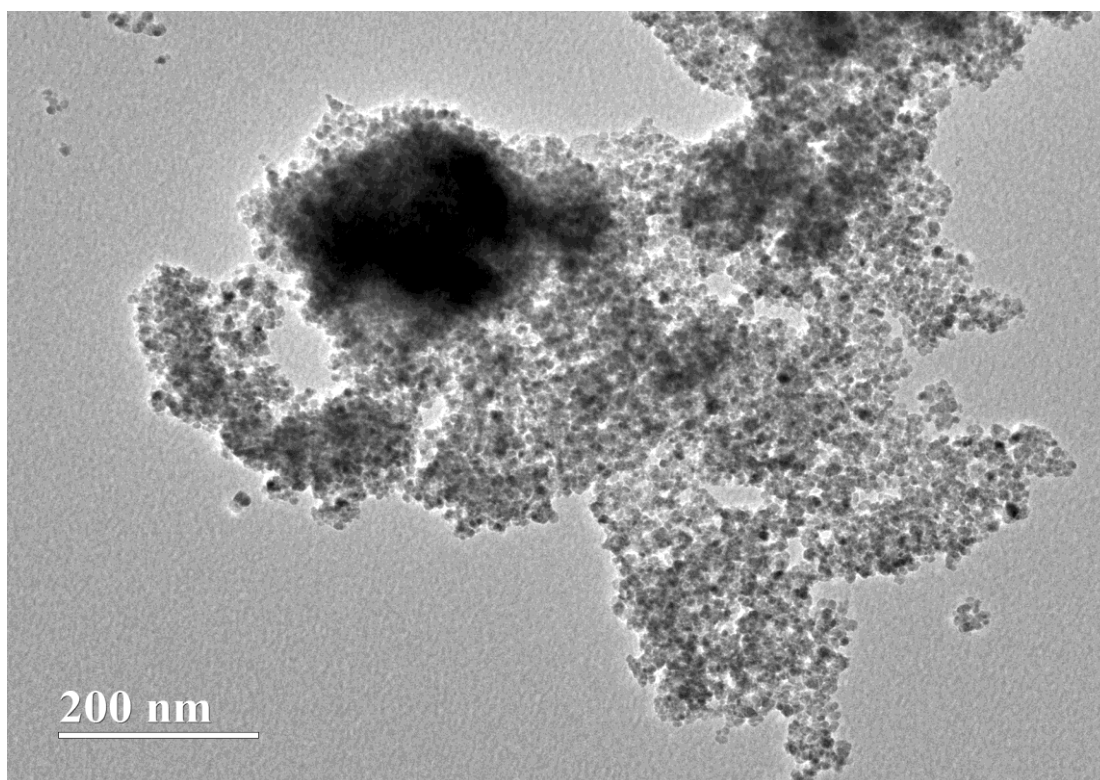
As bandas de emissões fluorescentes obtidas por EDX, mostraram a presença dos elementos de interesse podendo corroborar com as demais caracterizações deste estudo. As bandas energéticas das espécies Fe e Eu, sendo K_α-Fe e L_β-Eu respectivamente, coincidem devido à largura da banda e suas energias muito próximas. Dentre as bandas registradas, estas se mostraram as mais energéticas uma vez que comparada com a banda K_α-Si de menor intensidade. A intensidade das bandas de Si foi equivalente à espessura

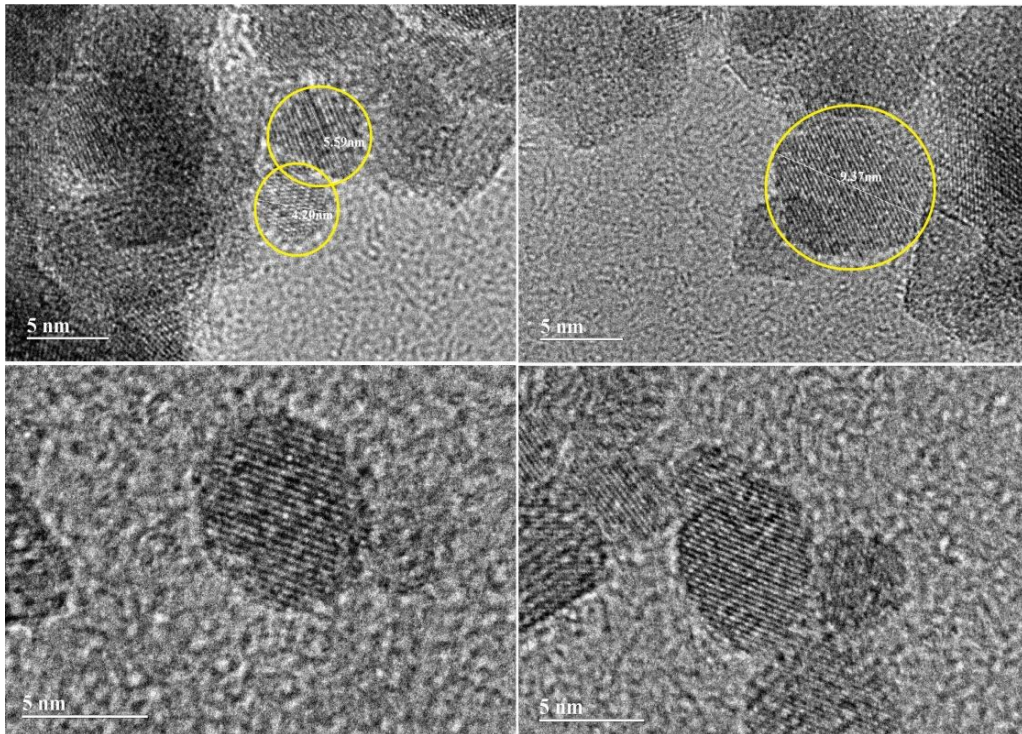
da casca nos materiais, visto que o material com menor espessura apresentou um número menor de transições eletrônicas deste elemento. Em termos qualitativos a análise por EDX juntamente com os espectros de IV foram bastante satisfatórios, visto que ambos apresentaram respostas características aos elementos de interesse presentes na amostra para ambas as fases do nanocompósito.

4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Realizou-se análise morfológica dos materiais sintetizados por MET, com o propósito de visualizar a estrutura *core-shell* dos mesmos bem como o tamanho de suas partículas. A figura 4.9, ilustra as micrografias em diferentes aproximações do óxido Fe_3O_4 puro.

Figura 4.9: Micrografia do óxido Fe_3O_4 em diferentes escalas.





Pelas micrografias pode-se observar que o óxido Fe_3O_4 possui morfologia esférica, com planos cristalográficos bem definidos. O tamanho das partículas não é uniforme, apresentando dimensões de 3 nm, 9 nm e até outras variações. Pela imagem mais ampliada, nota-se que devido ao caráter magnético e tamanho destas nanopartículas há uma tendência de aglomeração significativa. Quando um material cristalino encontra-se em dimensões diminutas, suas menores partes tendem a orientar-se por efeito indutivo nos planos cristalográficos semelhantes de maior densidade. Se este material é também magnético, seus momentos de spin geram campos magnéticos próprios que se atraem com os demais momentos da vizinhança, aumentando o efeito de aglomeração.

Feito as imagens do óxido magnetita sem recobrimento, analisou-se a morfologia dos materiais sintetizados após o recobrimento. Os materiais com maior e menor quantidade de SiO_2 foram selecionados com o intuito de averiguar se o recobrimento alteraria a morfologia, visto que pelo Rietveld a estrutura permaneceu a mesma. As figuras 4.10 e 4.11 ilustram as imagens obtidas pela análise microscópica destes materiais.

Figura 4.10: Micrografias do *core-shell* Fe₃O₄@SPE-32:8:2 em diferentes escalas.

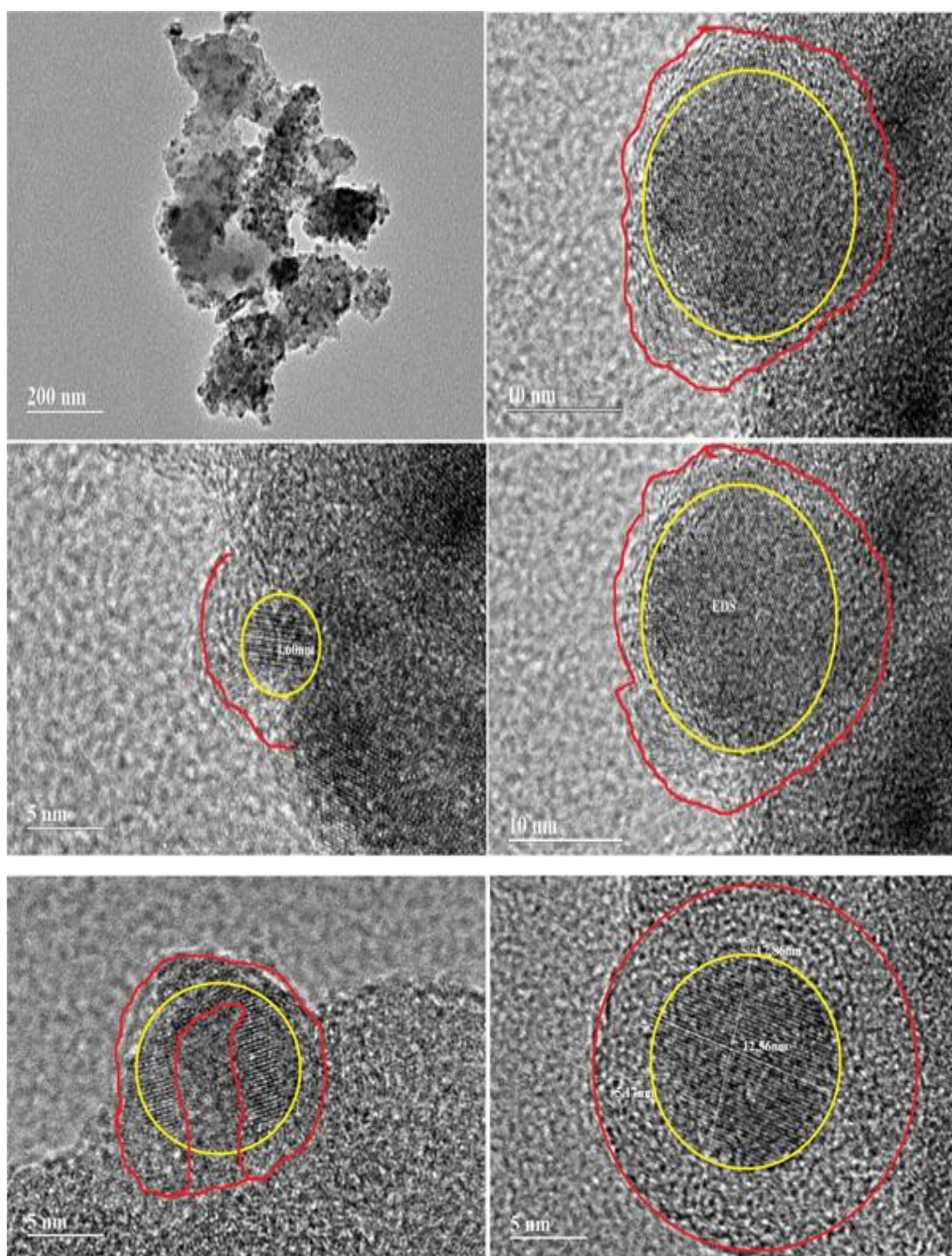
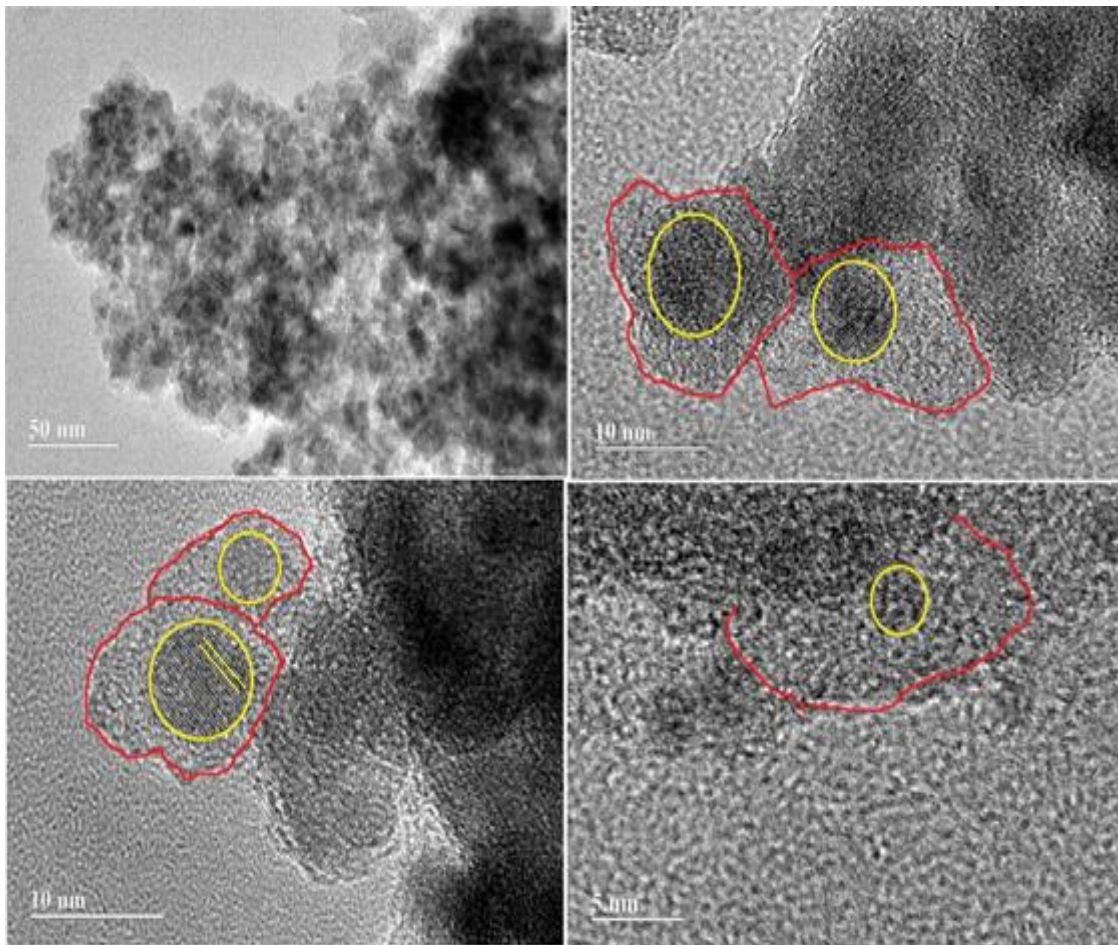
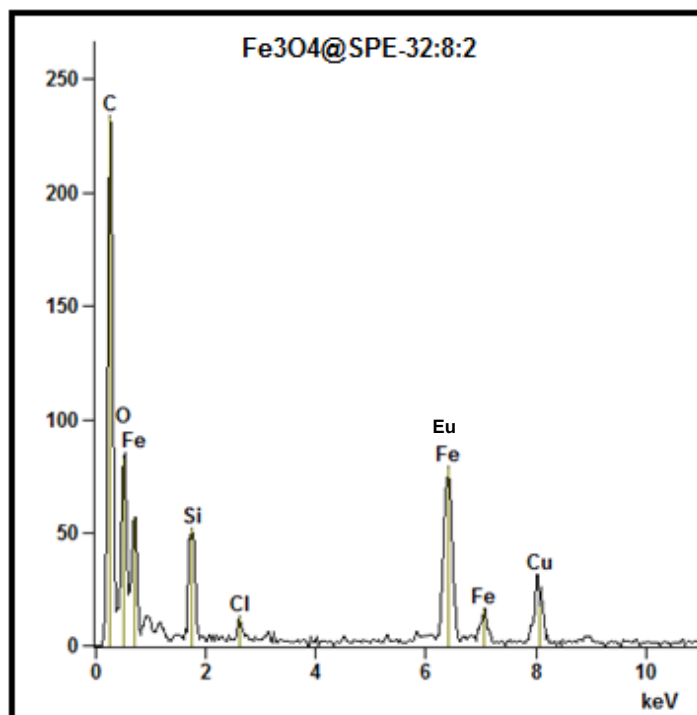


Figura 4.11: Micrografias do *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ em diferentes escalas.



As micrografias de transmissão mostraram com clareza o recobrimento das nanopartículas do óxido magnético pelo material luminescente, bem como a morfologia esférica dos materiais, sem nenhuma alteração. Possibilitou também, o cálculo do tamanho das partículas, espaçamentos interplanares e espessura da casca de recobrimento, além da análise elementar das regiões que estão ilustrados na figura 4.12, que corroboraram os resultados de EDX. O íon Eu^{3+} não aparece perante os picos de análise elementar devido a região de seletividade do equipamento utilizado, ser muito larga. Desta forma sua transição mais energética, L_{β} , foi sobreposta pela linha K_{α} do ferro, que são bandas entre 6,4 e 6,6 keV. E as demais bandas menos energéticas não foram detectadas pela baixa intensidade que elas tiveram perante os outros elementos.

Figura 4.12: Análise elementar do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ pela análise microscópica.



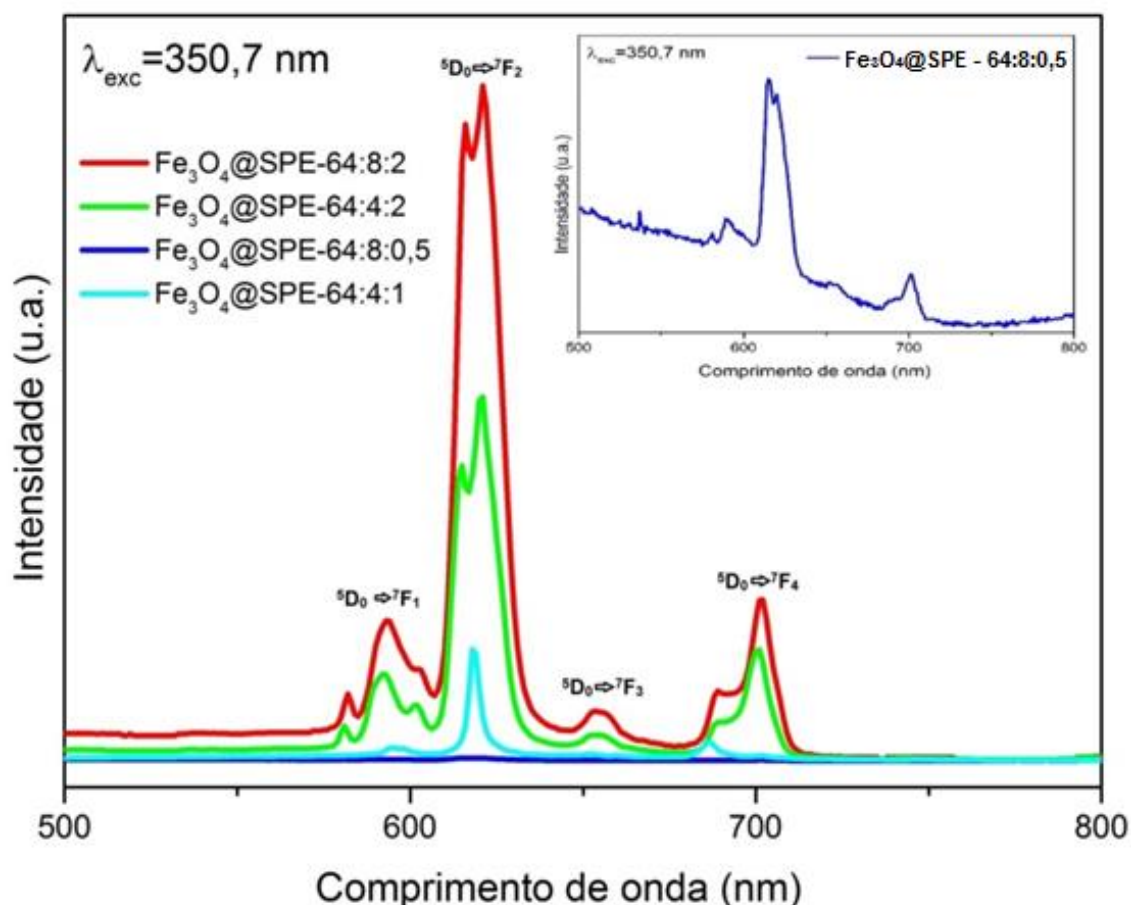
As imagens ilustradas na figura 4.10 que evidenciam a formação do sistema *core-shell*, ilustram partículas com tamanho médio de *core* de 10 nm e *shell* de 3 nm. O espaçamento interplanar médio encontrado para o plano cristalográfico (311), foi de 2,6 Å, que se aproxima consideravelmente com espaçamento interplanar teórico encontrado pela indexação do difratograma do Fe_3O_4 que foi de 2,5 Å para o mesmo plano.

As partículas ilustradas na figura 4.11 também apresentaram claramente a formação de um sistema *core-shell*, com partículas variando de tamanho. O difratograma do Fe_3O_4 puro em temperatura ambiente foi utilizado para calcular o tamanho médio do cristalito, para comparação dos tamanhos de nanopartículas observados nas microscopias. O mesmo foi calculado pelo ajuste do pico 100% (pico de maior intensidade), aplicando a equação de Scherrer, e obtendo-se um valor de 8 nm. A partir desse dado, nota-se que o cristalito do material é majoritariamente constituído de uma única partícula, fato tal que influencia diretamente nos momentos resultantes de spin, e conseqüentemente nas propriedades magnéticas do óxido, como será discutido posteriormente.

4.4. Emissão fotoluminescente

A presença do íon Eu^{3+} na rede de coordenação de SiO_2 do nanocompósito possibilitou o estudo óptico dos materiais sintetizados, pela emissão do tipo *down-conversion* (DC). Este tipo de emissão se resume na absorção de um fóton na função de excitar o elétron do estado fundamental, elevando-o para estados superiores de energia que sofrem decaimentos não radiativos e radiativos, emitindo um fóton de energia inferior. O íon Eu^{3+} possibilita tal estudo devido seus orbitais semipreenchidos f que propiciam transições eletrônicas $f-f$. Realizou-se variações frente à relação dos íons, ligantes e óxido magnético nos materiais *core-shell* para averiguar estas influências nas propriedades ópticas dos materiais. Os espectros de emissão foram obtidos pela excitação do elétron com fótons com comprimento de onda de 350,7 nm. A figura 4.13 ilustra os espectros dos materiais com maior quantidade de SiO_2 e suas respectivas variações nas proporções phen: Eu^{3+} .

Figura 4.13: Espectros de emissão fotoluminescente do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:x:y}$ obtidos com $\lambda_{\text{exc}}=350,7$ nm.



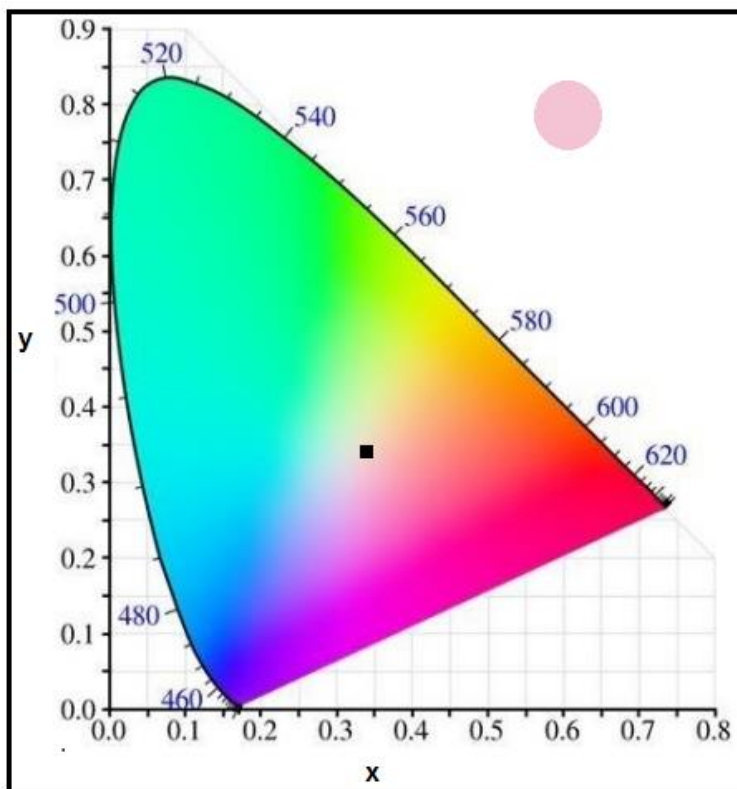
Os espectros de emissão fotoluminescente mostraram bandas intensas referentes às transições do íon terra-rara de estudo, sendo as mais intensas em aproximadamente 620 nm e 700 nm referente à transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ respectivamente. As mesmas transições foram observadas por LIU et al. [44], que reporta a aplicação do sistema $\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$ como revelador de impressões digitais com energia UV como fonte excitante. LIU enfatiza também a importância de sensibilizadores que facilitam e intensificam as emissões fotoluminescentes nesse tipo de material.

Estas transições do íon Eu^{3+} são permitidas por spin, e a alta intensidade em vista das demais transições são provenientes de bons acoplamentos de spin entre esses microestados do íon emissor. Apesar do európio possuir baixa absorvidade molar, a presença do ligante 1,10-fenantrolina na rede, confere ao sistema o efeito antena, absorvendo o fóton com facilidade e transferindo-o para os níveis eletrônicos de mais alta energia do Eu^{3+} para que ocorra a emissão. Se a emissão fosse apenas pelo íon Eu^{3+} , o espectro observado seria mais estreito do que é de fato observado, pois suas transições são entre orbitais atômicos semipreenchidos. Entretanto, apesar de serem picos finos, observa-se um pequeno alargamento dos mesmos, que é justamente pela presença do ligante que atua como antena. Como a phen não se encontra no mesmo modo vibracional que o európio, na transferência intersistemas do fóton há uma variação nestes modos vibracionais inerente deste processo de transferência. [68]

Entre os espectros apresentados, nota-se que intensidade da emissão fotoluminescente é proporcional a quantidade de phen: Eu^{3+} presente no meio. Com a alta quantidade de SiO_2 , a rede de coordenação consegue estender-se e agrupar estas espécies com significativa eficiência. Desta forma, com a mesma quantidade de óxido de silício, porém variando as concentrações do complexo lantanídico, o número de transições eletrônicas inter e intrasistemas aumentam consideravelmente com o aumento dos mesmos. Logo o número de emissões e suas respectivas intensidades também aumentam, dando origem a emissões mais efetivas e mais intensas pelo material.

Utilizou-se o diagrama de cromaticidade para identificar a cor emitida pelo nanocompósito. A figura 4.15 ilustra o diagrama com as coordenadas encontradas para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$.

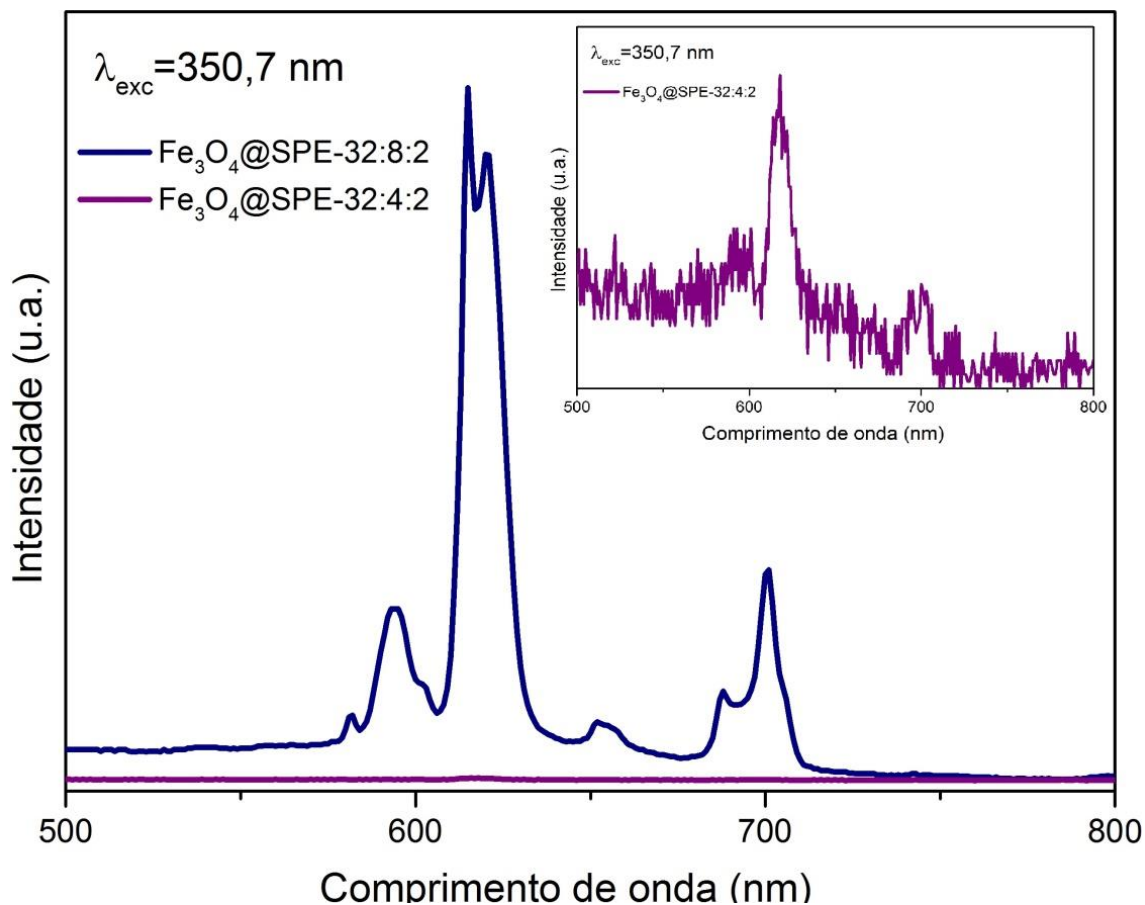
Figura 4.15: Diagrama de cromaticidade com a respectiva cor encontrada para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}$.



A coordenada x encontrada a partir da equação 3.3 e a coordenada y encontrada a partir da equação 3.4, serviram para estimar a cor emitida pelo material no processo fotoluminescente. As componentes integradas resultaram em $X= 0,00184$, $Y= 0,00187$ e $Z= 0,00165$ e os valores encontrados para as coordenadas cartesianas foram $x= 0,343$ e $y= 0,349$. A cor no diagrama de cromaticidade foi estimada pela intersecção das coordenadas, resultando em uma cor rosa claro.

Realizou-se as medidas de fotoluminescência dos materiais com menor teor de SiO_2 . Visto pelos espectros anteriores que a concentração molar igual a 2 de Eu^{3+} mostrou-se mais satisfatória para emissão; realizou-se as medidas fotoluminescentes nesta condição variando a proporção de ligante de 4 para 8. A figura 4.16 ilustra os espectros de emissão para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE}-32:x:y$.

Figura 4.16: Espectros de emissão fotoluminescente do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:x:y}$ obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$.

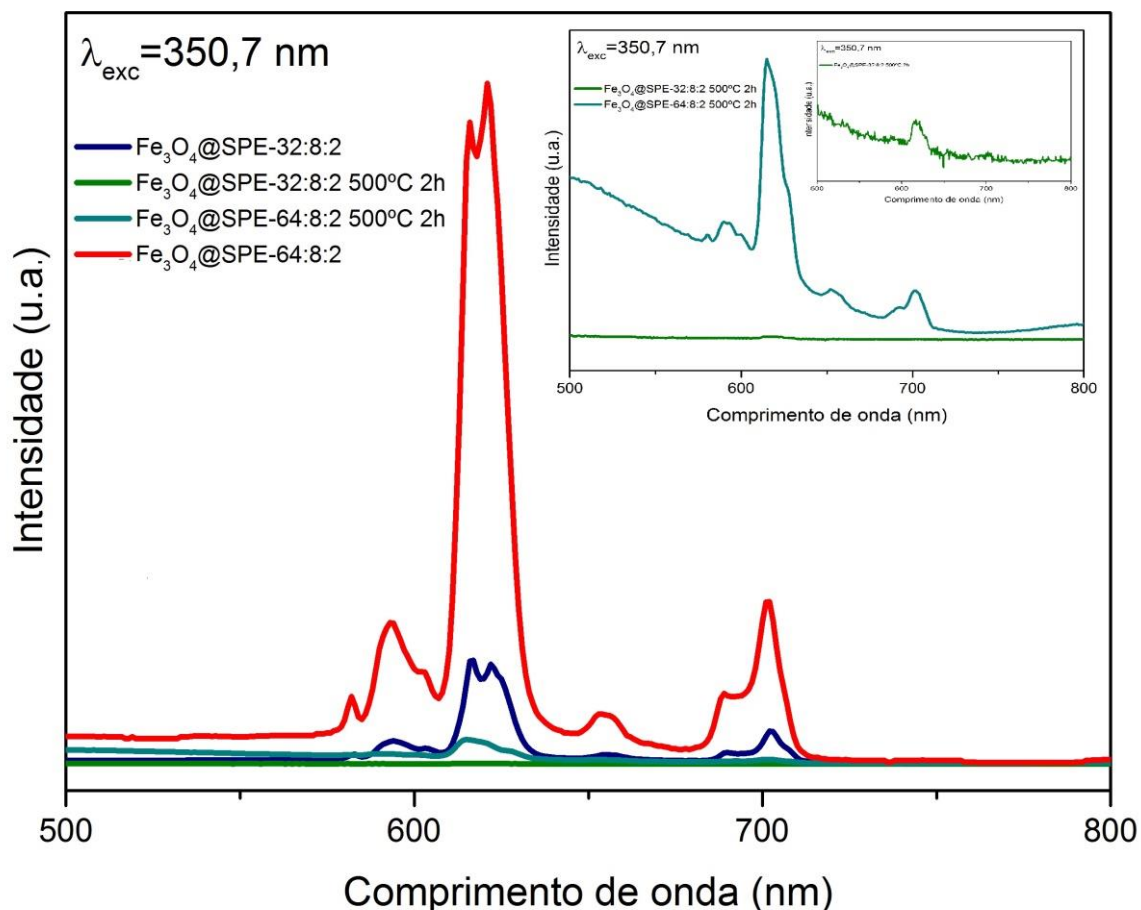


Ambos os materiais com diferentes proporções apresentaram bandas de emissão fotoluminescente características do íon Eu^{3+} oriundas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$. Para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:4:2}$ nota-se que apesar do material emitir o efeito óptico, este é menos intenso do que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$. Isso mostra que a proporção $8\text{phen} : 2\text{Eu}^{3+}$ apresenta-se ideal para emissões mais eficientes para ambas as espessuras do *shell*. A maior quantidade do ligante que atua como antena, aumenta o número de fótons capturados pela rede e, conseqüentemente aumenta o número de transferências para o íon emissor, que intensifica as bandas.

Como a temperatura influencia na estrutura cristalina e no magnetismo do material, verificou-se qual seria seu efeito sobre suas propriedades ópticas. Realizou-se a comparação dos espectros de emissão fotoluminescente para os

materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ e ambos calcinados à 500 °C por 2h. A figura 4.17 ilustra os espectros de emissão obtidos.

Figura 4.17: Comparação dos espectros de emissão fotoluminescente obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7$ nm do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-32:8:2}$ em temperatura ambiente e calcinados à 500 °C por 2h.

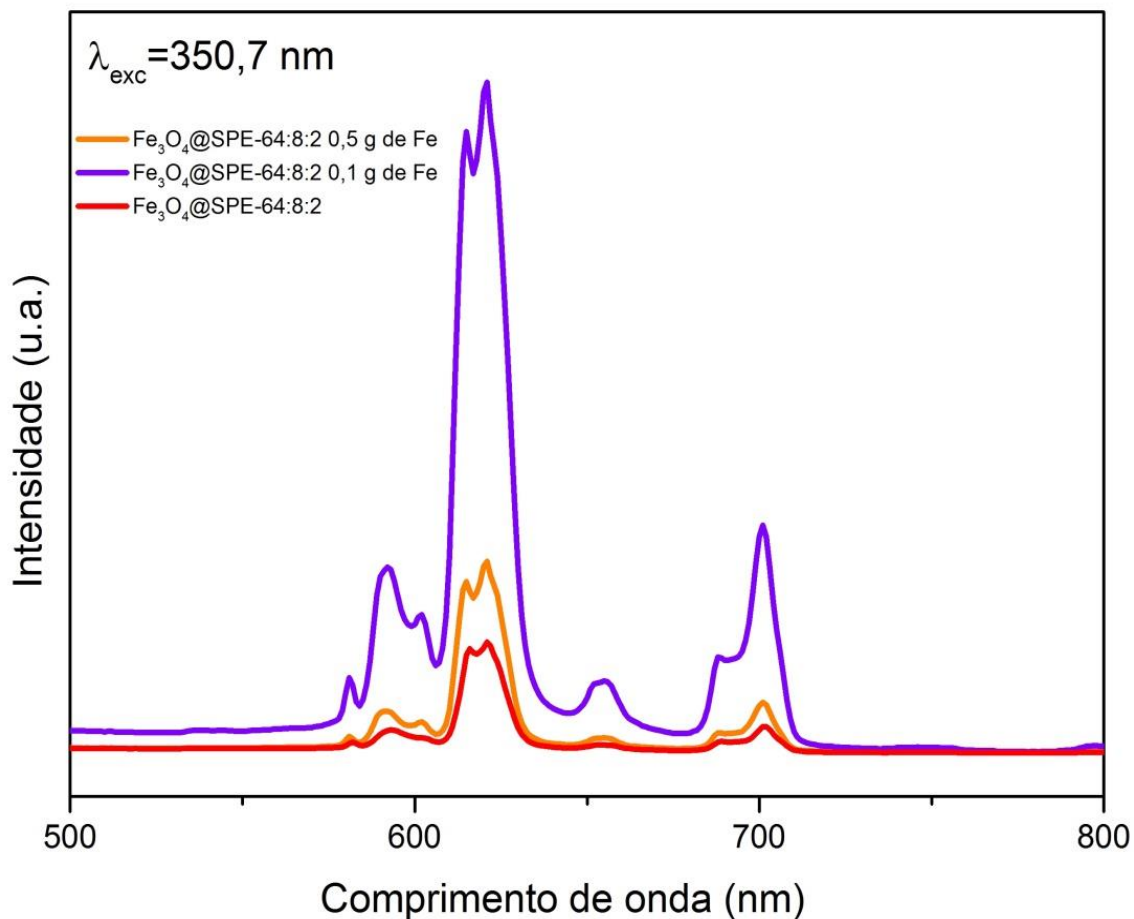


Estes espectros reafirmam que a intensidade de emissão é relativa a quantidade do ligante phen e do íon Eu^{3+} presente na rede de SiO_2 . E quanto maior for esta rede, mais intensa é a emissão fotoluminescente. Os materiais calcinados não perderam suas propriedades ópticas, apresentando bandas características das transições eletrônicas do európio, entretanto houve uma redução significativa na intensidade destas emissões.

Após ter confirmado a influência da concentração de espécies no efeito óptico dos materiais, fez-se a investigação da relação entre a quantidade da casca e do núcleo, nesta propriedade de interesse. A figura 4.18 ilustra os espectros de emissão fotoluminescente dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 1 g de

magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,5 g de magnetita e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,1 g de magnetita.

Figura 4.18: Comparação dos espectros de emissão fotoluminescente obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7$ nm do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 1 g de magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,5 g de magnetita e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPE-64:8:2}$ 0,1 g de magnetita.

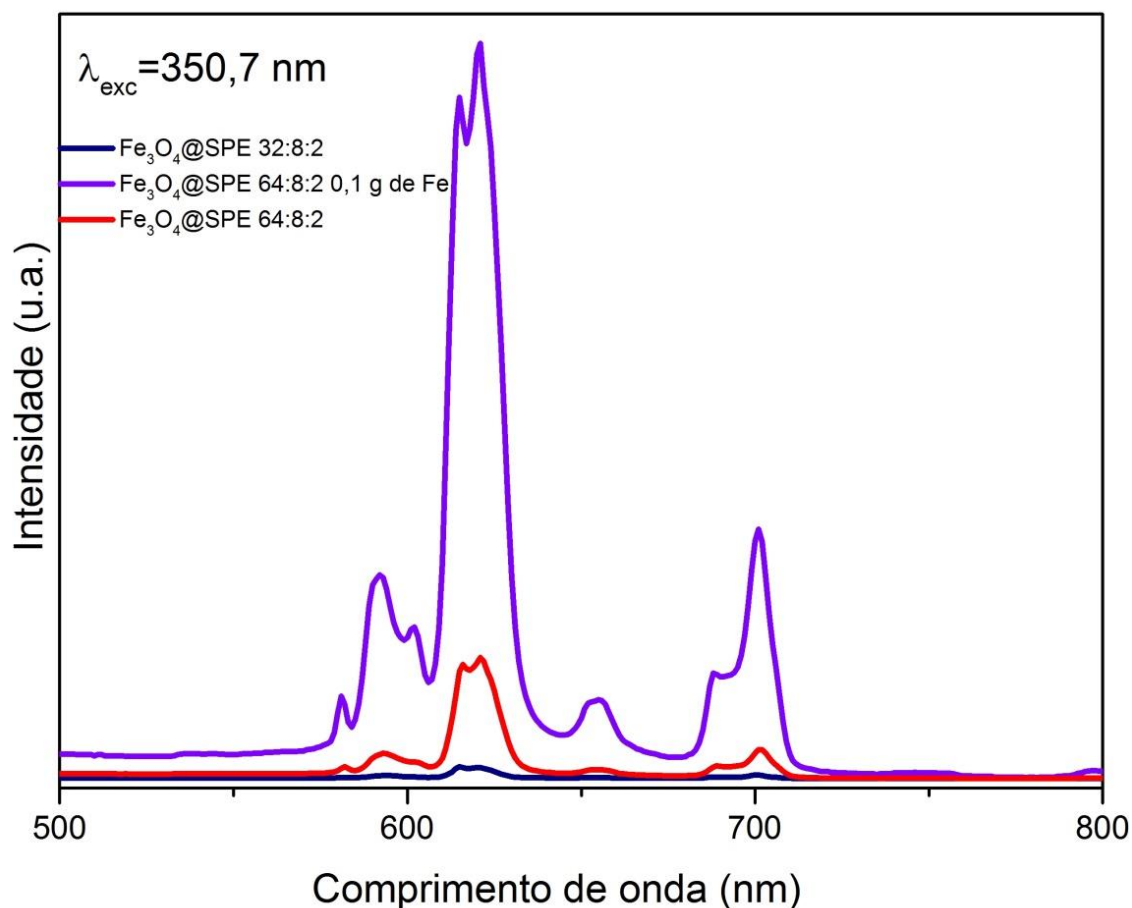


Os espectros mostraram que a quantidade de Fe_3O_4 na amostra é inversamente proporcional à intensidade de emissão fotoluminescente. A amostra com menor teor de magnetita no núcleo do nanocompósito apresentou maior intensidade relativa de emissão. Esse fenômeno pode ser explicado devido ao óxido magnético poder absorver parte das energias emitidas na forma de fótons, fazendo com que a intensidade da emissão diminua. Isso pode se confirmar com a cor preta do óxido Fe_3O_4 , ou seja, o material é capaz de absorver todas as cores do espectro do visível, não refletindo nenhuma.

Após feito as variações de concentração de espécies e temperatura, e averiguar quais suas influências perante a propriedade óptica dos materiais, fez-

se uma comparação das emissões mais intensas, obtidas até então, como modo de auxílio a otimizar as condições mais favoráveis para a emissão fotoluminescente. A figura 4.19 ilustra os espectros destes materiais.

Figura 4.19: Comparação das emissões fotoluminescentes mais intensas dos materiais sintetizados.

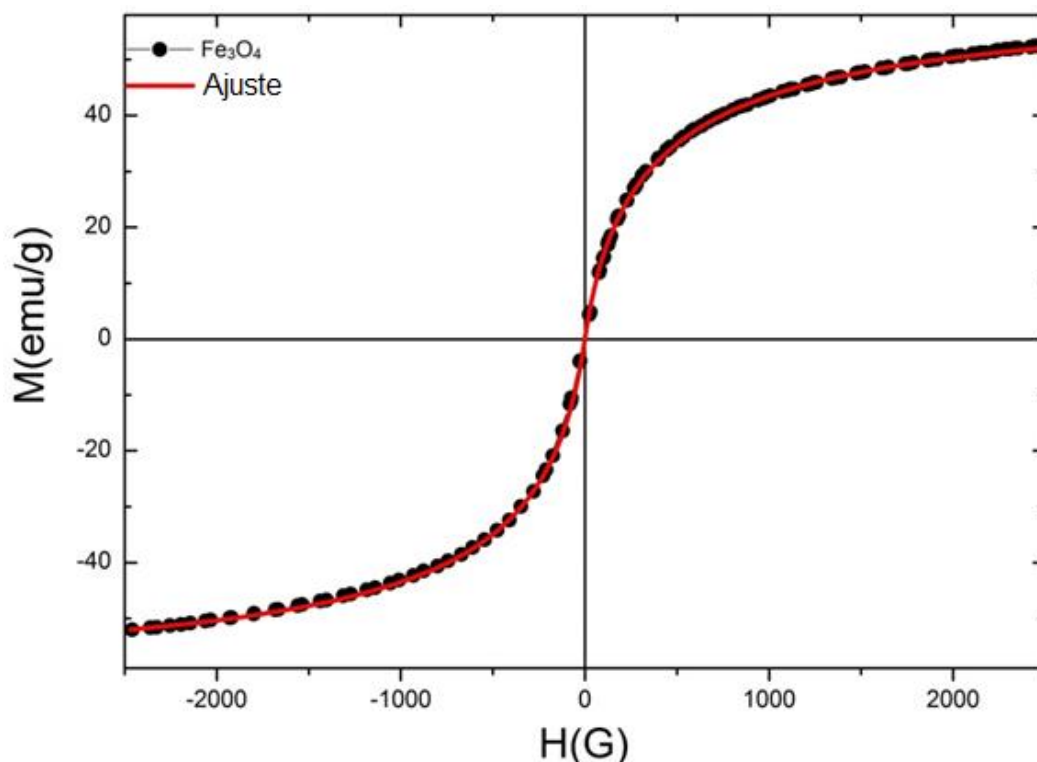


Por comparação nota-se que o material que apresentou maior emissão relativa foi o que contém maior espessura de casca nas nanopartículas e menor quantidade de Fe_3O_4 atuando como *core*, e esta intensidade decai de acordo que a espessura diminui e/ou a massa de magnetita aumenta. Isso evidencia a influência direta da rede de coordenação na emissão fotoluminescente. Uma rede mais extensa faz com que mais íons Eu^{3+} e moléculas de 1,10-fenantrolina estejam presentes, fazendo com que mais transições eletrônicas intermoleculares e intramoleculares ocorram, intensificando a emissão de fótons. Esta informação pode ser reforçada quando comparado as emissões dos materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPE\text{-}64:8:2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPE\text{-}32:8:2$.

4.5. Medidas de magnetização

Os domínios magnéticos em materiais do tipo ferrimagnéticos, incorporam seus dipolos magnéticos com direções aleatórias entre si, orientando-se apenas com a presença de um campo externo. O ponto máximo da curva é o ponto de magnetização de saturação do material, que por sua vez é o ponto final em que todos os momentos de dipolo encontram-se alinhados ao campo externo. O núcleo magnético do sistema *core-shell* possibilitou o estudo da segunda propriedade de interesse, a magnetização dos materiais. O estudo foi realizado pela aplicação de um campo magnético de 1 T sobre os materiais e a resposta do material frente a aplicação do campo magnético, resultou em uma curva de histerese. O óxido Fe_3O_4 apresenta características ferrimagnéticas, porém devido ao seu tamanho nanométrico estas partículas apresentam comportamento superparamagnético, orientando seus dipolos magnéticos de acordo com a orientação do campo, entretanto não retendo magnetismo residual quando esse campo é cessado. Realizou-se a medida de magnetização do óxido Fe_3O_4 puro para averiguar suas propriedades magnéticas sem a influência da casca no nanocompósito. A figura 4.20 ilustra a curva de histerese do óxido Fe_3O_4 puro, bem como a aplicação do ajuste da curva.

Figura 4.20: Magnetização do Fe_3O_4 puro.



A curva mostra o caráter superparamagnético do óxido Fe_3O_4 . O domínio magnético encontrado foi de 8,9 nm com magnetização aproximada de saturação em 55 emu/g, valor este que corresponde aos já relatados na literatura por óxidos Fe_3O_4 sintetizados pelo método de coprecipitação. YAZDANI & SEDDIGH [60] obteve-se nanopartículas esféricas pelo mesmo método de síntese utilizado neste trabalho, com magnetização de saturação de 51,2 emu/g. O autor atribui a relação do tamanho das partículas com sua respectiva magnetização de saturação, enfatizando a influência da morfologia do material perante suas propriedades magnéticas. A rota de síntese por sua vez, também influencia no tamanho, forma e magnetismo de partículas magnéticas, SAXENA & SINGH [69] obteve-se também nanopartículas esféricas pelo método de coprecipitação, entretanto investigando a influência da variação de pH e estabilidade atmosférica no meio reacional, relatando partículas com tamanhos de aproximadamente 12 nm com uma magnetização de saturação média de 60 emu/g. ZHANG et al. [70], reforça essa relação entre o tamanho da partícula e sua magnetização de saturação, relatando nanopartículas cúbicas e octaédricas do óxido magnetita de multidomínios, com uma magnetização de saturação a temperatura ambiente de 83 emu/g.

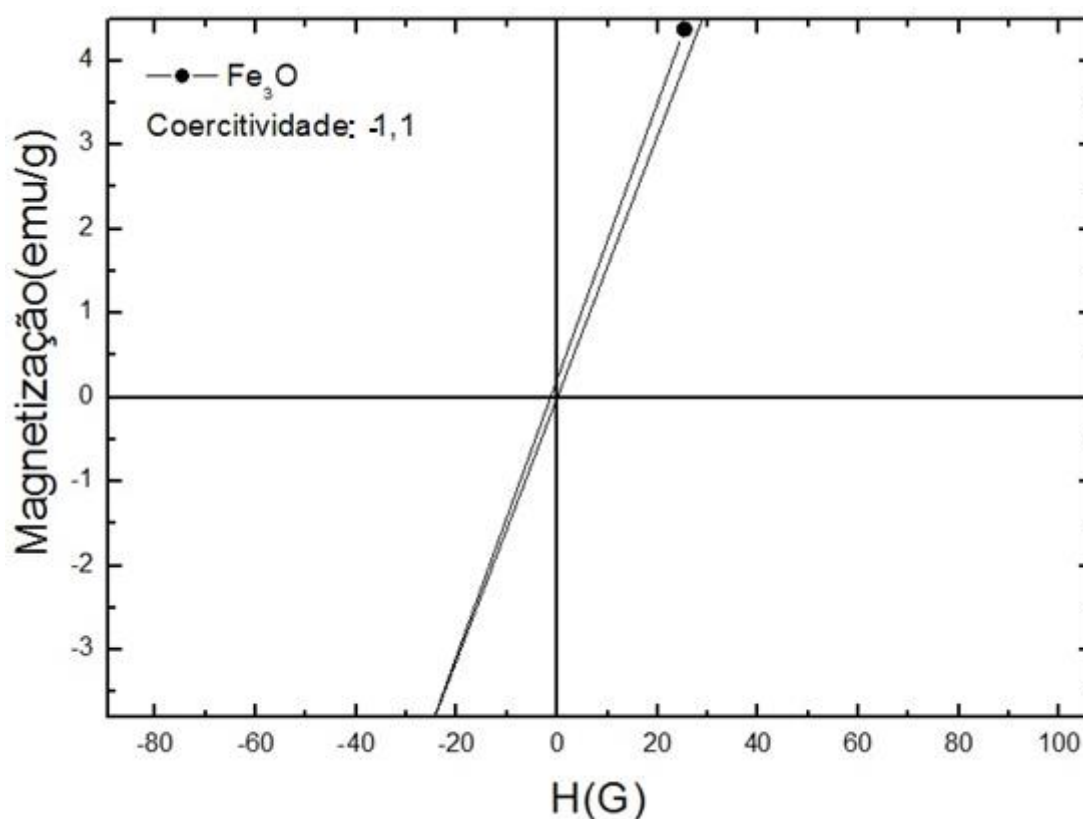
O valor do tamanho do domínio magnético de 8,9 nm obtido no presente trabalho, em conjunto com os valores encontrados no difratograma e nas micrografias, mostra que majoritariamente uma partícula possui um único domínio magnético. Esse resultado mostra que a partícula com o início do campo magnético aplicado, orientam-se rapidamente os momentos de spin no sentido deste campo externo, e de acordo com que o campo é invertido ele segue a mesma orientação, não ocorrendo retardamento magnético neste processo.

Na desmagnetização, que ocorre pela inversão do campo, a abertura da curva é denominada de coercitividade. Materiais ferrimagnéticos caracterizados como moles, são materiais com alta penetração do campo magnético e facilidade de orientação dos domínios magnéticos. Nestes materiais a curva de histerese é caracterizada como uma curva estreita com baixa coercitividade. A área no interior da curva representa a perda de energia por unidade de volume do material o processo de magnetização-desmagnetização. Quanto menor a coercitividade da curva, menor é a retenção de magnetismo no material e maior

é o seu caráter superparamagnético. Nesse tipo de material essa diferença no processo de desmagnetização não ocorre, ou ocorre com uma diferença desprezível, devido aos domínios magnéticos nos mesmos serem menores em número do que naqueles materiais microscópicos.

A curva de histerese do Fe_3O_4 foi ampliada para ilustrar a coercitividade do material, onde foi encontrado um valor de $-1,1$ G. A figura 4.21 ilustra esta aproximação.

Figura 4.21: Coercitividade do óxido Fe_3O_4 .

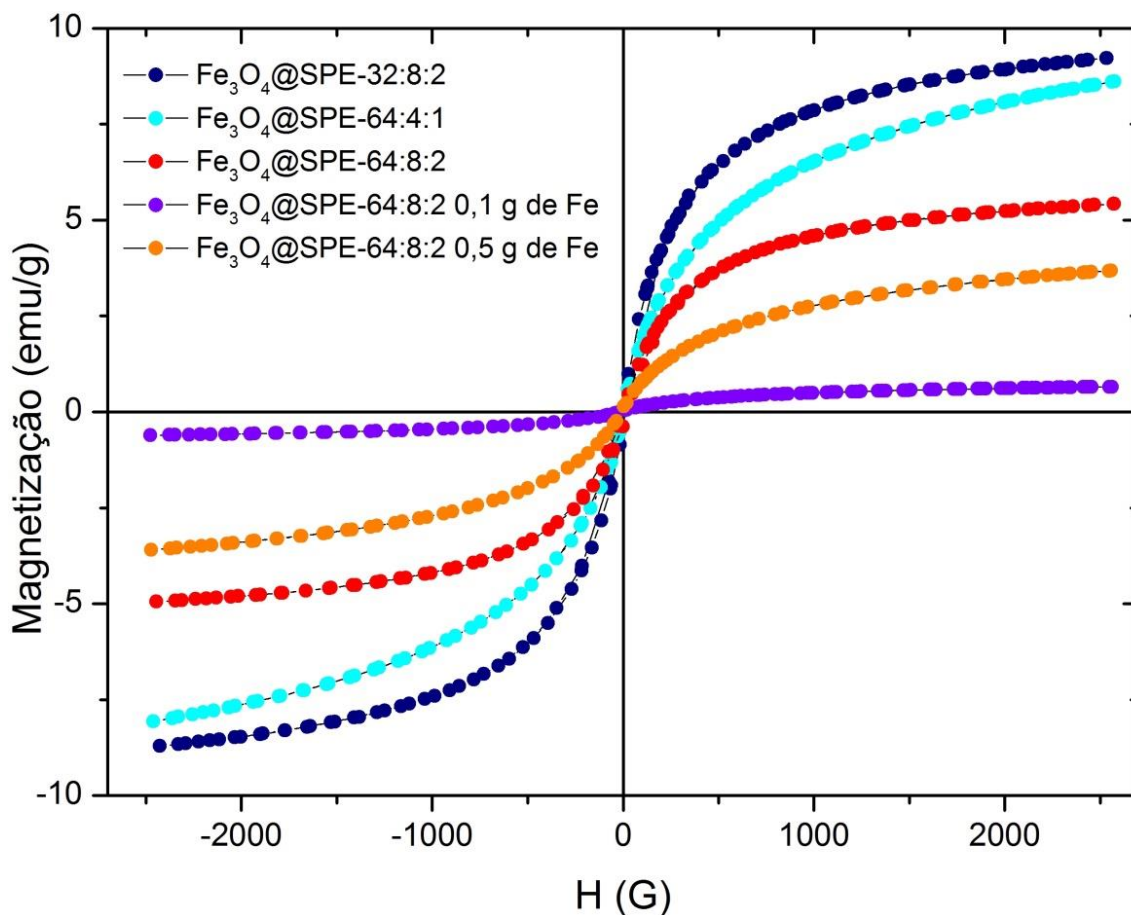


ZHANG et. al. [70] e SUPPIAH & HAMID [71], obtiveram um valor de coercitividade de 13,2 G e 117,7 G, respectivamente. Os autores caracterizam os materiais apresentados por eles como superparamagnéticos, atribuindo a remanescência observada do campo, a fortes interações dipolares entre as nanopartículas pela anisotropia da superfície. Sendo assim, este valor encontrado de $-1,1$ G não é suficiente para descaracterizar o material como superparamagnético, uma vez que o mesmo possa ser resultado das interações dos momentos magnéticos da vizinhança e/ou da influência de defeitos

estruturais tais como fases não magnéticas, vacâncias na estrutura e impurezas no material, que tendem a restringir o movimento de spin nos domínios magnéticos e, dessa forma, aumentar a coercitividade.

Uma vez que o óxido Fe_3O_4 puro apresentou as características magnéticas de interesse, foram selecionados os materiais com maior e menor espessura de casca, e com menores quantidades de massa do *core*, para correlacionar estas variações com a magnetização de saturação do sistema *core-shell*. A figura 4.22 ilustra as curvas de histerese dos materiais selecionados, que caracterizaram suas propriedades magnéticas.

Figura 4.22: Magnetização dos materiais Fe_3O_4 @SPE nos cinco sistemas distintos.



Após o recobrimento todos os materiais mantiveram seu caráter superparamagnético, comprovados pelas curvas de histerese. Para os materiais com a mesma massa do *core* (1 g) a espessura da casca foi diretamente proporcional a penetração do campo magnético externo, onde o material com

menor quantidade de SPE em torno do núcleo magnético apresentou maior magnetização de saturação entre eles, e decresceu em comparação ao óxido puro. Para os materiais com menores quantidades de *core* (0,1 g e 0,5 g) a magnetização de saturação mostrou-se inferior aos demais, visto que a curva de histerese é formada a partir da razão da magnetização por massa do material magnético, logo materiais com menor massa apresenta menor magnetização de saturação.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

O método de coprecipitação mostrou-se eficaz na síntese do óxido magnetita (Fe_3O_4) com estrutura do tipo espinélio inverso. O uso de temperatura frente ao óxido se mostrou insatisfatório para os objetivos deste trabalho, pois em temperaturas elevadas o mesmo apresentou mudança da fase cristalina para o óxido hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e, conseqüentemente, a perda de suas propriedades magnéticas de interesse, sendo essa mudança de fase acompanhada pela análise de difração de raios X.

O composto a base de SiO_2 formou uma rede de coordenação inorgânica que incorporou o ligante phen, que atuou como sensibilizador do sistema para o efeito antena, e o íon Eu^{3+} que atuou como emissor. Esse agrupamento foi observado por espectros de absorção na região do infravermelho, apresentando bandas características dos modos vibracionais presentes nas moléculas, e análise elementar por energia dispersiva de raios X.

A rede formada mostrou-se capaz de recobrir o óxido Fe_3O_4 para a formação de um sistema do tipo *core-shell*, onde sua espessura influenciou na penetração dos raios X no núcleo cristalino dos materiais diminuindo a intensidade dos picos difratográficos, porém não alterando a estrutura magnetita, podendo ser confirmado pelos refinamentos de Rietveld dos difratogramas e modelos estruturais teóricos. A formação do sistema *core-shell* pôde ser confirmada pela análise por microscopia eletrônica de transmissão que também forneceu o valor do espaçamento interplanar do plano cristalográfico (311) de 2,6 Å, que muito se aproximou do valor encontrado na ficha cristalográfica usada para a indexação dos difratogramas. As partículas mostraram tamanhos diversos, com diâmetros médios encontrados de 3-9 nm e tamanho do núcleo de 8 nm.

As espécies phen e Eu^{3+} na casca do nanocompósito conferiram aos materiais as propriedades ópticas de emissão fotoluminescente. O fenômeno observado foi possível pelo efeito antena do ligante phen e boa emissão do európio. Os espectros obtidos foram característicos às transições eletrônicas do íon terra-rara, e a partir do gráfico de cromaticidade observou um emissão de cor rosa claro.

O estudo de magnetização dos materiais mostraram o caráter superparamagnético do óxido Fe_3O_4 pela curva de histerese característica, apresentando magnetização de saturação condizente à média de valores registrados na literatura para partículas também com o tamanho médio encontrado neste trabalho, sendo a magnetização de saturação de 55 emu/g com domínio magnético de 8,9 nm. A pequena coercitividade observada no óxido puro pôde ter sido acarretada por defeitos estruturais e/ou impurezas presentes na amostra. O valor do domínio magnético juntamente com o diâmetro do núcleo do core-shell e tamanho médio do cristalito calculado pelos difratogramas, mostraram que a partícula possui majoritariamente um único domínio magnético e que o cristalito é constituído de uma única partícula. Essa observação se mostrou diretamente proporcional a facilidade de orientação dos momentos magnéticos, conseqüentemente a sua magnetização.

Tendo em vista estes resultados então, observou que material que apresentou as características superparamagnéticas e fotoluminescentes de forma mais equilibrada, foi o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$ - 32:8:2 em temperatura ambiente, com 1 g de Fe_3O_4 usado como *core*. Estas condições de síntese e concentração de precursores para o material, avança frente aos demais materiais no que respeito a posteriores estudos como transportador de medicamentos. A superfície do material apresenta condições favoráveis para a adsorção de medicamentos e o composto mostrou-se estável em meio aquoso.

Capítulo 6

Referências

Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

- [1] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS J. D.; PEREIRA, M. C. "Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão" *Qui. No.*, 36, nº 1, 123-130, 2013
- [2] GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A. [et al] "Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*", 347, 89-93, 2008.
- [3] Schwertmann, U.; Cornell, R. M. "*Iron Oxides in the Laboratory*", 2ª ed., Editora VCH, Weinheim, 2000.
- [4] SHRIVER, D. F., [et al] "Química Inorgânica". 4ª ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2008.
- [5] Nanum nanotecnologia. <<http://nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=13>>. Acesso em 28/03/2016.
- [6] KLEIN, C. & DUTROW, B. "Manual de ciência dos minerais", 23ª ed. Editora Bookman, Porto Alegre, 2012.
- [7] <http://www.ehow.com.br/propriedades-magneticas-hematita-lista_18721/>. Acesso em 28/03/2016.
- [8] Lisa Tauxe, *Lectures in Paleomagnetism*, 2005. <<http://earthref.org/MAGIC/books/Tauxe/2005/>>. Acesso em 28/03/2016.
- [9] DAVID, J., D., & ÖZDEN Ö., "Rock Magnetism, fundamentals and frontiers", Cambridge University Press, 376, 1997.
- [10] DANNO, T., NAKATSUKA, D., KUSANO, Y., ASAOKA, H., NAKANISHI, M., FUJII, T., IKEDA, Y., TAKADA, J., "Crystal structure of β -Fe₂O₃ and topotactic phase transformation to α -Fe₂O₃." *Crystal Growth & Design* 13.2, 770-774, 2013.
- [11] SCHWERTMAN, U., "The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals", *Advances in Soil Science*, vol. 1, New York, 1985.

- [12] Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik <http://www.emg.ing.tu-bs.de/forschung/material/maghemite_d.html>; Acesso em 28/03/2016.
- [13] LOWRIE, W., "Fundamentals of Geophysics", Cambridge University Press, 1997.
- [14] BUTLER, R. B., "Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes", 1992. <http://geography.lancs.ac.uk/cemp/resources/Butler_book/contents.htm> Acesso em 28/03/2016.
- [15] PIPER, J., D., A., "Palaeomagnetism and Continental" Crust. Open University Press, 1987.
- [16] SANTANA, G., P., RAMOS A. M., FABRIS, J. D., "Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita." *Quim. Nova*, 31.2, 430-432, 2008.
- [17] JILES, D. "Introduction to magnetism and magnetic materials". CRC press, 2015.
- [18] CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G., "Ciência e engenharia de materiais, uma introdução". 8ª ed. Editora Gen LTC, Rio de Janeiro, 2013. 817p.
- [19] CORCHERO, J. L.; VILLAVERDE, A. "Biomedical applications of distally controlled magnetic nanoparticles". *Trends. Biotechnol.*, v. 27, p.468-476, 2009.
- [20] HORÁK, D., BAMIC, M., BENES, MJ., "Preparation and properties of magnetic nano and micro-sized particles for biological and environmental separations". *J. Sep. Sci.* 30, 1751 –1772, 2007.
- [21] LU, A. H., SALABAS E. L., SCHUTH, F., "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 46, 1222–1244, 2007.
- [22] Laboratório de Cerâmica LIEC São Carlos, —Materiais LuminescentesII <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php>> Acesso em 11/05/2016.

- [23] LUCENA P. R., PONTES, F., M., PINHEIRO, C., D., LONGO, E., PIZANI, P., S., ÁZARO, S. L., SOUZA, A., G., SANTOS, I., M., G., "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural" *Cerâmica* vol. 50, 2004.
- [24] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. "Luminescent Materials", Springer-Verlag, 222 p.
- [25] WANG, X., ZHAO, Z., WU, Q., LI, Y., WANG, C., MAO, A., WANG, Y., "Synthesis, structure, and luminescence properties of SrSiAl₂O₃N₂:Eu²⁺ phosphors for light-emitting devices and field emission displays." *Dalton Transactions*, 44.24, 11057-11066, 2007.
- [26] MOJICA-SÁNCHEZ, L. C., VAZ E., C., R., OLIVEIRA, R., A., P., SANTA-CRUZ, P., A., "Luminescence enhancement by gamma irradiation of nanocomposites for UV dosimetry devices." *Radiation Measurements* 71, 201-204, 2014.
- [27] FIGUEIREDO, A., T., BARRADO, C., M., SILVA, R., L., S., ALVARENGA, L., D., MOTTA, F., V., PASKOCIMAS, C., A., BOMIO, M., R., D., "Luminescence Property of Perovskite Structure". *Spectrum*, 7, 22-29, 2015.
- [28] PEREIRA, S. C. PARANHOS, M., M., EDUARDO, A. C., SANTOS, M., A., B., LI, M., S., LONGO, E., MOTTA, F., V., FIGUEIREDO, A., T., "Luminescent emission in calcium titanate doped with rare-earth ions". *Cerâmica*, São Paulo, 60, n. 353, 77-82, 2014.
- [29] ZHANG, W. H.; ZHANG, J. X. "Photoluminescence at room temperature in Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ ceramics". *Journal of Luminescence*, 131, n. 11, 2307-2310, 2011.
- [30] NOTO, L. L. et al. "Afterglow enhancement with In³⁺ codoping in CaTiO₃: Pr³⁺ red phosphor". *Powder Technology*, 237, 141-146, 2013.
- [31] MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C., "Terras raras: aplicações industriais e biológicas". *Química Nova*, 28, n. 1, 111-117, 2005.
- [32] LIMA, P. P., MALTA, O. L., ALVES, S. "Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com Ligantes Derivados de Ácidos Decarboxílicos". *Química Nova*, 28, n. 5, 805, 2005.

- [33] ROCHA, F. R. P., TEIXEIRA, L. S. G. "Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS". *Química nova*, 27, 807-812, 2004.
- [34] CARTER, M. T., RODRIGUEZ, M., BARD, A. J. "Voltammetric studies of the interaction of metal chelates with DNA. 2. Tris-chelated complexes of cobalt (III) and iron (II) with 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine". *Journal of the American Chemical Society*, 111, n. 24, 8901-8911, 1989.
- [35] FEIST, B., "Selective dispersive micro solid-phase extraction using oxidized multiwalled carbon nanotubes modified with 1, 10-phenanthroline for preconcentration of lead ions". *Food Chemistry*, 209, 37-42, 2016.
- [36] TANG, H., CHEN, Z., LIYING, W., MIAO, J., MENG, G., HE, Y., WU, H., "Three cationic iridium (III) complexes with 1, 10-phenanthroline or compounds containing 1, 10-phenanthroline unit as auxiliary ligands: Synthesis and application in polymer light-emitting diodes". *Dyes and Pigments*, 131, 340-348, 2016.
- [37] RIBEIRO, A. O., SERRA, O. A. "Study of spectroscopic properties of Europium (III) Tris (β -diketonate) complex and α -Cyclodextrin in aqueous medium". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 67, n. 3-4, 281-285, 2010.
- [38] DEOLIVEIRA, E., NERI, C., R., SERRA, O., A., PRADO, A., G., S., "Antenna effect in highly luminescent Eu^{3+} anchored in hexagonal mesoporous silica". *Chemistry of Materials*, 19, n. 22, 5437-5442, 2007.
- [39] TSARYUK, V., ZHURAVLEV, K., KUDRYASHOVA, V., LEGENDZIEWICZ, J., PEKAREVA, I., GAWRYSZEWSKA, P., "Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: Blocking effect". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 197, n. 2, 190-196, 2008.
- [40] MARTINS, R., F., NERI, C., R., FILHO, P., C., S., SERRA, O., A., OLIVEIRA, K., T., "Photoluminescence studies in rare earth ions coordinated by a carbazolic derivative". *Química Nova*, 33, n. 10, 2118-2123, 2010.

- [41] MOHANAN, J. L., BROCK, S. L. "A new addition to the aerogel community: unsupported CdS aerogels with tunable optical properties". *Journal of non-crystalline solids*, 350, 1-8, 2004.
- [42] PIVIN, J. C. et al. "Optical activation of Eu^{3+} ions by Ag nanoparticles in ion exchanged silica-gel films". *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39, n. 14, 2955, 2006.
- [43] MINH, L. Q. et al. " Eu^{3+} -and Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel films for active planar waveguides". *Materials Science*, 20, n. 2, 47-52, 2002.
- [44] LIU, L. et al. "Exploration of the use of novel SiO_2 nanocomposites doped with fluorescent Eu^{3+} /sensitizer complex for latent fingerprint detection". *Forensic science international*, 176, n. 2, 163-172, 2008.
- [45] LI, H. et al. "Preparation and luminescence properties of in situ formed lanthanide complexes covalently grafted to a silica network". *New journal of chemistry*, 28, n. 9, 1137-1141, 2004.
- [46] GUO, J. et al. "Preparation and luminescence properties of ormosil hybrid materials doped with Tb (Tfacac) $_3$ phen complex via a sol-gel process". *Materials Letters*, v. 57, n. 24, 3899-3903, 2003.
- [47] SILVA, H. R. M., "Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-metil-imidazol." Universidade Federal da Paraíba, centro de ciências exatas e da natureza, dep. Química. João Pessoa, Brasil, 2012.
- [48] BOSSERT, J., DANIEL, C. "Electronic absorption spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dmbp})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dmp})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$: a theoretical study". *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, n. 23, 2493-2503, 2008.
- [49] BENCINI, A., LIPPOLIS, V., "1, 10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes". *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 17, 2096-2180, 2010.

- [50] HALDAR, K. K., & SEN, T. "Shell thickness matters! Energy transfer and rectification study of Au/ZnO core/shell nanoparticles". *Journal of Colloid and Interface Science*, 484, 263-269, 2016.
- [51] JULE, L., DEJENE, F., & RORO, K. "Enhancing absorption in coated semiconductor nanowire/nanorod core-shell arrays using active host matrices". *Optics Communications*, 380, 186-194, 2016.
- [52] LAUHON, L.J., GUDIJKEN, M.S., WANG, D., E LIEBER, C.M. "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures". *Nature*, v. 420, n. 6911, 57-61, 2002.
- [53] PENG, X., SCHLAMP, M.C., KADAVANICH, A.V., E ALIVISATOS, A.P. "Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility". *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 30, 7019-7029, 1997.
- [54] LIU, R., & PRIESTLEY, R. D. (2016). "Rational design and fabrication of core-shell nanoparticles through a one-step/pot strategy". *Journal of Materials Chemistry A*, 4(18), 6680-6692.
- [55] WU, L., ZHOU, Y., NIE, W., SONG, L., E CHEN, P. "Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO₂/TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities". *Applied Surface Science*, v. 351, 320-326, 2015.
- [56] GOWD, G. S., PATRA, M. K., MATHEW, M., SHUKLA, A., SONGARA, S., VADERA, S. R., & KUMAR, N. "Synthesis of Fe₃O₄@Y₂O₃:Eu³⁺ core-shell multifunctional nanoparticles and their magnetic and luminescence properties". *Optical Materials*, 35(9), 1685-1692, 2013.
- [57] XIE, J., CHEN, K., LEE, H. Y., XU, C., HSU, A. R., PENG, S., & SUN, S. "Ultrasmall c (RGDyK)-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their specific targeting to integrin $\alpha\beta$ 3-rich tumor cells". *Journal of the American Chemical Society*, 130(24), 7542-7543, 2008.
- [58] MONDALEK, F. G., ZHANG, Y. Y., KROPP, B., KIPKE, R. D., GE, X., JACKSON, R. L., & DORMER, K. J. "The permeability of SPION over an artificial

three-layer membrane is enhanced by external magnetic field". *Journal of nanobiotechnology*, 4(1), 2006.

[59] YASMIN, R., RAO, S., BREMMEL, K., & PRESTIGDE, C. "Synergistic role of solid lipid and porous silica in improving the oral delivery of weakly basic poorly water soluble drugs". *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96, 508-514, 2017.

[60] YAZDANI, F. & SEDDIGH, M. "Magnetite nanoparticles synthesized by coprecipitation method: The effects of various iron anions on specifications." *Materials Chemistry and Physics*, 184, 318-323, 2016.

[61] LANGFORD, J. I. & WILSON, A. J. C. "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size". *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113, 1978.

[62] ARAUJO, G. C., SOUZA, A. O., RANGEL, M. C., PINHEIRO, E. A. "The effect of temperature on the catalytic performance of iron oxide with copper and aluminium", *Quim. Nov.*, 25, n2, 181-185, 2002.

[63] KAHANI, S. A., & JAFARI, M., "A new method for preparation of magnetite from oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in aqueous solution", *Jour. of Mag. and Magnetic Materials*, 321, 1951-1954, 2009.

[64] FERREIRA, M.M., VARAJÃO, A., F., D., C., MORALES-CARRERA, A., M., PERALTA-SÁNCHEZ, M., G., COSTA, G., M., "Mineral and crystallochemical transformations originated from thermal essays on ferruginous kaoliitic clays", *Ceramic*, 58, 105-110, 2012.

[65] MARIANO, N. A., MAY, J. E., and KURI, S. E., "Ligas Finemet nanocristalizadas a partir de precursores amorfos". *Rem: Revista Escola de Minas*, 57(2), 129-133, 2004.

[66] WANG, Y., LAI, Y., WANG, S., JIANG, W., "Controlled synthesis and electromagnetic wave absorption properties of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanospheres decorated graphene", *Ceramics International*, 43, 1887-1894, 2017.

- [67] MAJUMDER, S., DEY, S., BAGANI, K., DEY, S. K., BANERJEE, S., KUMAR, S., "A comparative study on the structural, optical and magnetic properties of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell microspheres along with assessment of their potentiality as electrochemical double layer capacitors", *Dalton Transactions*, 16, 7190-7202, 2015.
- [68] PERREIRA, R. L., NASSAR, E. J., SILVA, E. H., ROCHA, L. A., BERGANO, P. A. D. S., FERREIRA, C. M., CARAMORI, G. F. "Electronic properties and metal-ligand bonding situation in Eu (III) complexes containing tris (pyrazolyl) borate and phenantroline ligands". *Journal of Luminescence*, 182, 137-145, 2017.
- [69] SAXENA, N., & SINGH, M., "Efficient Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles under Air for Biomedical Applications". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 429, 166-176, 2017.
- [70] ZHANG, D., SHANG, L., SHEN, J., SHI, Z., WU, L., TUNG, C., ZHANG, T., "A mild one-step solvothermal route to truncated octahedral magnetite crystals". *Particuology*, 15, 51-55, 2014.
- [71] SUPPIAH, D., D., & HAMID, S., B., A., "One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 204-208, 2016.