

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TATIANE QUETLY MUNIZ DE OLIVEIRA DA SILVA

NANOESTRUTURAS MULTICOMPONENTES DE

CoFe₂O₄/Ag

VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

BRASÍLIA - DF, ABRIL DE 2015

TATIANE QUETLY MUNIZ DE OLIVEIRA DA SILVA

NANOESTRUTURAS MULTICOMPONENTES DE
CoFe₂O₄/Ag
VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Jérôme Depeyrot

BRASÍLIA - DF, ABRIL DE 2015

TATIANE QUETLY MUNIZ DE OLIVEIRA DA SILVA

NANOESTRUTURAS MULTICOMPONENTES DE

CoFe₂O₄/Ag

VISANDO APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

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

APROVADA:

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Prof. Dr. Franciscarlos Gomes da Silva

Prof.^a Dr.^a Renata Aquino da Silva de Souza

Dedico,

*À minha família,
meus pais: José Martins de Oliveira e Áurea Coelho Muniz (in memoriam),
e ao meu amor Fábio.*

*Não fiz o melhor,
mas fiz tudo para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas não sou o que eu era antes.
Martin Luther King*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Jeová Deus, por ter me dado o privilégio de viver. Pela força e coragem para suportar todas as dificuldades e sofrimento durante todos esses anos. Obrigado querido Deus por tudo.

Ao meu orientador Prof.^o Dr. Jérôme Depeyrot, por seus ensinamentos e paciência.

À professora Dr.^a Renata Aquino da Faculdade Unb de Planaltina. Muito obrigada, por toda a orientação e instrução que me deu nesse tempo. Todo esse aprendizado foi essencial para que eu crescesse como pesquisadora.

Um agradecimento especial ao Prof^o Dr. Jorge Luís López Aguilar, a pessoa que mais acreditou que eu poderia terminar esse mestrado. Enquanto eu viver, nunca esquecerei de tudo que o senhor fez por mim. Levarei em minha memória e em meu coração para sempre.

Ao meu namorado Fábio, por todo seu apoio, carinho e atenção durante esse último ano.

Gostaria de agradecer a todos meus amigos, Mônica (Moniquinha), Andriele (Dri), Marco, Lizbeth (Liz), Mauro, Thiago e Lucélia pelo apoio que me deram nesses dois anos.

Aos meus amigos do Laboratório de Fluidos complexos, Vanessa, Elton John, Priscila, Rodolfo, Clauber, Guiherme e Rafael.

Ao meu amigo Josué Rodriguês, por sua amizade e pela ajuda no laboratório.

Ao Laboratório de Central Analítica no Instituto de Química pelas medidas de Difração de raios X.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiânia pelas imagens de microscopia.

À capes, pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou que eu terminasse mais essa etapa da minha vida.

À todos que direta ou indiretamente torceram pelo meu sucesso.

Resumo

Nanopartículas multicomponentes magnéticas/metálicas tem atraído muito atenção devido as suas propriedades magnéticas e ópticas únicas. Essas heteroestruturas podem ser aplicadas em terapia biomédica e imagem ou podem ser utilizadas também como carregadores de droga.

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ através do método de Tollens. A síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi feita pelo método de co-precipitação química, usando como bases precipitantes, metilamina (CH_3NH_2) e o hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente as nanopartículas magnéticas foram colocadas em solução contendo o complexo diaminprata e deixadas sob agitação por um determinado tempo. Por fim, este complexo foi reduzido à prata metálica por glicose.

Os diâmetros das ferritas puras e das estruturas multicomponentes foram obtidos por meio de difração de raios x do pó. A análise estrutural revelou a formação de única fase cristalina para as nanopartículas de ferrita de cobalto. Para os nanocompósitos multicomponentes o padrão de DRX mostrou a presença de picos de difração correspondentes as estruturas cúbicas das ferritas e da prata. Foi observado que a intensidade dos picos de difração das partículas híbridas tem dependência da razão $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Do ponto de vista macroscópico, ao serem submetidas a um ímã as nanopartículas multicomponentes foram atraídas pelo mesmo, confirmando assim, o seu comportamento magnético.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) possibilitaram a visualização da interação entre as superfícies das duas estruturas. Foi possível através desta técnica obter a composição qualitativa e quantitativa dos materiais em regiões específicas.

Palavras chaves: Ferrita de cobalto; Prata; Método de Tollens; Nanopartículas multicomponentes.

Abstract

Magnetic/metallic nanoparticles multicomponent has attracted much attention due to their unique magnetic and optical properties. Such heterostructures can be applied to biomedical therapy or image and can also be used as drug carriers.

In this work, multicomponent nanoparticles $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ were prepared by Tollens method. The synthesis of cobalt ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles were made by chemical coprecipitation method and, as precipitating bases, we have used methylamine (CH_3NH_2) and sodium hydroxide (NaOH). Subsequently, the magnetic nanoparticles were placed in the solution containing the complex diamin silver and left stirring for a certain time. Finally, this complex is reduced to metallic silver by glucose

The diameters of cobalt ferrite nanoparticles and multicomponent structures were obtained from the powder diffraction X-rays patterns. Structural analysis showed the single spinel phase for ferrites. For the hybrid nanocomposites, the XRD patterns showed the presence of peaks corresponding to the cubic structure of ferrite and silver. It was observed that the intensity of the diffraction peaks of multicomponent particles is ratio dependent. From a macroscopic point of view, the hybrid particles have been subjected to an external magnetic field and were attracted confirming the magnetic behavior.

Transmission electron microscopy (TEM) measurements with energy dispersive spectroscopy (EDS) allowed the visualization of both silver and ferrite structure. It was possible with this technique to obtain qualitative and quantitative materials analysis in specific spots.

Keywords: Cobalt ferrite; Silver; Tollens method; Multicomponent nanoparticles.

Lista de abreviaturas e siglas

CFC-Cúbica de Face Centrada

DRX- Difração de raios x

EDS-Espectroscopia de dispersão em energia

EDX- Epectroscopia de dispersão em energia por raios X

HRTEM- High-resolution Transmission Electron Microscopy

MET-Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nps- Nanopartículas

PEG- Polietileno Glicol

PVA-Polivinil Álcool

PVP- Polivinil Pirrolidona

Sumário

Introdução	14
1 Nanopartículas de ferrita de cobalto	17
1.1 Estrutura cristalina do tipo espinélio	17
1.2 O magnetismo das ferritas	18
1.3 Propriedades da ferrita de cobalto	19
2 Prata Coloidal	20
2.1 Estrutura cristalina da prata	20
2.2 Nanopartículas de prata-aspectos gerais	20
3 Técnicas de Caracterização	21
3.1 Difração de raios X (DRX)	21
3.1.1 Análise estrutural de estruturas cúbicas	21
3.1.2 Determinação do tamanho dos nanocristais	23
3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS/EDX)	23
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	24
4 Síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4	26
4.1 Métodos de produção de nanopartículas	26
4.2 Co-precipitação hidrotérmica- Aspectos gerais	26
4.3 Controle do tamanho das nanopartículas magnéticas	27
4.4 Produção de nanopartículas de CoFe_2O_4 de tamanhos médios variados	28
4.5 Estrutura cristalina, tamanhos e morfologia dos nanocristais sintetizados	30
4.5.1 Difração de raios x	30
4.5.2 Medidas de Microscopia Eletrônica de transmissão (MET) .	31
5 Métodos de obtenção de colóides de prata	33
5.1 Estado da arte	33
5.2 Método de Tollens	34
6 Nanoestruturas Multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$	35

6.1	Produção de nanoestruturas multicomponentes e comportamento macroscópico	35
6.2	Caracterização das nanoestruturas multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$	37
6.2.1	Análise estrutural	37
6.2.2	Medidas de MET com EDS	39
7	Conclusões e perspectivas futuras	41
Apêndice		43

Lista de Figuras

1	Sonda nasogástrica para drenagem gástrica e introdução de solução e medição no estômago. As sondas descartáveis são compostas de tubo de PVC atóxico flexível.	15
2	Estrutura cristalina do tipo espinélio com intertícios de simetria octaédrica e tetraédrica.	18
3	Célula unitária com estrutura cúbica de face centrada.	20
4	Difração de raios x em materiais cristalinos.	22
5	Processo de emissão de raios x característicos.	24
6	Feixes usados no processo de formação da imagem na microscopia eletrônica de transmissão.	25
7	Microscópio Eletrônico de Transmissão equipado com EDS da UFG.	25
8	Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up”. Fonte: [29].	26
9	Esquema do método de co-precipitação	27
10	Esquema ilustrativo da influência da concentração de OH^- no diâmetro das partículas. Fonte: [33].	28
11	Esquema da síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4	29
12	Padrão de difração de raios x das nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os dados experimentais e o curva do ajuste teórico são representados pelos pontos pretos e as linhas tracejadas em vermelho, respectivamente.	31
13	(a) Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{FC}_3)$. A linha sólida (em vermelho) representa o ajuste da distribuição de tamanho usando uma função log-normal. (b) Imagens de HRTEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{FC}_3)$	32
14	Micrografia de alta resolução das nanopartículas de ferrita de cobalto, mostrando as distâncias interplanas 0.48 nm e 0.29 para os planos [111] e [220], respectivamente.	33
15	Prata metálica depositada na parede de um balão. Fonte: [48]	34
16	Síntese de nanopartículas de prata por redução do complexo diaminprata por um aldeído.	35

17	Redução do complexo diaminprata $[Ag(NH_3)_2]^+$ por glicose.	36
18	Nanopartículas de prata sintetizadas via método de Tollens.	37
19	(a) Nanopartículas multicomponentes de $CoFe_2O_4/Ag$ dispersas em água (b) separação magnética das compósitos multicomponentes por um ímã.	37
20	Padrão de difração de raios x das amostras MC_1 a MC_5 . Os dados experimentais e a curva do ajuste teórico são representados pelos pontos pretos e a linha em vermelho, respectivamente.*Picos de difração correspondente as nanopartículas de ferrita de cobalto.	38
21	(a) Micrografia de duas regiões distintas da amostra MC_2 (b) HRTEM das regiões destacadas (c) Composição química local da região 1 (d) Composição química da região 2.	40
22	Micrografias de alta resolução dos nanocompósitos de $CoFe_2O_4/Ag$ da amostra MC_5	40
23	Tabela JCPDS para ferrita cobalto.	43
24	Picos de difração para ferrita de cobalto.	44

Lista de Tabelas

1	Constantes de anisotropia, magnetização de saturação e temperatura de Curie de algumas ferritas.	19
2	Alguns elementos que possuem estrutura cúbica de face centrada e seus parâmetros de rede a	20
3	Bases precipitantes usadas na síntese das nanopartículas de CoFe_2O_4	30
4	Diâmetros médios e parâmetros de rede a das nanopartículas de ferrita de cobalto.	31
5	Quantidades de mols de prata e ferrita usadas na síntese.	36
6	Diâmetros médios e parâmetros de rede das nanopartículas de prata pertencentes aos compósitos multicomponentes.	39

INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais em nanoescala e estruturas, usualmente na faixa de 1 a 100 nm é uma área da nanociência e nanotecnologia que tem crescido bastante. Nos últimos anos, nanopartículas de prata têm sido bastante investigadas, devido as suas propriedades antibactericidas. A prata coloidal, têm mostrado ser um agente antimicrobial bastante eficaz. As propriedades desses nanomateriais podem ser observadas em aplicações na área da saúde como em revestimento de cateteres [1], filtros antibactericidas de água [2], atividades contra a inibição de crescimento de células infectadas com HIV-1 [3] e contra bactérias Gram-positiva e Gram-Negativa [4].

Recentemente, nanopartículas de prata com diâmetros de 25, 35, 44 e 50 nm preparadas usando quatro tipos diferentes de açúcares redutores; maltose, lactose, glicose e galactose, respectivamente, foram testadas contra bactérias. O resultado foi que nanopartículas (Nps) sintetizadas usando dissacarídeos mostraram atividade antibactericida maior do que as usando monossacarídeos. Não foram observadas atividades antimicrobiais em soluções que não continham nitrato de prata. Já em soluções precursoras sem adição de sacarídeos redutores notou-se alta atividade antibactericida [4].

Pesquisas demonstraram que nanopartículas de prata com distribuição de tamanho de 5 a 20 nm impediram a replicação de HIV-1 em células infectadas. Foi observado que quanto maior era a concentração de íons de prata maior era a inibição de replicação do vírus chegando a taxa de inibição de 98%. Por outro lado, nanopartículas de ouro de 10 nm, que foram testadas demonstraram baixa atividade anti-HIV-1 [3].

Uma outra aplicação bastante interessante é a funcionalização de cateteres de plásticos com nanopartículas de prata por meio de deposição à baixa temperatura. Atividades antibactericidas desses cateteres foram estudadas *in vitro* por um período de 24, 48 e 72h à 35°C contra bactérias responsáveis por infecções causadas pela contaminação desses materiais. Os resultados foram que esses cateteres inibiram tanto o crescimento celular desses microorganismos como evitaram a formação de biofilmes dos mesmos. Devido a demonstração das suas propriedades antibactericidas, esses cateteres podem ser usados para diminuir o risco de

contaminação em pacientes que o usam permanentemente [1].



Figura 1: Sonda nasogástrica para drenagem gástrica e introdução de solução e medicação no estômago. As sondas descartáveis são compostas de tubo de PVC atóxico flexível.

Outra aplicação desses materiais é no tratamento de água. Filtros de cerâmicas impregnados com prata em diferentes quantidades e maneiras (pintura e imersão) foram fabricados em laboratórios. O resultado foi que removeram a maior parte das bactérias aplicadas. As quantidades de prata usadas foram mais importantes para remover as bactérias do que o método de aplicação [2].

Contudo, o uso de nanocristais de prata e produtos que contém prata como drogas e desinfetantes de água, tem grandes riscos para a saúde humana. A exposição excessiva da pele à prata ou algum de seus compostos, pode causar Argiria [5]. Para que esses materiais possam ser agentes antibactericidas em líquidos, é necessário que depois que eles matassem as bactérias fossem retirados da solução. Mas como essas partículas são muito pequenas, é difícil eliminá-las por filtração ou centrifugação. Devido à essa dificuldade torna-se necessário e desejável uma matriz que as suporte, tendo suas posições controladas como exemplo, por um campo magnético. Em consequência disso, nanopartículas magnéticas têm sido escolhidas para formarem uma estrutura do tipo core-shell, devido a facilidade de serem controladas por campo magnético externo, e uma vez recobertas com prata poderiam ser facilmente separadas da solução.

Estudos recentes, elaboraram nanopartículas de CoFe_2O_4 recobertas com prata. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram um aumento do tamanho das partículas magnéticas com a cobertura de prata. Medidas magnéticas das nanopartículas de CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$ a baixa temperatura com um campo de 10 kOe, resultaram em magnetização de saturação (M_s) diferentes, sendo que para CoFe_2O_4 foi de 50.5 para emu/g^{-1} e 30.44 emu/g^{-1} para $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$. Atribui-se essa diminuição da magnetização de saturação ao fato de haver um shell na superfície das partículas de CoFe_2O_4 . Posteriormente, partículas de CoFe_2O_4 , Ag e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$ foram testadas contra quatro bactérias; *Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), *Staphylococcus aureus*

(*S.aureus*) e *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*). O resultado foi que as atividades antibactericidas dos nanocompósitos $\text{CoFe}_2\text{O}_4@Ag$ foram maiores do que para nanopartículas de prata. Já as partículas de CoFe_2O_4 não tiveram nenhuma ação contra as bactérias [6].

Além da ferrita de cobalto, a magnetita têm sido frequentemente usada como core magnético. Nanopartículas de Fe_3O_4 foram recobertas com prata. Posteriormente, esses nanocompósitos foram colocados dentro de um tubo que continha a bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*). Depois o tubo foi colocado em um campo magnético, onde essas partículas foram separadas do sobrenadante por força magnética. Também foram feitos testes contra as bactérias *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) e *Staphylococcus epidermis* (*S. epidermis*), que resultaram em alta capacidade bactericida das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ [7].

Diante de tantas possibilidades de aplicações desses nanomateriais antibactericidas, esse trabalho tem como objetivo a síntese de nanocompósitos à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/Ag$, visando aplicações biológicas.

Para alcançarmos nosso objetivo, usaremos o método de Tollens para fabricar esse materiais. Esse método consiste em se reduzir o complexo diaminprata $[Ag(NH_3)_2]^+$ à prata metálica por um açúcar.

Para uma melhor compreensão do trabalho ele está dividido em 7 secções:

- Secção 1 - Nessa secção falaremos sobre o tipo de estrutura das ferritas e suas propriedades magnéticas.
- Secção 2 - Esta secção apresenta um resumo sobre o tipo de estrutura da prata coloidal e sua propriedades.
- Secção 3 - Técnicas que foram usadas para caracterização estrutural, morfológica e química dos materiais e as informações que cada uma delas fornecerá sobre o material estudado.
- Secção 4 - Abordagem teórica- ilustrativa do método de coprecipitação hidrotérmica e fabricação das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 . No final da secção, temos os resultados das caracterização estrutural e morfológica dessas partículas.
- Secção 5 - Nessa secção descrevemos alguns métodos utilizados na literatura para se obter à prata coloidal e a fabricação de nanopartículas de prata pela reação de Tollens.
- Secção 6 - Protocolos utilizados na síntese dos nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/Ag$ e resultados das medidas de análise estrutural, morfológica e química.

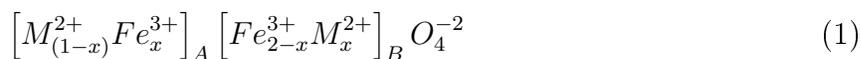
- Secção 7 - Traz um resumo e discussão dos resultados. E também perspectivas futuras quanto ao aprimoramento de certos parâmetros necessários para controlar o tamanho dessas nanoestruturas.

1 Nanopartículas de ferrita de cobalto

1.1 Estrutura cristalina do tipo espinélio

As nanopartículas magnéticas em pó sintetizadas nesse trabalho são ferritas. A formula geral das ferritas é $MF_e_2O_4$, onde M é uma metal divalente, geralmente do grupo do ferro (Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2}). Trata-se de um arranjo composto por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítio A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítio B). Os cátions metálicos ocupam parcialmente os interstícios, onde somente 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos [8].

Os espinélios são classificados de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios, podendo ser de estrutura normal, inversa ou mista. Uma vez que a fórmula química é insuficiente para representar a relação entre os constituintes de um espinélio, a representação cristalográfica é mais adequada, pois indica os componentes do espinélio bem como a ocupação dos cátions nos interstícios [9]. Esta representação é dada por:



onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

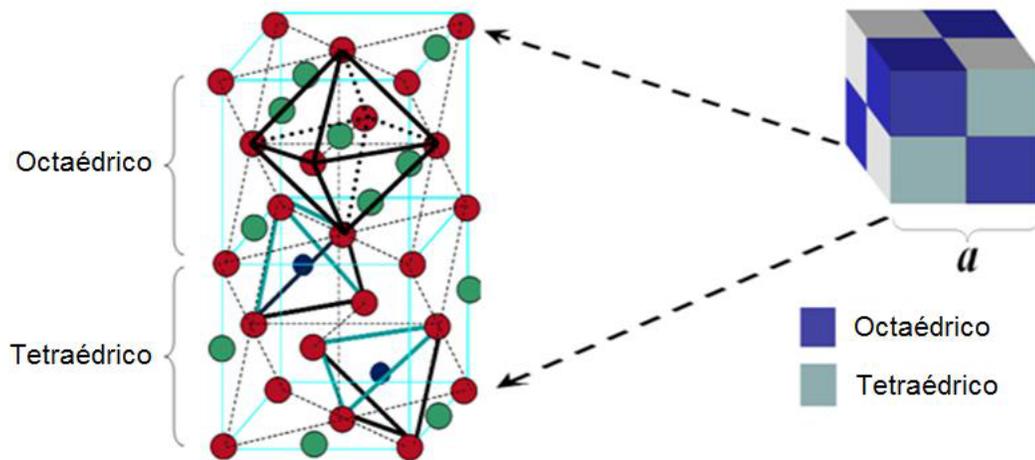


Figura 2: Estrutura cristalina do tipo espinélio com interstícios de simetria octaédrica e tetraédrica.

Quando existem somente íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos ($x=0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $(M^{2+})_A(Fe_2^{3+})_BO_4$. No Caso dos íons Fe^{3+} ocuparem os sítios A bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ($x=1$), classificado como inverso, podendo ser representado por $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}M^{2+})_BO_4^{2-}$. No espinélio misto observa-se uma ocupação intermediária entre os interstícios tetraédricos e octaédricos ($0 < x < 1$) [9].

1.2 O magnetismo das ferritas

As propriedades magnéticas das ferritas dependem dos spins eletrônicos dos cátions e suas interações. Dentro de um sólido metálico as interações de troca dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou anti-paralelo dos spins eletrônicos. Nas ferritas, por outro lado, os cátions não estão em contato direto, pois têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho mais próximo. Assim, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis por meio dos elétrons do oxigênio e são chamadas de interações de super-troca [10].

Como visto na secção anterior, na estrutura espinélio, os íons metálicos dos sítios A e B ocupam os nós de duas subredes. As interações de super-troca intra-subrede AA e BB são bem menos intensas que as interações de super-troca AB de tal maneira que estas governam as propriedades magnéticas. Ainda estas favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins levando a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento é ferrimagnético [10]. O caso da ferrita de zinco permite entender melhor a origem das propriedades magnéticas. Esta ferrita cristaliza na

estrutura espinélio normal. Portanto os cátions de zinco estão localizados nos sítios A e os cátions de ferro preenchem os sítios B. O íon de Zn^{2+} é diamagnético já que a sua camada eletrônica 5d é completa. Nessa configuração, não existe interações de super-troca AB e a magnetização da ferrita de zinco é nula. Entretanto, as nanopartículas de ferrita de zinco apresentam magnetização não-nula devido a efeitos de redistribuição catiônica [8]. Esse tipo de distribuição catiônica fora do equilíbrio é frequentemente observado em nanopartículas de ferritas.

1.3 Propriedades da ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) apresenta na sua forma *bulk* uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, de fórmula cristalográfica $(Fe^{3+})_A(Co^{2+}Fe^{3+})_B O_4^{-2}$ [11], na qual os íons de ferro estão igualmente distribuídos em sítios A e B, os íons de cobalto estando localizados somente nos sítios B. Possui moderada magnetização de saturação (M_s), alta temperatura de Curie T_c e alta constante de anisotropia magnetocristalina (K), esta última sendo superior de duas ordem de grandezas a ferrita de manganês [12]. A tabela 1 reúne as características da ferrita de cobalto comparadas com as propriedades da ferrita de manganês e da magnetita.

Ferrita	K - ($10^4 J/m^3$)	$M_s(0K)$ - emu/cm ³	$M_s(20^\circ C)$ - emu/cm ³	T_c °C
MnFe ₂ O ₄	0.3	560	400	300
CoFe ₂ O ₄	20	475	425	520
Fe ₃ O ₄	1.1	510	480	585

Tabela 1: Constantes de anisotropia, magnetização de saturação e temperatura de Curie de algumas ferritas.

Como todas as ferritas, a magnetização de saturação da ferrita de cobalto é máxima para a temperatura de 0 K e vale 475 emu/cm³. Esta diminui gradualmente com o aumento da temperatura em razão das excitações térmicas dos modos de magnons e vale a temperatura ambiente (20°C) 425 emu/cm³. Na temperatura de Curie (T_c), a magnetização de saturação cai abruptamente para zero por efeito de desordem térmica. É a transição de fase magnética FERRI/PARA onde o material passa a apresentar um comportamento paramagnético acima de T_c que para a ferrita de cobalto é 793 °C.

Outra propriedade significativa da ferrita de cobalto é sua anisotropia magnetocristalina cuja a constante é bem maior quando comparada com outras ferritas. Portanto é um material magneticamente duro ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e desmagnetização, enquanto todas as outras ferritas são magneticamente macias. Isso significa que a ferrita

de cobalto possui alta coercitividade e elevada remanência, bem como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese.

2 Prata Coloidal

2.1 Estrutura cristalina da prata

Do mesmo modo que a ferritas, a prata se cristaliza em redes cúbicas de faces centradas. Esse tipo de estrutura é caracterizada por um arranjo cúbico com 8 átomos nos vértices e mais um em cada face do cubo (ver figura 3). Possui 4 átomos inteiros na célula unitária, onde $1/8$ de átomos se encontra nos vértices e $1/2$ nas faces. Apresenta fator de empacotamento de 0.74 e o número de vizinhos de um átomo na rede são 12 .

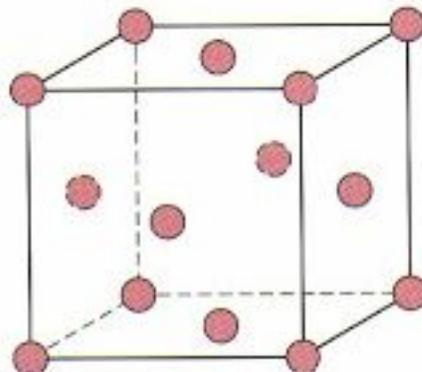


Figura 3: Célula unitária com estrutura cúbica de face centrada.

Na tabela 2 apresentam-se algumas substâncias que cristalizam em redes cúbicas de face centrada [13].

Elemento	a (Å)
Al	4,05
Ag	4,09
Au	4,08

Tabela 2: Alguns elementos que possuem estrutura cúbica de face centrada e seus parâmetros de rede a .

2.2 Nanopartículas de prata-aspectos gerais

Colóides de prata são amplamente utilizados como foto-catalisadores [14], catalisadores [15], antibactericidas [16], biosensores [17], bioimagem [18] e espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) [19].

Os agentes de passivação de superfície, incluindo moléculas surfactantes e polímeros, são necessários para evitar a agregação das nanopartículas. Polietileno glicol (PEG) tem sido amplamente utilizado como um agente de passivação eficaz na fabricação de NPs de Ag. Recentes relatórios revelaram que o PEG 200 foi eficaz para o controle do tamanho e da forma de nanopartículas de Ag [20]. A modificação da superfície destas nanopartículas coloidais é muito importante para facilitar a sua aplicação na biotecnologia e em nanocompósitos. Além de PEG outros polímeros são utilizados como Polivinil Álcool (PVA) [21], Polivinil Pirrolidona (PVP) [22].

3 Técnicas de Caracterização

Neste secção falaremos brevemente sobre cada uma das técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho. Para análise estrutural foi usada a técnica de Difração de raios x (DRX), que permitiu identificar a estrutura cristalina por meio de padrões de difração. Para a caracterização morfológica foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), onde possível observar a morfologia das nanoestruturas multicomponentes e a composição química das mesmas em um determinada região.

3.1 Difração de raios X (DRX)

É uma técnica não destrutiva, utilizada para se investigar e determinar a estrutura de materiais cristalinos. Através dessa técnica pode se identificar as fases cristalinas de um material, por meio de informações como parâmetro de rede (a), distância interplanar (d_{hkl}) e etc. Ainda é possível determinar o tamanho de nanocristais [23].

3.1.1 Análise estrutural de estruturas cúbicas

Ao incidir raios x em uma amostra ocorre o espalhamento elástico, onde a onda espalhada mantém a mesma fase e energia da onda incidente. Nesse tipo de espalhamento, as ondas sofrem interferência construtiva. Essas interferências ocorrem entre os raios refletidos pelos planos reticulares da estrutura cristalina. Isso porque o comprimento de onda do feixe de raios X é da ordem da distância interplanar [24].

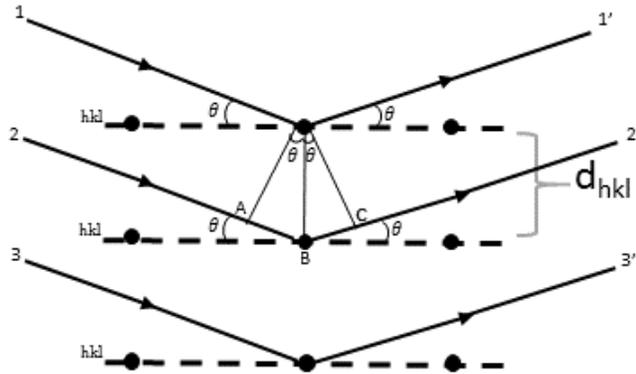


Figura 4: Difração de raios x em materiais cristalinos.

Como vemos na figura 4, duas ondas coerentes atingem os planos cristalinos e são espalhadas com o mesmo ângulo de incidência. A onda 2' percorre um caminho óptico maior que a onda 1', para que haja interferência construtiva entre essas ondas espalhadas e elas cheguem em uma mesma fase, é preciso que a diferença de caminhos óticos (ABC) entre elas, seja o múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente [24]. É a lei de Bragg, que se escreve:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e n é um número inteiro.

A representação da orientação das famílias de planos cristalinos utiliza os índices de Miller (h, k, l), que são números inteiros. Em uma estrutura cúbica, o primeiro plano após a origem de uma família $\{h\ k\ l\}$ intercepta o eixo x em a/h , o eixo y em a/k e o eixo z em a/l . Em um experimento de difração de pó, o feixe é monocromático e a intensidade do feixe difratado é medido em função do ângulo de difração (2θ), o que permite determinar a distância interplanar d_{hkl} pela lei de Bragg (equação 2). Conhecendo os valores desses índices pode-se calcular o comprimento da aresta do cubo, chamado parâmetro de rede a . No caso das estruturas de simetria cúbica, este é diretamente proporcional a distância interplanar [25]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3)$$

3.1.2 Determinação do tamanho dos nanocristais

A difração de raios x por um cristal de tamanho finito, no qual o número de planos refletoras (planos reticulares) é limitado, provoca o alargamento do feixe difratado. São as condições de interferências construtivas e destrutivas criadas por esse número finito de planos cristalinos que permitem relacionar o tamanho médio das nanopartículas (d_{RX}) com a largura do feixe difratado através da equação de Debye-Scherrer [26]:

$$D_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4)$$

onde β é a largura do feixe difratado, K é uma constante adimensional que depende da forma das partículas. Essa constante vale aproximadamente 0,9 no caso de partículas esféricas. A largura β_{exp} do feixe difratado inclui a largura instrumental (intrínseca) β_{inst} do equipamento utilizado, que deve ser descontada ao aplicar a equação 4, $\beta_{cristal} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}$, para determinar o tamanho do nanocristal.

As medidas de difração de raios x de pó foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB), a temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Bruker, modelo D8-FOCUS, equipado com uma fonte de radiação de $Cu - K_{\alpha}(1,5418\text{\AA})$. Os difratogramas foram coletados através do método passo a passo, em um intervalo de 2θ entre 20° e 80° , com incremento de $0,05^{\circ}$ e velocidade de $0,1^{\circ}/\text{min}$. As larguras a meia altura (β) e os ângulo de difração (θ) foram obtidos utilizando o software PEAKFIT 4.12.

3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS/EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica para analisar a composição química de materiais sólidos. Quando um feixe de elétrons de alta energia incide em uma amostra, interage com os elétrons das camadas internas dos átomos, fazendo com eles fiquem excitados e sejam ejetados. No lugar desses elétrons surgirá uma vacância na estrutura eletrônica desses átomos, que será preenchida por elétrons de camadas mais externas. O decaimento do foto-elétron para um nível de energia mais baixo é acompanhado por uma emissão de raios x característicos [27]. Cada elemento emitirá um conjunto de energias características, que dará informações qualitativas e quantitativas sobre o material. É uma técnica muito útil no controle da qualidade de produtos ou processos industriais.

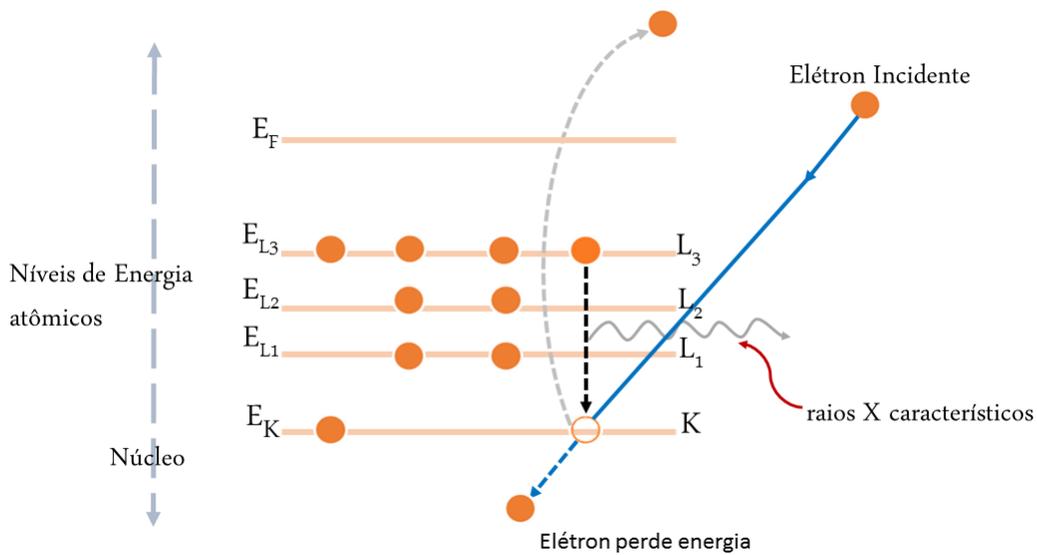


Figura 5: Processo de emissão de raios x característicos.

Outra forma de se produzir raios x característicos é pelo bombardeamento de um feixe raios x incidindo na amostra, que promove transições eletrônicas entre níveis internos. Nesse caso, fala-se de Espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX). Tanto em EDS como EDX pode-se fazer uma caracterização química do material. Basicamente a diferença é que em EDS se usa feixe de elétrons com altas energias e em EDX uma fonte de raios x, ambos induzindo transições eletrônicas com emissão radiativa [28]. Com estas técnica pode-se caracterizar materiais com números atômicos maiores que 10.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

É uma técnica que permite a observação da morfologia, distribuição de tamanhos e outras propriedades características do material. Se a microscopia for de alta resolução pode-se calcular a distância entre os planos cristalinos, o que permite identificar os mesmos.

Um feixe de elétrons de alta energia é produzido e acelerado por um canhão. Na interação desse feixe com a amostra, vários sinais serão emitidos. Dentre esses sinais, dois são essenciais para a formação da imagem, o feixe direto e o difratado (ver figura 6) [27]. As lentes do microscópio capturam esses feixes e os combinam para conseguir uma imagem nítida e ampliada.

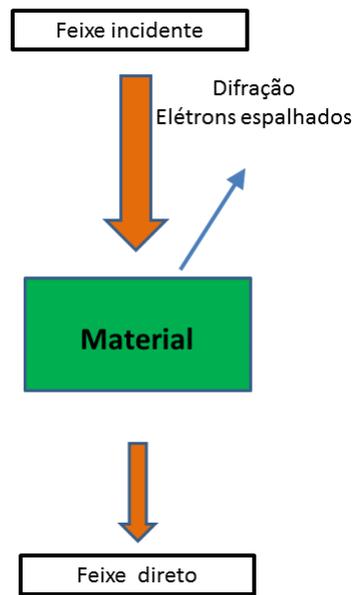


Figura 6: Feixes usados no processo de formação da imagem na microscopia eletrônica de transmissão.

Para obtenção das micrografias, as amostras foram preparadas antes de serem levadas ao microscópio. Inicialmente uma pequena quantidade de partículas foram dispersas em água ultrapura e levadas à um ultra-som por 3h com o intuito de obter uma boa dispersão. Em seguida, foram colocadas sobre grades de cobre e secadas à temperatura ambiente por 24 h.



Figura 7: Microscópio Eletrônico de Transmissão equipado com EDS da UFG.

As medidas foram feitas com um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM-2100 equipado com EDS, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta

Resolução da Universidade Federal de Goiás. Esse equipamento combina MET e EDS para análise morfológica e química simultaneamente.

4 Síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4

4.1 Métodos de produção de nanopartículas

Em geral, existem dois métodos usados na fabricação de materiais nanoestruturados. Estes métodos são conhecidos como “Top-down” e “Bottom-up” e são ilustrados na figura 8.

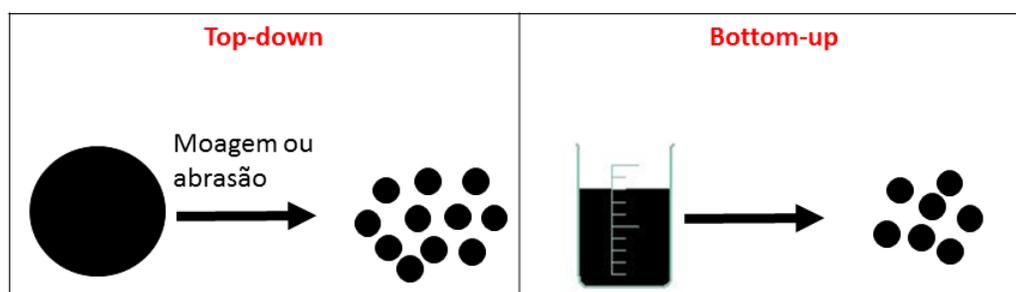


Figura 8: Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up”. Fonte: [29].

Nos métodos tipo “Top-Down”¹ já se tem um material preparado, em uma escala micrométrica ou até mesmo nanométrica, e por meio de processos de abrasão ou moagem, prepara-se o material com tamanho reduzido. Uma vantagem desse método é que pode-se trabalhar em grande escala, da ordem de quilogramas. Por outro lado, uma das desvantagens é a dificuldade em se obter um controle das características do material final [29].

Os métodos “Bottom-up”² são o caminho inverso. Nestes, as moléculas das soluções precursoras, são submetidas a um processo de nucleação e crescimento, com o objetivo de formar a partícula. Uma diferença desse método para o “Top-Down” é que a quantidade de material produzida é bem menor. Por outro lado, esse método oferece a possibilidade de maior controle quanto à formação da fase cristalina, forma e tamanho da partícula [29].

4.2 Co-precipitação hidrotérmica- Aspectos gerais

No caso das ferritas, um dos métodos “Bottom-up” mais utilizado é o de co-precipitação química. É um método bastante prático e barato. A co-precipitação é um processo no qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução por um precipitado [30]. Na figura 9, podemos ver um esquema geral do método co-precipitação.

¹de cima para baixo

²de baixo para cima

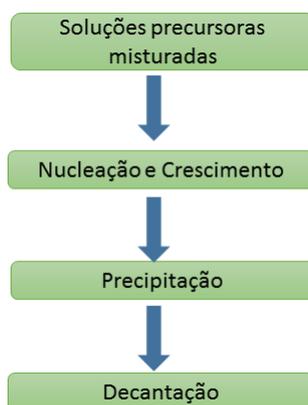


Figura 9: Esquema do método de co-precipitação .

Primeiramente as soluções precursoras são misturadas. Depois são submetidas a um tratamento térmico para que ocorra a nucleação e o crescimento da partículas. Depois da precipitação, o sólido é separado.

Um outro fator que influencia o tamanho do coloíde é a supersaturação relativa, em que

$$S = \frac{Q - S}{S} \quad (5)$$

onde Q é a concentração do soluto e S a solubilidade no equilíbrio. Assim quando $Q - S/S$ é grande o precipitado tende a ser coloidal. Por outro lado se $Q - S/S$ é pequeno é mais provável que se forme um sólido cristalino [30].

O modo como se mistura as soluções e a velocidade de adição dos reagentes influenciam no tamanho das partículas e em sua polidispersividade. Nanopartículas de CoFe_2O_4 foram sintetizadas pela mistura de Co-Fe em NaOH com diferentes velocidades de adição (lento, normal e rápido) e por mistura da soda (rápido) em uma solução de Co-Fe. O diâmetro das partículas para amostra que se adicionou à base rapidamente na mistura de Co-Fe foi menor do que para aquela feita pelo processo inverso com mesma velocidade de adição [31].

O volume final da solução (mistura dos reagentes + base) também influi no tamanho da partícula. Uma mistura com um mesmo volume e composição de íons(Fe-Mn) foram adicionado a diferentes volumes de base, tendo um volume final (Fe-Mn + base) diferente. Os resultados de DRX mostraram partículas com tamanhos diferentes, indicando que o tamanho variou a medida que o volume mudou [31].

4.3 Controle do tamanho das nanopartículas magnéticas

Após a formação do núcleo as moléculas e os átomos continuam a se agregar fazendo com que ocorra o crescimento das nanopartículas. Esses dois processos dependem de vários

fatores como velocidade de adição dos reagentes, supersaturação relativa³, temperatura, pH e volume final da solução [32]. Na figura 10 temos um esquema simplificado da importância do pH na formação e no tamanho da partícula. A medida que o pH da síntese do meio é aumentado, os aqua-íons de metal depois de vários estágios de desprotonação, são submetidos a polimerização e condensação (simultânea nucleação e crescimento de cristais) resultando num precipitado de dimensão coloidal [33].

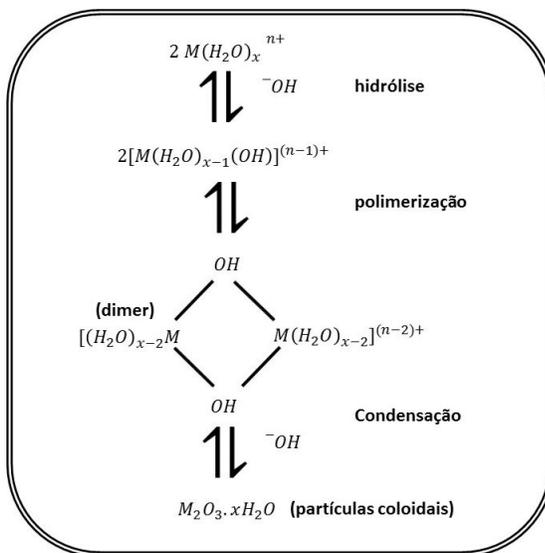


Figura 10: Esquema ilustrativo da influência da concentração de OH^- no diâmetro das partículas. Fonte: [33].

4.4 Produção de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ de tamanhos médios variados

Neste trabalho foram elaboradas nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando duas bases precipitantes diferentes: metilamina (CH_3NH_2) e hidróxido de sódio($NaOH$). Como já foi visto a natureza da base alcalina tem influência sobre o tamanho da partícula. A utilização de uma base fraca e outra mais forte tem como objetivo a obtenção de partículas com diâmetros médios diferentes.

Base Precipitante- CH_3NH_2

As soluções de cloreto de ferro III, nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$) e ácido clorídrico(HCl) foram acrescentadas em 160 ml de H_2O . Depois essa mistura foi aquecida até entrar em

³Uma solução supersaturada é uma solução instável que contém uma concentração do soluto mais elevada que uma solução saturada

ebulição, onde adicionou-se metilamina (CH_3NH_2) sob forte velocidade de agitação. Esse precipitado continuou sob aquecimento por 30 minutos. Depois ele foi separado do sobrenadante por um ímã e quando esfriou-se foi lavado várias vezes. E por fim, foi secado em uma estufa.

Base Precipitante-NaOH

Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foram sintetizadas usando o método simples de co-precipitação de acordo com [32]. As soluções aquosas de Cloreto de ferro III e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) foram misturadas na proporção de 2:1. Após agitação, a solução de metais foi precipitada em uma base alcalina (NaOH) à quente por 30 minutos. O precipitado sólido obtido foi de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que foram separadas do sobrenadante usando um ímã.

O balanço global da precipitação é o seguinte:

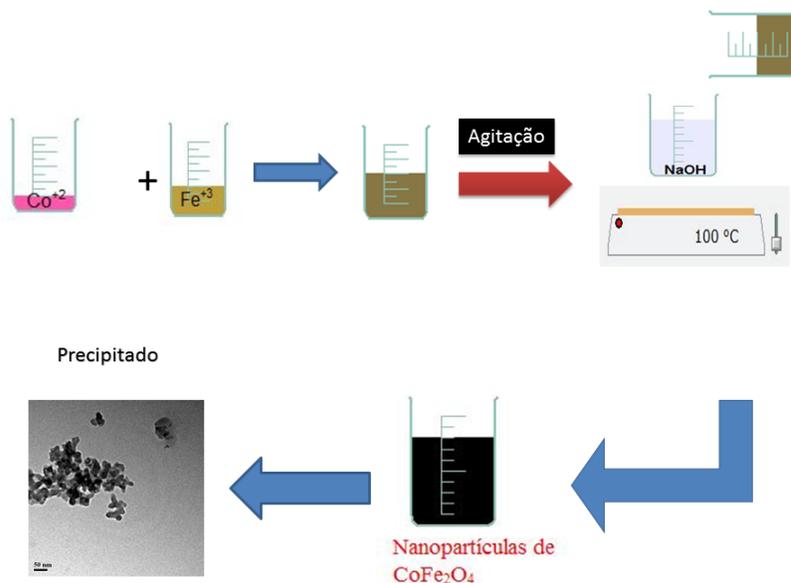
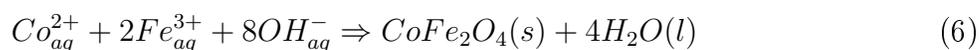


Figura 11: Esquema da síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 .

Nesse trabalho foram utilizadas três amostras de CoFe_2O_4 , uma feita à base de metilamina (CH_3NH_2) e as outras duas feitas com hidróxido de sódio (NaOH).

CoFe ₂ O ₄	Base	Concentração(mol/)
FC ₁	CH ₃ NH ₂	1
FC ₂	NaOH	1,76
FC ₃	NaOH	1,76

Tabela 3: Bases precipitantes usadas na síntese das nanopartículas de CoFe₂O₄.

4.5 Estrutura cristalina, tamanhos e morfologia dos nanocristais sintetizados

4.5.1 Difração de raios x

Na figura 12 podemos observar os difratogramas obtidos para as amostras FC₁, FC₂ e FC₃. Os picos de difração das reflexões de Bragg [220], [311], [222], [400], [422], [511], [440], [533] correspondem ao padrão da estrutura de CoFe₂O₄(JCPDS-221086). Essas reflexões mostram a formação de uma única fase cristalina, com estrutura cúbica do tipo espinélio e grupo espacial Fd3m. A identificação da fase cristalina foi feita usando o programa DIFFRAC.EVA. Os ajustes dos picos foram feitos usando a função pseudo-voight no software PEAKFIT 4.12. Os valores dos parâmetros de rede obtidos para FC₁, FC₂ e FC₃ são reunidos na tabela 4. Estes foram obtidos pela média efetuada utilizando os 5 picos mais intensos e estão de bom acordo com o valor padrão da tabela JCPDS-221086, que é de 0.839 nm.

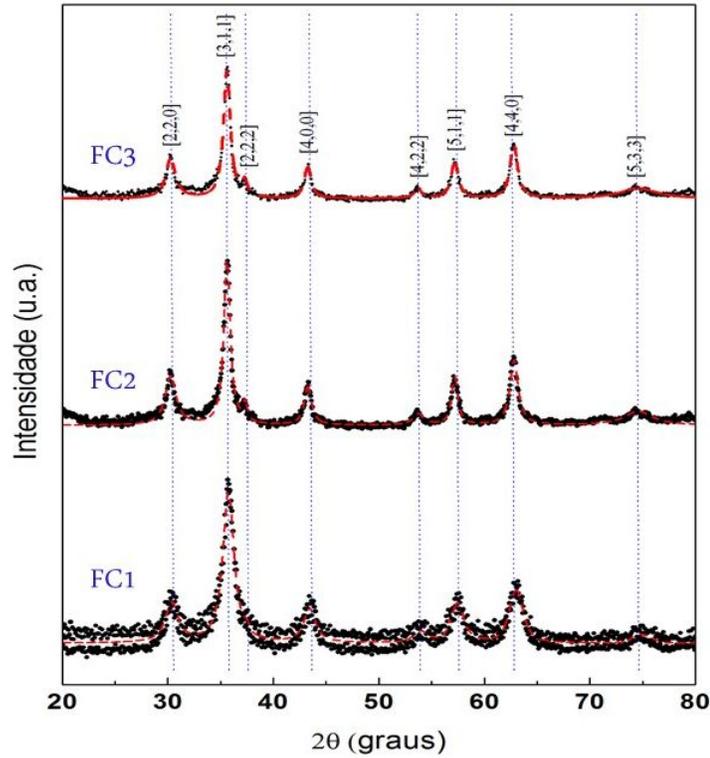


Figura 12: Padrão de difração de raios x das nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os dados experimentais e o curva do ajuste teórico são representados pelos pontos pretos e as linhas tracejadas em vermelho, respectivamente.

Como pode ser visto na figura, os picos de difração para as ferritas são alargados. Esse alargamento está relacionado com o tamanho das partículas, que é inversamente proporcional à largura a meia altura dos picos de difração. Para estimar o diâmetro médio das nanopartículas de ferrita de cobalto, utilizou-se a largura à meia altura do pico de maior intensidade [311]. A relação utilizada para fazer esse cálculo é descrita pela equação 4, onde a largura intrínseca foi determinada a partir do difratograma de um padrão de silício. Na tabela 4, podemos ver os diâmetros obtidos para as amostras FC_1 , FC_2 e FC_3 .

Amostra	D_{rx} (nm)	a -nm
FC_1	8,1	0.833
FC_2	12,5	0.835
FC_3	12,5	0.834

Tabela 4: Diâmetros médios e parâmetros de rede a das nanopartículas de ferrita de cobalto.

4.5.2 Medidas de Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

Na figura 13 apresentamos uma micrografia das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{FC}_3)$. Essa imagem foi obtida da amostra na forma de pó e por isso observamos que a distribuição das nanopartículas não é uniforme e que elas se encontram muito aglomeradas. Entretanto é possível medir vários tamanhos de partículas isoladas. Com a ajuda do software image-J, foi possível contar em torno 400 partículas. Em seguida, foi obtido um histograma da distribuição de tamanho, que pode ser visto na figura 13-a. Para ajustar o histograma utiliza-se uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{D}{D_0}\right)^2\right], \quad (7)$$

onde D_0 é o diâmetro característico ($\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$) e σ é o grau de polidispersão da distribuição de tamanhos. O diâmetro mais provável para a distribuição é dado por $D_{mp} = D_0 \exp(-\sigma)^2$ e o diâmetro médio $\langle D \rangle = D_0 \exp(-\sigma^2/2)$. O diâmetro característico e de raios x podem ser correlacionados por $D_{RX} = D_0 \exp(2,5\sigma^2)$ [9].

Desse ajuste obtemos o valor do diâmetro médio $D_0 = 11,3$ nm e uma polidispersão de $\sigma = 0,3$. Isto fornece $D_{rx}^{Calc} = 13,3$ nm.

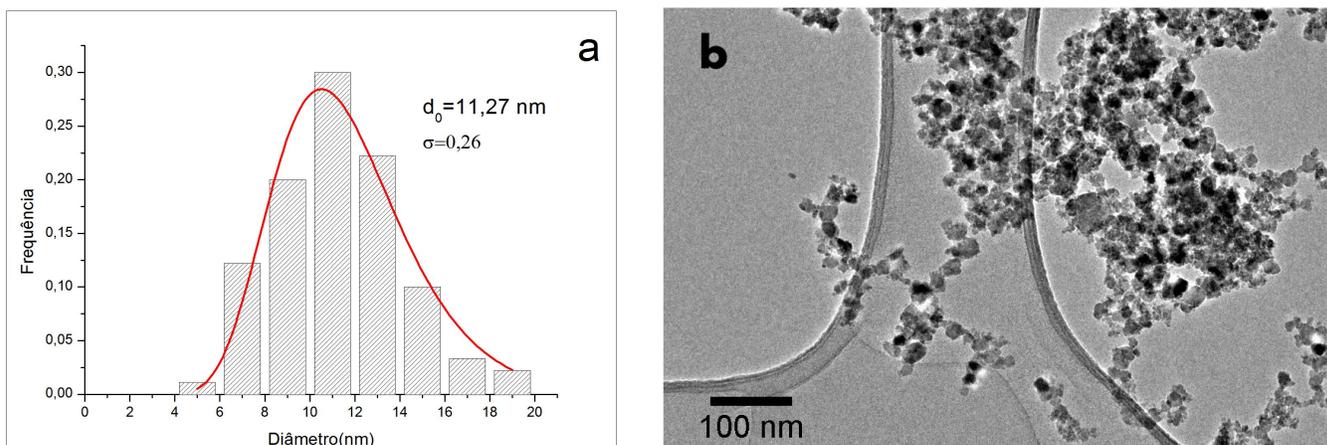


Figura 13: (a) Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{FC}_3)$. A linha sólida (em vermelho) representa o ajuste da distribuição de tamanho usando uma função log-normal. (b) Imagens de HRTEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{FC}_3)$.

Através das imagens de microscopia de alta resolução, observamos que em sua maioria, as partículas são aproximadamente esféricas, contudo com a presença de algumas de morfologia cúbica. Ainda, foi possível identificar os planos $[220]$ e $[111]$, associados com distâncias interplanares de $d_{hkl} = 0,29$ nm e $d_{hkl} = 0,48$ nm, respectivamente (ver figura 14).

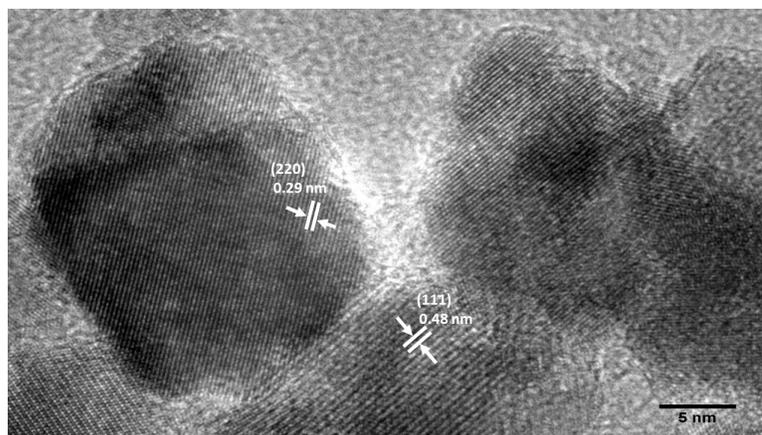


Figura 14: Micrografia de alta resolução das nanopartículas de ferrita de cobalto, mostrando as distâncias interplanares 0.48 nm e 0.29 nm para os planos [111] e [220], respectivamente.

5 Métodos de obtenção de colóides de prata

5.1 Estado da arte

Geralmente a redução química é o método mais frequentemente aplicado para síntese de nanopartículas de prata [34], dispersões coloidais ou solventes orgânicos [35]. Comumente os redutores mais usados são borohidreto de sódio[36], citrato de sódio [37] e ácido ascórbico [38]. Através da redução de íons de (Ag^+) em solução aquosa, obtém-se partículas de vários nanômetros [39]. Estudos mostram que um agente redutor forte como borohidreto gera nanopartículas menores, pouco polidispersas. Já com um redutor fraco como o citrato de sódio têm-se nanopartículas muito menores com um maior polidispersão [40].

Na literatura existem inúmeros métodos de síntese de nanopartículas de prata. Dentre eles estão, os métodos de Irradiação [41], Polissacarídeos[42], Tollens [43], biológicos [44] e outros. Esses, são conhecidos como métodos de sínteses verdes, que possuem vantagens sobre os métodos tradicionais, pois reduz a utilização de metais tóxicos do processo de síntese [45].

No método que utiliza polissacarídeos, as nanopartículas de prata são preparadas usando água como um agente benigno e polissacarídeos como surfactantes ou ambas funções [42].

Colóides de prata podem ser sintetizadas por uma variada quantidade de métodos de irradiação. Um deles é irradiação a laser de uma solução de sais de Ag e surfactantes podem fabricar partículas com boas formas e distribuição de tamanhos. Quando não se usa um agente redutor é necessário usar este método [41].

Uma outra forma bastante interessante de se obter esses colóides de Ag é por métodos biológicos. Extratos de bioorganismos podem atuar como agentes redutores e surfactantes na síntese de nanopartículas de prata. Por exemplo, extratos de algas verdes unicelulares

Chrorella vulgaris foram utilizados para sintetizar *nanoplates* de prata à temperatura ambiente [46]. Outro método usado é o de Tollens, que foi utilizado neste trabalho para sintetizar nanopartículas de prata e as nanoestruturas multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$.

5.2 Método de Tollens

O método de Tollens foi utilizado para a síntese dos nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$. Esse é um método usado na síntese de nanopartículas de prata, pois permite controlar o tamanho desses colóides [47]. Além disso, já foi muito utilizado na identificação de aldeídos e cetonas. Se temos um composto que pode ser uma cetona ou aldeído e desejamos identificá-lo podemos usar o reagente de Tollens. Se ele for oxidado ao reagir com o reativo de Tollens, é um aldeído; caso contrário, é uma cetona [48].

Uma outra utilização desse método é na fabricação de espelhos de prata, como vemos na figura 15 [48].



Figura 15: Prata metálica depositada na parede de um balão. Fonte: [48]

O reativo de Tollens $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ é formado a partir da mistura de íons de prata com amônia [49], como podemos observar na figura 16.

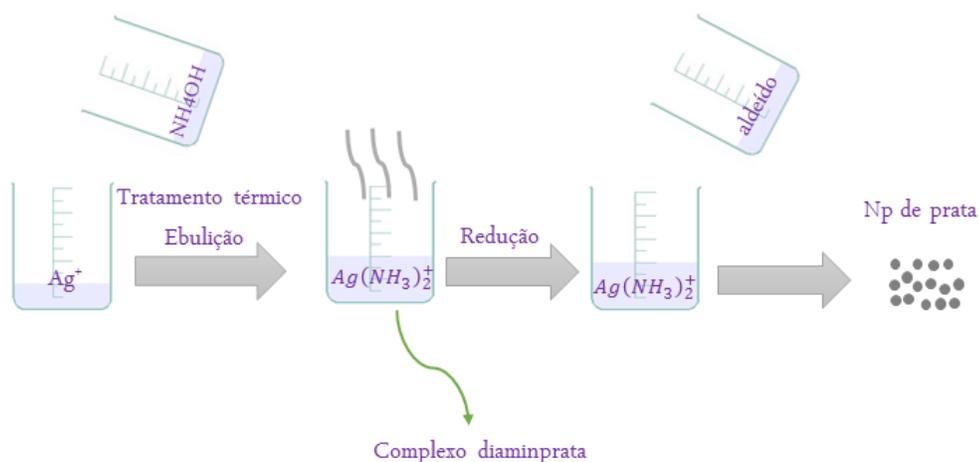
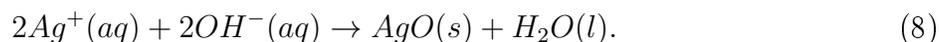


Figura 16: Síntese de nanopartículas de prata por redução do complexo diaminprata por um aldeído.

Na reação de uma solução de íons de prata com íons da base alcalina (OH^-), ocorre a formação de óxido de prata,



Para a formação do óxido de prata (AgO), pode-se usar amônia ou hidróxido de sódio ($NaOH$). Se a base escolhida for $NaOH$, para formarmos o reativo de Tollens é necessário acrescentar amônia. Se usarmos amônia ao acrescentá-la em excesso, ocorrerá a formação do complexo diaminprata $[Ag(NH_3)_2]^+$, que é solúvel em água .

Ao acrescentarmos um aldeído nesta solução que contém o cátion diaminprata, o mesmo age como agente redutor e reduz o íon $[Ag(NH_3)_2]^+$ à prata metálica. Por sua vez, o aldeído é oxidado a ácido carboxílico, como vemos na equação 9,



6 Nanoestruturas Multicomponentes de $CoFe_2O_4/Ag$

6.1 Produção de nanoestruturas multicomponentes e comportamento macroscópico

Na figura 17, vemos um esquema da síntese das nanoestruturas multicomponentes de $CoFe_2O_4/Ag$.

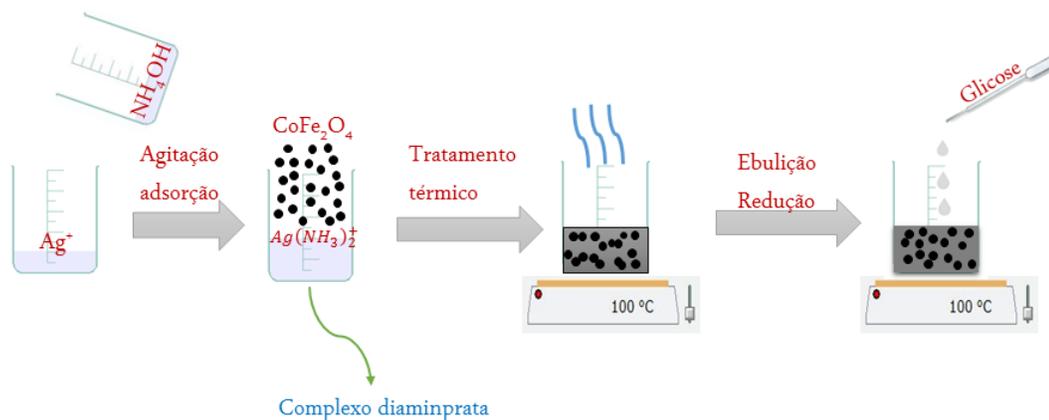


Figura 17: Redução do complexo diaminprata $[Ag(NH_3)_2]^+$ por glicose.

Como visto anteriormente, ao misturarmos amônia com uma solução de prata, ocorrerá a formação de óxido de prata de cor marrom escuro. Ao se adicionar mais amônia, a solução volta a ficar incolor formando assim, o complexo diaminprata. Depois, nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em pó são misturadas com o complexo diaminprata e deixadas sob agitação por um determinado tempo, para que haja a adsorção na superfície das partículas. Em seguida, a solução é aquecida até entrar em ebulição. Por fim, acrescenta-se a glicose que age reduzindo o complexo à prata metálica.

Na tabela 5, temos as quantidades de ferro e prata utilizadas na fabricação dos nanocompósitos à base de $CoFe_2O_4/Ag$.

Amostras	Ag^+ (mol/l)	$CoFe_2O_4$ (ml)	Volume final (ml)	$CoFe_2O_4$ (mmol/l)	Ag: $CoFe_2O_4$
MC ₁	0.05	20	130	7,7	6:1
MC ₂	0.1	25	163	7,7	12:1
MC ₃	0.05	5	112	2,23	20:1
MC ₄	0.3	10	63	8	40:1
MC ₅	0.3	0.2	53,2	2.66	110:1

Tabela 5: Quantidades de mols de prata e ferrita usadas na síntese.

Após a síntese dos nanomateriais à base de $CoFe_2O_4/Ag$, foram feitos testes para verificar o comportamento magnético deles.

Primeiramente colocou-se um ímã em um frasco que continha nanopartículas de prata sintetizadas pelo método de Tollens, como vemos na figura 18. O resultado foi que as partículas de prata não foram atraídas pelo ímã. Esse comportamento ocorreu porque nanopartículas de prata não possuem propriedades magnéticas.

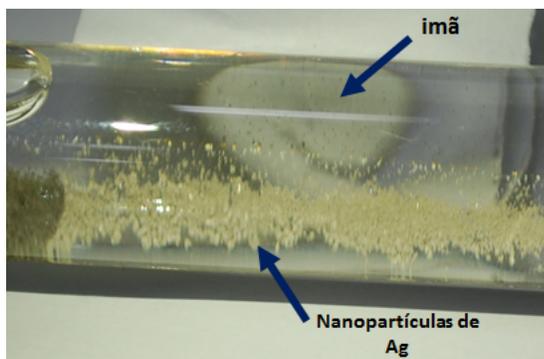


Figura 18: Nanopartículas de prata sintetizadas via método de Tollens.

O mesmo teste foi feito para as partículas feitas à de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$. Diferentemente das partículas de prata, esses compostos foram atraídos pelo ímã, como pode ser visto na figura 19. O comportamento magnético desses nanocompostos demonstra que existe uma interação entre as nanopartículas de ferrita de cobalto e a prata.

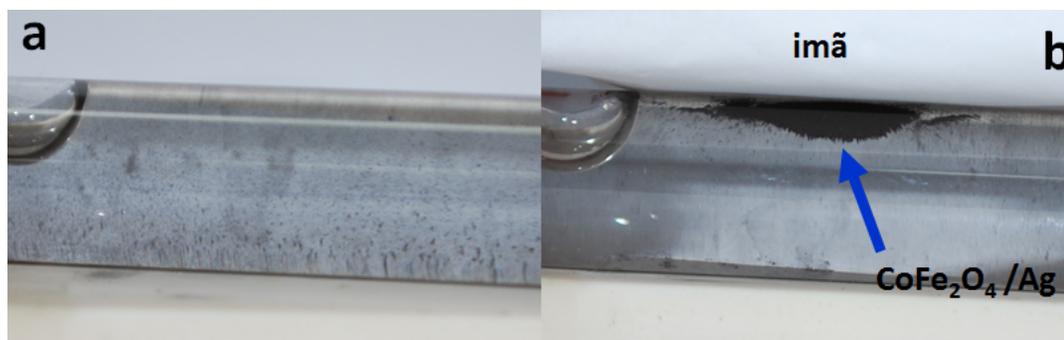


Figura 19: (a) Nanopartículas multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ dispersas em água (b) separação magnética das compostos multicomponentes por um ímã.

6.2 Caracterização das nanoestruturas multicomponentes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$

6.2.1 Análise estrutural

Os padrões de DRX para as amostras MC_1 , MC_2 , MC_3 , MC_4 e MC_5 foram medidos. Como pode ser visto nas figuras abaixo, existem dois grupos de picos de difração, que são consistentes com o padrão para as estruturas pertencentes à ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e a prata (Ag), respectivamente.

Podemos observar através dos difratogramas das amostras MC_1 , MC_2 e MC_3 , MC_4 e MC_5 que a medida que a razão $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ aumentou, as intensidades dos picos da ferrita diminuíram, chegando quase a desaparecer. Esse comportamento indica que a intensidade desses picos é proporcional a quantidade de Ag e CoFe_2O_4 utilizadas no processo de síntese.

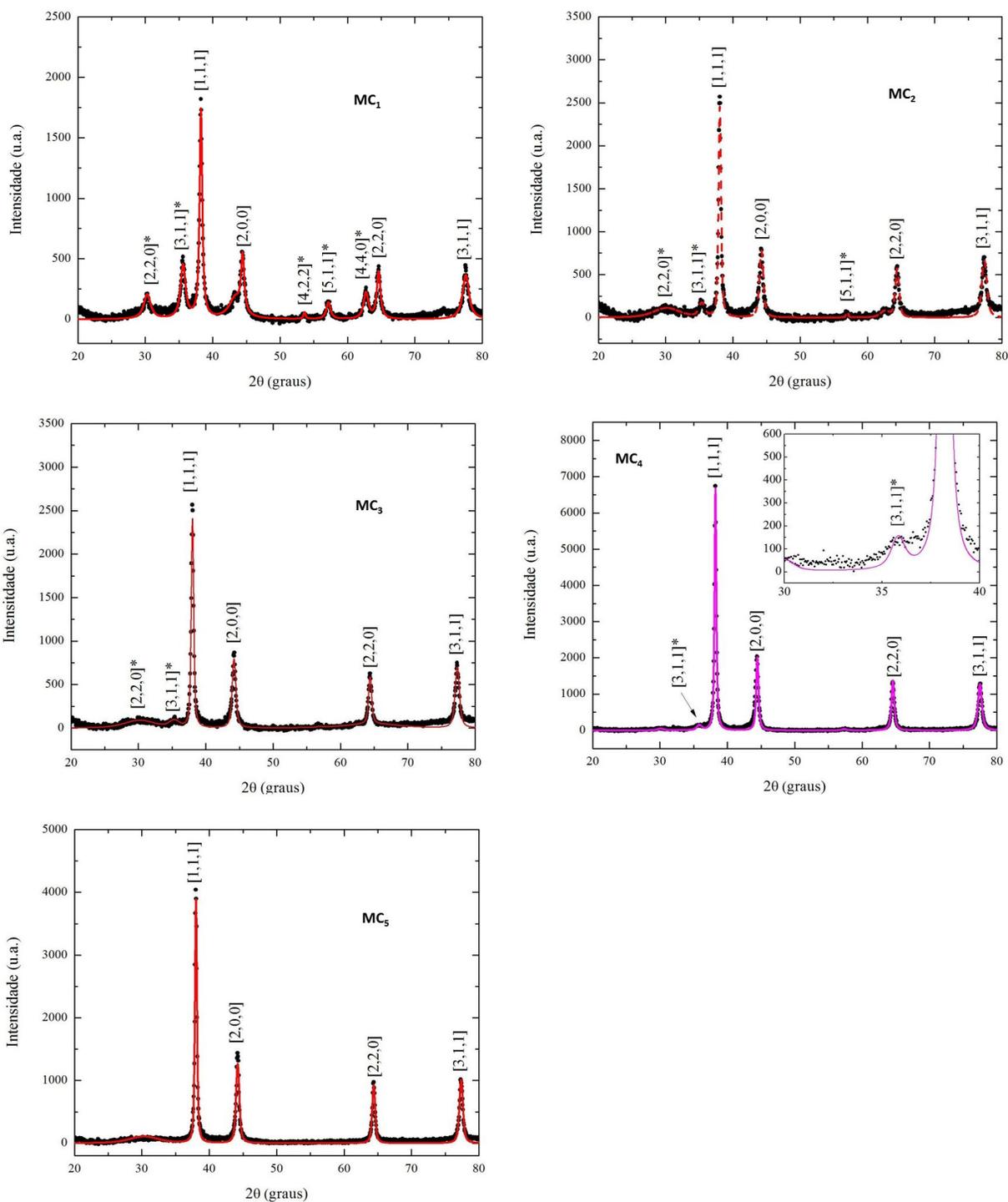


Figura 20: Padrão de difração de raios x das amostras MC_1 a MC_5 . Os dados experimentais e a curva do ajuste teórico são representados pelos pontos pretos e a linha em vermelho, respectivamente. *Picos de difração correspondente as nanopartículas de ferrita de cobalto.

Através da equação de Debye Scherrer foi determinado o tamanho do cristalito das nanopartículas de Ag, para as amostras MC_1 , MC_2 e MC_3 , MC_4 e MC_5 . Para esse cálculo,

foi considerado à largura à meia altura do pico de maior intensidade da prata [111]. Os valores dos diâmetros e do parâmetro de rede das nanopartículas de prata podem ser vistos na tabela 6. A medida que razão de Ag/CoFe₂O₄ aumentou de 20:1 para 40:1 os diâmetros das nanopartículas de prata aumentaram significativamente. Ainda é possível observar que as intensidades dos picos da prata também cresceram com o aumento dessa razão.

Amostra	$d_{rx}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ nm	$d_{rx}(\text{Ag})$ nm	a -nm
MC ₁	12,52	14,8	0.407
MC ₂	12,52	18,49	0.408
MC ₃	12,52	18,5	0.409
MC ₄	8,1	24,95	0.407
MC ₅	8,1	24,45	0.409

Tabela 6: Diâmetros médios e parâmetros de rede das nanopartículas de prata pertencentes aos compósitos multicomponentes.

6.2.2 Medidas de MET com EDS

Nesse trabalho foram feitas medidas de MET com EDS, o uso em conjunto dessas duas técnicas, proporcionaram imagens nítidas e ao mesmo tempo a identificação imediata da composição química do material em uma determinada região. As imagens de microscopia da amostra MC₂ revelaram a formação de nanoestruturas híbridas à base de CoFe₂O₄/Ag. Na figura 21-a, temos duas regiões distintas destacadas com círculos e em 21-b têm-se essas regiões ampliadas. O espectro de EDS para região 1 (figura 21-c), confirmou a presença dos elementos cobalto e ferro na proporção de 2:1. Para a região 2, têm-se a presença da prata em grande porcentagem. É possível ver através das micrografias que existem duas estruturas diferentes que interagem fortemente entre si.

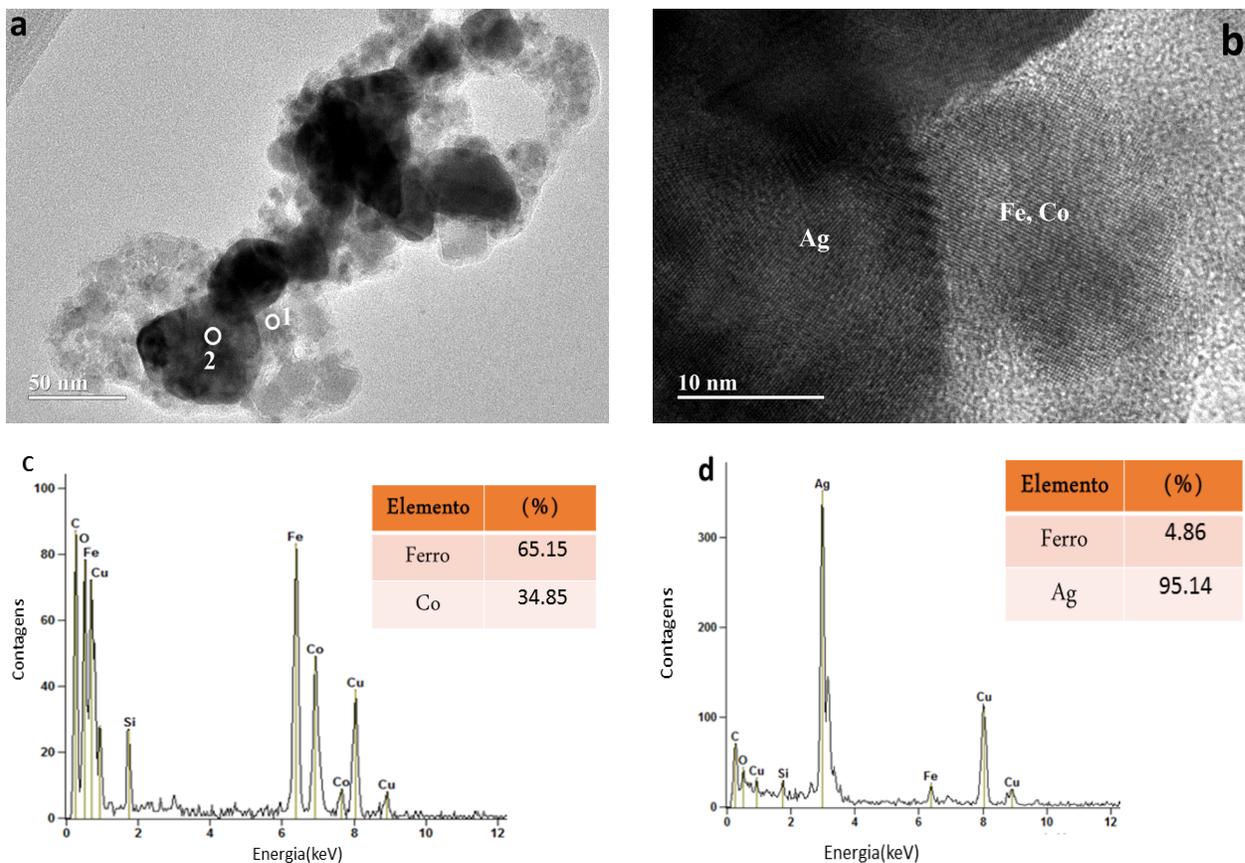


Figura 21: (a) Micrografia de duas regiões distintas da amostra MC₂ (b) HRTEM das regiões destacadas (c) Composição química local da região 1 (d) Composição química da região 2.

Na figura 22 podemos observar que para amostra MC₅ também houve a formação de nanoestruturas de CoFe₂O₄/Ag. Do mesmo modo que para MC₂ vemos através das imagens que existe uma interação entre as duas superfícies.

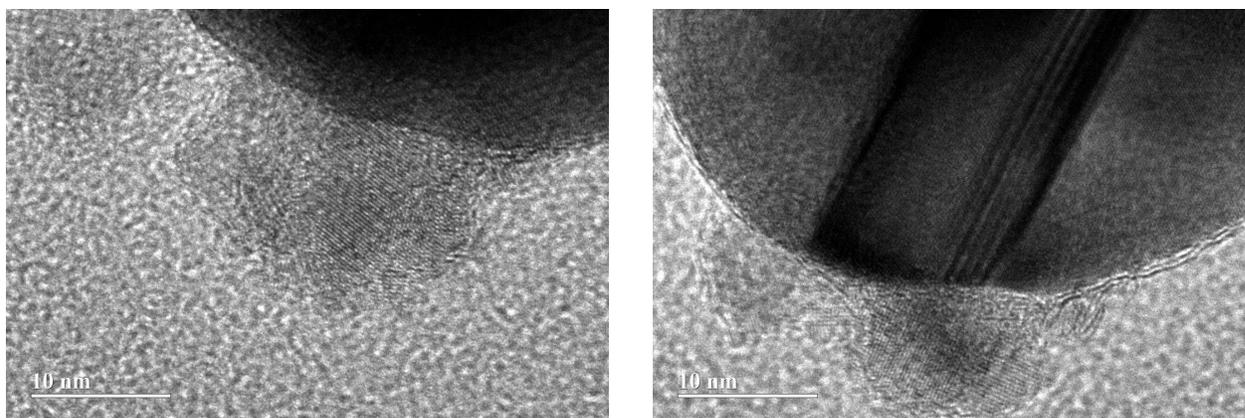


Figura 22: Micrografias de alta resolução dos nanocompósitos de CoFe₂O₄/Ag da amostra MC₅.

7 Conclusões e perspectivas futuras

A análise estrutural por meio de difração de raios x do pó demonstrou a formação de uma única fase cristalina, com estrutura cúbica do tipo espinélio, para todas as ferritas sintetizadas pelo método de co-precipitação química. Devido a variação do pH usando duas bases precipitantes distintas: metilamina (CH_3NH_2) e hidróxido de sódio (NaOH), o diâmetro das nanopartículas variaram entre 8.1 nm e 12.52 nm, respectivamente.

O padrão de DRX para as amostras feitas à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ confirmaram a presença de estruturas cúbicas correspondentes à ferrita de cobalto e a prata. Foi observado através dos difratogramas das amostras MC_1 , MC_2 , MC_3 , MC_4 e MC_5 que a medida que a razão $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ aumentou, as intensidades dos picos da ferrita diminuíram, chegando quase a desaparecer. Esse comportamento indica que a intensidade desses picos está relacionada com as quantidades de Ag e CoFe_2O_4 utilizadas no processo de elaboração desses colóides. Através da equação de Debye Scherrer foi determinado o tamanho do cristalito das nanopartículas de Ag para as amostras multicomponentes. Para esse cálculo, foi considerado a largura à meia altura do pico de maior intensidade da prata [111]. Foi possível observar que medida que a razão de $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ aumentou de 20:1 para 40:1 os diâmetros das nanopartículas de prata aumentaram significativamente.

Depois do processo de síntese, os nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ foram colocados em frascos, agitados e submetidos a um ímã. O resultado foi que todo o pó que estava no líquido foi arrastado para o ímã. Isso indica que existe uma forte interação entre as nanopartículas magnéticas e a prata.

Por meio das micrografias das nanopartículas de CoFe_2O_4 feitas à base de hidróxido de sódio (NaOH), obteve-se um diâmetro médio $D_0 = 11,27$ nm e uma polidispersão de $\sigma = 0,29$. As imagens de MET com EDS da amostra MC_2 , revelaram a formação de nanoestruturas multicomponentes à base de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, confirmando o comportamento macroscópico observado anteriormente na separação magnética. A medida de EDS na região 1, mostrou uma proporção de 2:1 para as quantidades de Fe e Co. Já para a região 2, a quantificação química mostrou a presença da prata em grande quantidade.

Na literatura, a diminuição da intensidade dos picos de difração das partículas magnéticas ou mesmo a ausência dos mesmos é interpretado como uma forte evidência de que a nanopartícula foi parcialmente ou completamente recoberta. Essa conclusão nem sempre é verdadeira, porque a intensidade desses picos também dependem da razão $\text{Ag}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Perspectivas Futuras

O fato de não termos nanopartículas com uma estrutura core-shell e sim nanoestruturas híbridas não impede que esses materiais possam ser aplicados biologicamente. Pensando nisso, para trabalhos futuros, pretendemos controlar o tamanho dessas nanopartículas de prata, porque a sua ação antibactericida depende do seu diâmetro. Para controlar esse tamanho diminuiremos a concentração de amônia usada na formação do complexo diaminprata e usaremos açúcares dissacarídeos como agentes redutores. Procuraremos melhorar também os parâmetros de síntese das ferritas, para obter partículas mais esféricas e com polidispersividades menores.

A prata tem muita afinidade com a função orgânica carbonila ($C=O$), gostaríamos de cobrir as nanopartículas magnéticas com um polímero que tenha em sua estrutura essa função e adsorver os íons de Ag^+ na superfície desse surfactante, e por fim usar outros agentes redutores como borohidreto de sódio e citrato de sódio.

Apêndice

00-022-1086 Sep 26, 2012 1:51 PM (Administrator)

Status Primary QM: Star(S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Co Fe2 O4
 Structural Formula: Co O · Fe2 O3 Empirical Formula: Co Fe2 O4 Weight %: Co25.12 Fe47.61 O27.28
 Atomic %: Co14.29 Fe28.57 O57.14 Compound Name: Cobalt Iron Oxide

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Intensity: Diffractometer I/λc: 2.7

SYS: Cubic SPGR: Fd-3m (227)
 Author's Cell [AuthCell a: 8.3919Å AuthCell Vol: 590.99Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 73.87]
 Dcalc: 5.274g/cm³ SS/FOM: F(30) = 73.3(0.0120, 34)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 234.62
 Crystal Data [XtlCell a: 8.392Å XtlCell b: 8.392Å XtlCell c: 8.392Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 590.99Å³ XtlCell Z: 8.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.934Å RedCell b: 5.934Å RedCell c: 5.934Å RedCell α: 60.00°
 RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 147.75Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF56.00 Prototype Structure: Mg Al2 O4

Subfile(s): NBS Pattern, Common Phase, Inorganic, Primary Pattern Last Modification Date: 01/11/2011

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1121 (Deleted), 04-002-0386 (Alternate), 04-002-0640 (Alternate), 04-002-2532 (Alternate),
 04-002-6521 (Alternate), 04-005-7078 (Primary), 04-005-7119 (Alternate), 04-005-8471 (Alternate),
 04-005-9804 (Alternate), 04-006-3961 (Alternate), 04-006-4010 (Alternate), 04-006-4147 (Alternate),
 04-006-4148 (Alternate), 04-006-4150 (Alternate), 04-007-8945 (Alternate), 04-007-9261 (Alternate),
 04-008-0313 (Alternate), 04-008-4497 (Alternate), 04-008-7345 (Alternate), 04-010-1893 (Alternate)

References:

Type Reference

Primary Reference Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 9, 22 (1971).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-001-1121. Color: Black. Sample Preparation: Sample made by heating
 co-precipitated hydroxides at 950 C for 40 hours. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K.
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (30) - 00-022-1086 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
18.2883	4.847000	10	1	1	1		70.9484	1.327300	4	6	2	0		106.2840	0.962700	4	6	6	2	
30.0842	2.968000	30	2	2	0		74.0066	1.279800	9	5	3	3		110.3739	0.938200	4	8	4	0	
35.4367	2.531000	100	3	1	1		75.0086	1.265200	4	6	2	2		113.4568	0.921300	1	9	1	1	
37.0565	2.424000	8	2	2	2		78.9675	1.211400	2	4	4	4		118.8655	0.894600	2	6	6	4	
43.0583	2.099000	20	4	0	0		81.9323	1.174900	2	5	5	1		122.2361	0.879700	6	9	3	1	
47.1486	1.926000	1	3	3	1		86.7691	1.121400	4	6	4	2		128.1690	0.856400	14	8	4	4	
53.4447	1.713000	10	4	2	2		89.6691	1.092500	2	7	3	1		131.9318	0.843400	1	9	3	3	
56.9732	1.615000	30	5	1	1		94.4961	1.049000	5	8	0	0		138.7987	0.822900	3	10	2	0	
62.5849	1.483000	40	4	4	0		102.2959	0.989100	2	6	6	0		143.4477	0.811200	8	9	5	1	
65.7534	1.419000	3	5	3	1		105.2959	0.969000	8	7	5	1		145.0725	0.807500	2	10	2	2	

Figura 23: Tabela JCPDS para ferrita cobalto.

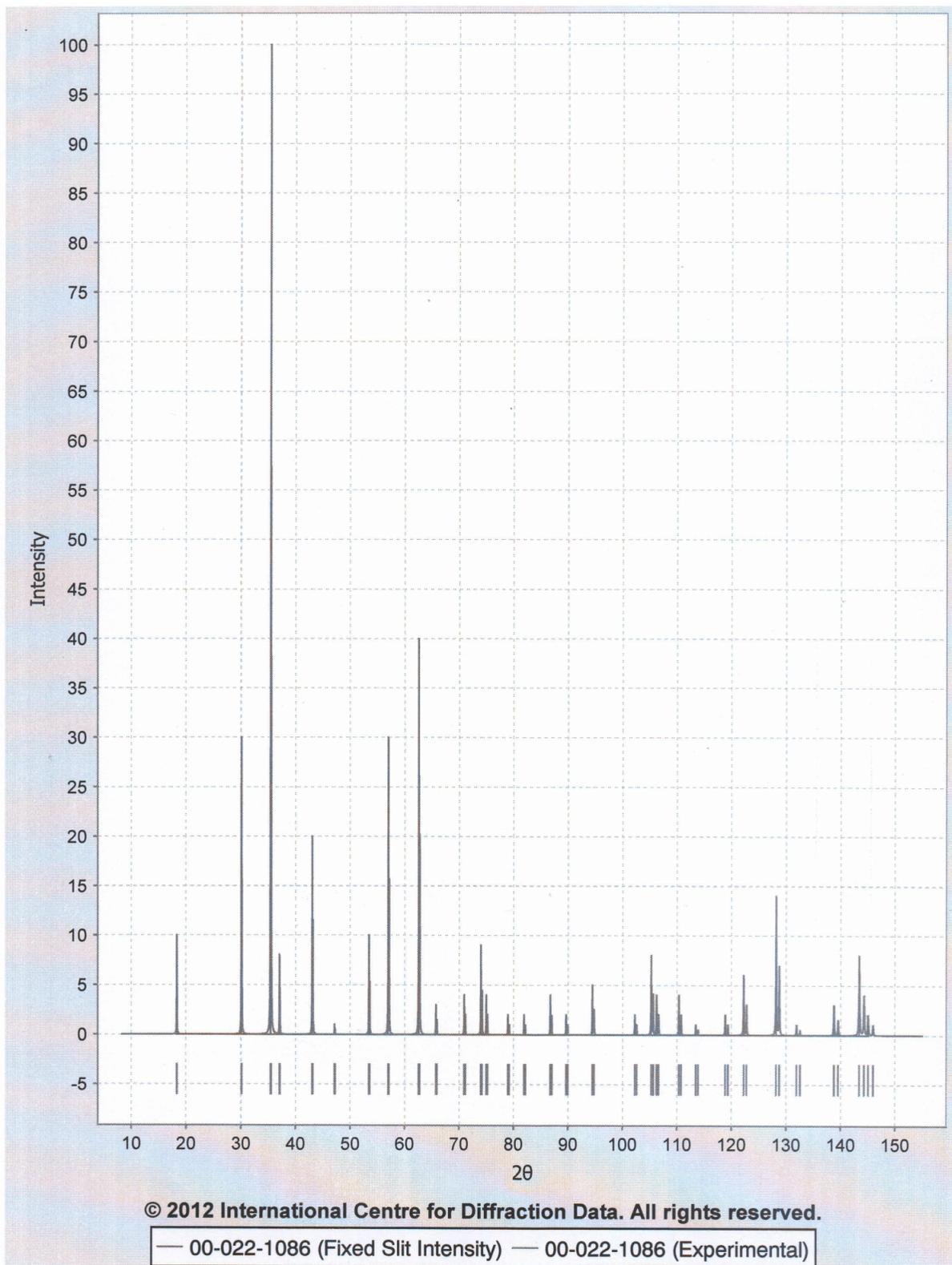


Figura 24: Picos de difração para ferrita de cobalto.

Referências Bibliográficas

- [1] ROE, D.; BONN-SAVAGE, N.; GIBBINS, B.; ROULLET, J.-B. Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**. v. 61, p. 869-876, 2008.
- [2] OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. Sustainable Colloidal-Silver-Impregnated Ceramic Filter for Point-of-Use Water Treatment. **Environ. Sci. Technol.** v. 42, p. 927-933, 2008.
- [3] SUN, R. W.-Y.; CHEN, R.; CHUNG, N. P.-Y.; HO, C.-M.; LIN, C.-L. S.; CHE, C.-M. Silver nanoparticles fabricated in HEPES buffer exhibit cytoprotective activities toward HIV-1 infected cells. **Chem. Comm**, UK, 16 sep. 2005. Disponível em: <www.rsc.org/chemcomm>. Acesso em: 31 jan. 2015.
- [4] PANACEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK, R.; KOLÁR, R.; VECEROVÁ, R.; PIZÚROVA, N.; SHARMA, V. K.; NEVECŇÁ, T.; ZBORIL, R. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. **J. Phys. Chem.** v. 110, p. 16248-16253, 2006.
- [5] CHANG, A. L. S.; KHOSRAVI, V.; EGBERT, B. A case of argyria after colloidal silver ingestion. **Journal of Cutaneous Pathology**. v. 33, p. 809-811, 2006.
- [6] KOOTI, M.; SAIAHI, S.; MOTAMEDI, H. Fabrication of silver-coated cobalt ferrite nanocomposite and the study of its antibacterial activity. **Journal of Magnetism and Magnetic**. v. 333, p. 138-143,
- [7] GONG, P.; LI, H.; HE, X.; WANG, K.; HU, J.; TAN, W.; ZHANG, S.; YANG, X. Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles. **Nanotechnology**, UK, 15 Jun. 2007. Disponível em: <stacks.iop.org/Nano/18/285604>. Acesso em: 10 Fev. 2015.

- [8] GOMES, J. A. **Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão**. 2007. 221 f. Tese (Doutorado em Física da matéria condensada), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.
- [9] CAMPOS, A. F. C. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: uma abordagem eletroquímica**. 2005. 200 f. Tese (Doutorado em Físico-Química), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.
- [10] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Ferrimagnetism. In: CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D (Org.). **Introduction to magnetic materials**. 2 ed. Piscataway: Wiley, 2009. cap. 6, p. 180.
- [11] CARDOSO, L. H. G. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. 2011. 109 f. Tese (Doutorado em Ciências dos materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- [12] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Anisotropy constantes. In: CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D (Org.). **Introduction to magnetic materials**. 2 ed. Piscataway: Wiley, 2009. cap. 7, p. 227.
- [13] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Redes cristalinas. In: ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. (Org.). **Física do Estado Sólido**. 1 ed. São Paulo: Cengage learning, 2011. cap. 4, p. 76.
- [14] TADA, H.A; TERANISHI, K.; ITO, S. Additive Effect of Sacrificial Electron Donors on Ag/TiO₂ Photocatalytic Reduction of Bis(2-dipyridyl)disulfide to 2-Mercaptopyridine in Aqueous Media. **Langmuir**. v. 15, p. 7084-7087, 1999.
- [15] CHIMENTÃO, R. J.; KIRM, I.; MEDINA, F.; RODRÍGUEZ, X.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; SUEIRAS, J. E.; FIERRO, J. L. G. Sensitivity of styrene oxidation reaction to the catalyst structure of silver nanoparticles. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 793-800, 2005.
- [16] GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**. v. 8, p. 37-45, 2012.
- [17] ZHANG, Y.; ZHANG, K.; MA, H. Electrochemical DNA biosensor based on silver nanoparticles/poly(3-(3-pyridyl) acrylic acid)/carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Biochemistry**. v. 387, p. 13-19, 2009.

- [18] ZHENG, J.; DING, Y.; TIAN, B.; WANG, Z. L.; ZHUANG, X. Luminescent and Raman Active Silver Nanoparticles with Polycrystalline Structure. **Journal of the American Chemical Society**. v. 130, p. 10472-10473, 2008.
- [19] LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. **J. Phys. Chem.** v. 86, p. 3391-3395, 1982.
- [20] POPA, M.; PRADELL, T.; CRESPO, D.; CALDERÓN-MORENO, J. M. Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 303, p. 184–190, 2007
- [21] PENCHEVA, D.; BRYASKOVA, R.; KANTARDJIEV, T. Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering C**. v. 32, p. 2048–2051, 2012
- [22] KITTLER, S.; GREULICH, C.; KOLLER, M.; EPPLE, M. Synthesis of PVP-coated silver nanoparticles and their biological activity towards human mesenchymal stem cells. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**. v. 40, p. 258-264, 2009
- [23] CULLITY, B. D. Diffraction I: The directions of diffracted beams. In: CULLITY, B. D. (Org.). **Elements of X-ray Diffraction**. 1 ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. cap. 3, p. 84.
- [24] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios X em cristais. CE, 2000. Não publicado
- [25] FULTZ, B.; HOWE, J. M. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. In: FULTZ, B.; HOWE, J. M. (Org.). **Diffraction and the X-ray Powder Diffractometer**. 2 ed. New York: Springer, 2002. cap. 1, p. 4.
- [26] CULLITY, B. D. Diffraction I: The directions of diffracted beams. In: CULLITY, B. D. (Org.). **Elements of X-ray Diffraction**. 1 ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. cap. 3, p. 84.
- [27] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. Inelastic Scattering and Beam Damage. In: WILLIAMS, D. B. (Org.). **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2 ed. New york: Springer, 2009. cap. 4, p. 55.
- [28] BARRON, A. B. Elemental Analysis. In: BARRON, A. B. (Org.). **Physical Methods in Chemistry and Nano Science**. 1 ed. Houston: Rice University, 2012. cap. 1, p. 90-97.

- [29] PIMENTA, G. **Síntese de nanocristais de óxido de titânio via método solvo-termal**. 2008. 94 f. Tese (Doutorado em Físico-Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2008.
- [30] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Métodos Gravimétricos de Análise. In: SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH (Org.). **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006. cap. 12, p. 305.
- [31] TOURINHO, F. A. **Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et manganese: Elaboration, Comportement physicochimique et magnetique**. 1988. Tese (Doutorado em Físico-Química), Université Pierre et Marie Curie, Paris, França, 1988.
- [32] TOURINHO, F. A.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of materials Science**. v. 25, p. 3249-3254, 1990.
- [33] AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; ITRI, R.; LARA, M. C. F. L.; DEPEYROT, J. Size control of $MnFe_2O_4$ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 252, p. 23-25, 2002.
- [34] LU, Y. C.; CHOU, K. S. A simple and effective route for the synthesis of nano-silver colloidal dispersions. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**. v. 39, p. 673-678, 2008.
- [35] LIZ-MÁRZAN, L. M.; LADO-TORIÑO, I. Reduction and Stabilization of Silver Nanoparticles in Ethanol by Nonionic Surfactants. **Langmuir**. v. 12, p. 3585-3589, 1996.
- [36] SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A. V.; RUTKOWSKY, S. A.; BORITZ, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **J. Chemical Education**. v. 84, p. 322-325, 2007.
- [37] CHITTE, H. K.; BHAT, N. V.; KARMAKAR, N. S.; KOTHARI, D. C.; SHINDE, G. N. Synthesis and Characterization of Polymeric Composites Embedded with Silver Nanoparticles. **Journal of Nano Science and Engineering**. v. 2, p. 19-24, 2012.
- [38] RASHID, M. U.; BHUIYAN, M. K. H.; QUAYUM, M. E. Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets. **Dhaka Univ. J. Pharm. Sci.** v. 12, p. 29-33, 2013.
- [39] WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. **Chem. Eur. Journal**. v. 11, p. 454-463, 2005.

- [40] WANI, I. A.; GANGULY, A.; AHMED, J.; AHMAD, T. Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies. **Materials Letters**. v. 65, p. 520-522, 2011.
- [41] ABID, J. P.; WARK, A. W.; BREVET, P. F.; GIRAULT, H. H. Silver nanoparticles: Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. **Chem. Commun.** v. 7, p. 792-793, 2002.
- [42] HUANG, H.; YANG, X. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. **Carbohydrate Research**. v. 339, p. 2627-2631, 2004.
- [43] SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; YEKATERINA, L. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 145, p. 83-96, 2009.
- [44] SADEGHI, B.; GHOLAMHOSEINPOOR, F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 134, p. 310-315, 2015.
- [45] VANAJA, M.; RAJESHKUMAR, S.; PAULKUMAR, K.; GNANAJOBITHA, G.; MALARKODI, C.; ANNADURAI, G. Kinetic study on green synthesis of silver nanoparticles using *Coleus aromaticus* leaf extract. **Advances in Applied Science Research**. v. 4, p. 50-55, 2013.
- [46] XIE, J.; LEE, J. Y.; WANG, D. I. C.; TING, Y. P. Silver Nanoplates: From Biological to Biomimetic Synthesis. **American Chemical Society**. v. 1, p. 429-439, 2007.
- [47] KVÍTEK, L.; PANÁČEK, A.; SOUKUPOVÁ, J.; KOLÁR, M.; VECEROVÁ, R.; PRUCEK, R.; HOLECOVÁ, M.; ZBORIL, R. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**. v. 112, p. 5825-5834, 2008.
- [48] BETTELHEIM, F. A.; BROWN, W. H.; CAMPBELL, M. K.; FARRELL, S. Aldehydes and Ketones. In: BETTELHEIM; BROWN; CAMPBELL; FARRELL, TORRES (Org.). **Introduction to general, organic, and Biochemistry**. 8 ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2007. cap. 17, p. 439-440.
- [49] SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; YEKATERINA, L. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 145, p. 83-96, 2009