



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

VITÓRIA MARIA RODRIGUES VASCONCELOS

FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
FERRITAS PARA APLICAÇÃO EM FILMES FINOS DE
POLITIOFENO:FULERENO

FORTALEZA

2020

VITÓRIA MARIA RODRIGUES VASCONCELOS

FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
FERRITAS PARA APLICAÇÃO EM FILMES FINOS DE POLITIOFENO:FULERENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

Coorientador: Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V451f Vasconcelos, Vitória Maria Rodrigues.
Funcionalização da superfície de nanopartículas magnéticas de ferritas para aplicação em filmes finos de politiofeno:fulereno / Vitória Maria Rodrigues Vasconcelos. – 2020.
55 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.
Coorientação: Prof. Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos.
1. Funcionalização da superfície. 2. Nanopartículas magnéticas de ferritas. 3. Filmes finos. 4. Politiofeno:Fulereno. I. Título.

CDD 620.11

VITÓRIA MARIA RODRIGUES VASCONCELOS

FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITAS PARA APLICAÇÃO EM FILMES FINOS DE POLITIOFENO:FULERENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: 03 de Fevereiro de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Luis Paulo Mourão dos Santos (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Regional do Cariri (URCA)

Aos meus pais, André e Inês, por todo amor e incentivo aos estudos.

Aos meus irmãos Fernando Iury e André Júnior.

Ao meu amor Cleo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu porto seguro nos momentos de aflições.

Ao professor Igor Frota de Vasconcelos pela amizade, respeito, confiança e orientação. Obrigada por construir o conhecimento de forma sadia e honesta.

Aos professores Alexandre Magno Rodrigues Teixeira e Francisco Nivaldo Aguiar Freire pela disponibilidade na participação da banca e contribuições ao trabalho.

Ao professor Manoel Ribeiro da Silva do Departamento de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelas medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).

Aos professores e demais funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo conhecimento compartilhado e pelas relações de amizade estreitadas.

Às técnicas do Departamento de Química, Nádia Aline e Débora Hellen, pela disponibilidade, compromisso e carinho durante todas as análises. Ao Daniel Brito (Departamento de Física) pela amizade e medidas de AFM (Microscopia de Força Atômica) que não puderam ser utilizadas, mas fizeram parte da construção desse documento de dissertação. Ao Luis Paulo Mourão pela amizade, incentivo e coorientação durante a execução desse documento.

Aos amigos Bia, Caio, Daniel, Gilvane, Iran, Jorge, Maurício, Milliane, Paulo, Raquele, Samuel, Thiago, dentre outros. Coloquei em ordem alfabética para não criar atrito em relação à ordem de citação (risos!).

Aos meus grandes amigos Daniel Batista e Itamara Gomes. Eu amo muito vocês!

À minha tão amada família pelo exemplo de integridade e perseverança.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP) pelo custeio da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A investigação das propriedades físicas de materiais em função da redução da dimensionalidade tornou-se um dos assuntos mais abordados em nanotecnologia. Nesse contexto, o presente trabalho de dissertação propõe-se em sintetizar nanopartículas magnéticas de ferritas MFe_2O_4 ($M=Co, Ni$ ou Zn) pelo método sol-gel proteico e funcionalizá-las com ácido etanoico (acético), a fim de promover impedimento estérico na superfície das nanoestruturas para potencial aplicação em camada fotoativa de Células Solares Poliméricas (CSP). Nessa perspectiva, os pós das nanopartículas de ferritas não modificadas, isto é, sem ácido etanoico adsorvido, foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), apresentando uma única fase cristalográfica referente à estrutura de espinélio cúbico, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) indicando diâmetros médios de partículas de 6,5, 12 e 11 nm para as amostras de $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, respectivamente, Espectroscopia Mössbauer (MS) identificando a sobreposição das linhas sexteto (ordenamento ferrimagnético) e dubleto (fase superparamagnética) para as ferritas de cobalto e níquel, enquanto que a amostra de zinco demonstrou-se paramagnética, Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) indicando comportamento ferromagnético mole com magnetização de saturação (M_s) inferior aos respectivos materiais *bulk*, Espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis) caracterizando amostras semicondutoras, cujos valores de *gap* óptico obtidos foram de 1,37, 1,75 e 2,12 eV para as ferritas cobalto, níquel e zinco, respectivamente, e Análise térmica (TA) demonstrando a eficiência do método sol-gel proteico na síntese de nanoestruturas termicamente estáveis. As nanopartículas funcionalizadas foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), apresentando os modos vibracionais referentes ao agente modificante (ácido etanoico), enquanto que as dispersões coloidais das nanoestruturas modificadas e dispersas em orto-diclorobenzeno foram avaliadas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), ao qual constatou-se a diminuição do diâmetro solvodinâmico (D_M) e índice de polidispersão (IPD) das amostras $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ modificadas com 30, 180 e 720 μL de ácido etanoico.

Palavras-chave: Funcionalização da superfície. Nanopartículas magnéticas de ferritas. Filmes finos. Politiófenos:Fulereno.

ABSTRACT

The investigation of the physical properties of materials due to the reduction of dimensionality has become one of the most discussed subjects in nanotechnology. In this context, the present dissertation proposes to synthesize magnetic nanoparticles of ferrites MFe_2O_4 ($M=Co, Ni$ or Zn) by the proteic sol-gel method and to functionalize them with ethanoic acid (acetic), in order to promote steric impediment on the surface of the nanostructures for potential application in a photoactive layer of Polymeric Solar Cells (PSC). In this perspective, the powders of the unmodified ferrite nanoparticles, that is, without adsorbed ethanoic acid, were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), presenting a single crystallographic phase referring to the cubic spinel structure, Transmission Electron Microscopy (TEM) indicating average particle diameters of 6.5, 12 and 11 nm for the samples of $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$, respectively, Mössbauer Spectroscopy (MS) identifying the overlapping of the sextet (ferrimagnetic ordering) and doublet (superparamagnetic phase) lines for cobalt and nickel ferrites, while the sample of zinc was shown to be paramagnetic at room temperature, Vibrating Sample Magnetometry (VSM) indicating soft ferromagnetic behavior with saturation magnetization (M_s) inferior to the respective materials bulk, Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-Vis) featuring semiconductor samples, with values of optical gap obtained were 1.37, 1.75 and 2.12 eV for cobalt, nickel and zinc ferrites, respectively, and Thermal analysis (TA) demonstrating the efficiency of the proteic sol-gel method in the synthesis of nanostructures thermally stable. The functionalized nanoparticles were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), presenting the vibrational modes related to the modifying agent (ethanoic acid), while the colloidal dispersions of the modified and dispersed nanostructures in ortho-dichlorobenzene were evaluated by Dynamic Light Scattering (DLS), which showed a decrease in the solvodynamic diameter (D_M) and polydispersity index (PDI) of the samples $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ modified with 30, 180 and 720 μL ethanoic acid.

Keywords: Surface functionalization. Magnetic ferrite nanoparticles. Thin films. Polythiophene:fullerene.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura monomérica do (a) P3HT e espacial do derivado de fulereno (b) PCBM. | 13 |
| Figura 2 – Ilustração da célula unitária do espinélio $MgAl_2O_4$ | 15 |
| Figura 3 – Representação dos íons metálicos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura espinélio AB_2O_4 | 16 |
| Figura 4 – Interação de super-troca entre os orbitais p do oxigênio e d do ferro. | 18 |
| Figura 5 – Modificações na superfície de nanopartículas de ferritas (a) estérica e (b) eletroestática. | 19 |
| Figura 6 – Ilustração do efeito fotovoltaico em um material semiconductor conectado aos terminais de ligação (contatos condutores). | 21 |
| Figura 7 – Esquema representativo de uma Célula Solar Polimérica (CSP). | 23 |
| Figura 8 – Diagrama de Jablonski para um polímero conjugado. | 24 |
| Figura 9 – Síntese das nanopartículas de ferritas pelo método sol-gel proteico. | 25 |
| Figura 10 – Funcionalização da superfície das nanopartículas de ferritas. | 27 |
| Figura 11 – Análise térmica da resina polimérica obtida pelo método sol-gel proteico. | 34 |
| Figura 12 – Difractogramas (a) e gráfico Williamson-Hall (b) para as amostras de nanopartículas de ferritas. | 35 |
| Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as amostras de nanopartículas de ferritas (a) CFO, (b) NFO e (c) ZFO e seus respectivos histogramas. | 37 |
| Figura 14 – Espectros Mössbauer para as amostras de nanopartículas de ferritas. | 38 |
| Figura 15 – Curvas de magnetização para as amostras de nanopartículas de ferritas. | 40 |
| Figura 16 – Espectros de UV-Vis para as amostras de nanopartículas de ferritas. | 42 |
| Figura 17 – Espectros FTIR para as amostras de nanopartículas de ferritas não funcionalizadas. | 43 |
| Figura 18 – Espectros FTIR para as amostras de nanopartículas de ferritas funcionalizadas com ácido etanoico. | 44 |
| Figura 19 – Diâmetros solvodinâmicos para as amostras (a) CFO, (b) NFO e (c) ZFO. | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| CFO | Nanopartículas de Ferrita de Cobalto |
| CFO@HAc | Nanopartículas de Ferrita de Cobalto Modificadas com Ácido Etanoico |
| c-Si | Células Solares de Silício Cristalino |
| CSP | Células Solares Poliméricas |
| DLS | Espalhamento Dinâmico de Luz / <i>Dynamic Light Scattering</i> |
| DRX | Difração de Raios-X |
| HOMO | Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia / <i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i> |
| IC | Conversão Interna |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| IPD | Índice de Polidispersão |
| ISC | Cruzamento Intersistema |
| ITO | Óxido de Índio dopado com Estanho |
| LUMO | Orbital Molecular Ocupado de Menor Energia / <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MNPs | Nanopartículas Magnéticas |
| MS | Espectroscopia Mössbauer |
| NFO | Nanopartículas de Ferrita de Níquel |
| NFO@HAc | Nanopartículas de Ferrita de Níquel Modificadas com Ácido Etanoico |
| NPs | Nanopartículas |
| o-DCB | Orto-Diclorobenzeno |
| OPV | Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos / <i>Organic Photovoltaic Devices</i> |
| P3HT | Poli-3-hexiltiofeno / <i>Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</i> |
| PCBM | [6,6] Fenil-C ₆₁ -ácido butírico metil éster / <i>Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester</i> |
| SiGS | Silício de Grau Solar |

| | |
|---------|--|
| TA | Análise Térmica |
| VSM | Magnetometria de Amostra Vibrante / <i>Vibrating Sample Magnetometer</i> |
| ZFO | Nanopartículas de Ferrita de Zinco |
| ZFO@HAc | Nanopartículas de Ferrita de Zinco Modificadas com Ácido Etanoico |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1 | Nanopartículas de Ferritas | 15 |
| 3.1.1 | <i>Estrutura Cristalina e Propriedades Magnéticas</i> | 16 |
| 3.1.2 | <i>Suspensões Coloidais de Nanopartículas Magnéticas</i> | 19 |
| 3.2 | Células Solares Poliméricas | 21 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 25 |
| 4.1 | Síntese das Nanopartículas de Ferritas pelo Método Sol-Gel Proteico | 25 |
| 4.2 | Funcionalização da Superfície das Nanopartículas de Ferritas | 27 |
| 4.3 | Técnicas de Caracterização | 29 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 33 |
| 5.1 | Análise Térmica (TA) | 33 |
| 5.2 | Difração de Raios-X (DRX) | 34 |
| 5.3 | Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 37 |
| 5.4 | Espectroscopia Mössbauer (MS) | 38 |
| 5.5 | Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) | 40 |
| 5.6 | Espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis) | 41 |
| 5.7 | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 43 |
| 5.8 | Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) | 45 |
| 6 | CONCLUSÃO | 48 |
| 7 | TRABALHOS FUTUROS | 49 |
| | REFERÊNCIAS | 50 |

1 INTRODUÇÃO

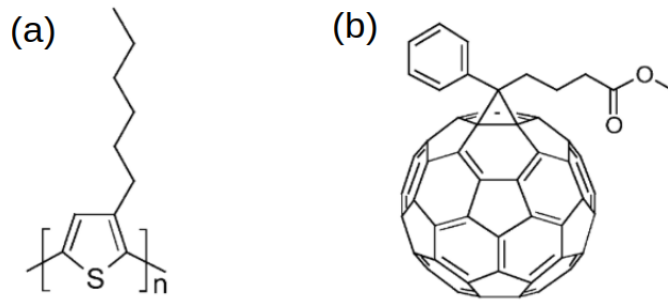
O aumento na demanda energética mundial e a dificuldade no processo de purificação do Silício de Grau Solar (SiGS) têm motivado o investimento em materiais alternativos aos dispositivos fotovoltaicos (1). Nessa perspectiva, as Células Solares Poliméricas (CSP) têm atraído a atenção da comunidade científica pela possibilidade de deposição em substratos com elevada flexibilidade mecânica e custo benefício no processo de montagem do dispositivo (2). A eficiência nesse tipo de tecnologia apresenta um caráter inferior quando comparada aos módulos baseados em semicondutores inorgânicos, motivada, sobretudo, pela carência no entendimento efetivo sobre o mecanismo de transferência de carga, o que torna essa classe de materiais uma rica fonte de pesquisas futuras.

As Células Solares Poliméricas (CSP) representam uma classe de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (do inglês OPV, *Organic Photovoltaic Devices*), cuja camada fotoativa usualmente é composta por dois tipos de semicondutores: um doador de elétrons (D) com duplas ligações alternadas e baixo valor de energia de *gap* e outra molécula aceitadora (A) para onde os elétrons são transferidos em um processo ultrarrápido (3). Devido à baixa constante dielétrica desses materiais, os éxcitons gerados apresentam baixo comprimento de difusão e energia de ligação significativamente mais elevada que kT (energia térmica) à temperatura ambiente, tornando o tempo de vida das quasipartículas da ordem de picossegundos e dificultando a coleta de cargas livres pelos eletrodos (4, 5).

Os polímeros conjugados, ou ainda condutores, apresentam propriedades semicondutoras devido à presença de orbitais moleculares hibridizados do tipo sp^2 e orbitais não hibridizados p_z que originam duplas ligações deslocalizadas de diferentes níveis eletrônicos. Já os fulerenos (alótropos do carbono), constituem uma classe de moléculas esferoidais nanométricas com oito tipos de estruturas estáveis isoladas, como por exemplo, o *buckminsterfullereno* (C_{60}), molécula com grupo de simetria I_h constituída por átomos de carbono em estrutura de icosaedro truncado não regular que, embora rica em elétrons, comporta-se como uma espécie eletronegativa devido aos orbitais moleculares LUMO (Orbital Molecular Ocupado de Menor Energia) não ligantes estarem em um patamar de baixa energia (6).

Nessa perspectiva, o P3HT (Poli-3-hexiltiofeno) é um dos principais polímeros conjugados usados em Células Solares Poliméricas (CSP), assim como o PCBM ([6,6] Fenil C_{61} ácido butírico-metil éster) funcionalizado, pois apresentam alinhamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais (7), cujas estruturas moleculares podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura monomérica do (a) P3HT e espacial do derivado de fulereno (b) PCBM.



Fonte: Honda *et al.* (8).

A literatura prenuncia que a dinâmica dos portadores de carga em Células Solares Poliméricas (CSP) pode ser otimizada conforme a dopagem da camada ativa com nanopartículas de ferritas, de forma que o aumento da fotocorrente observado está atrelado a geração de excitons tripleto, como resultado das contribuições magnéticas das nanoestruturas (9, 10, 11, 12). Todavia, devido à tendência de aglomeração que as nanopartículas de ferritas apresentam, a funcionalização da superfície com ácido etanoico, isto é, potencialização das características das nanopartículas através de um agente modificante, surge como um estudo alternativo a fim de promover partículas menos agregadas e coloidalmente estáveis para que possam ser implementadas em filmes finos com aplicação fotovoltaica.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho consiste em sintetizar nanopartículas magnéticas de ferritas MFe_2O_4 ($M=Co, Ni$ ou Zn) e funcionalizá-las com ácido etanoico para aplicação em camada fotoativa de Células Solares Poliméricas (CSP) à base de politiofeno:fulereno. Nessa perspectiva, tem-se como objetivos específicos:

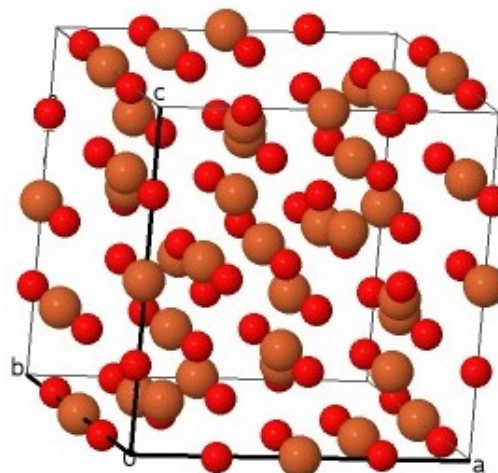
- Obter nanopartículas termicamente estáveis de $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ através do método sol-gel proteico, com fase cristalográfica espinélio cúbico, comportamento ferromagnético mole e baixo valor de *gap* óptico, caracterizadas por Análise térmica (TA), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Mössbauer (MS) e Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM);
- Adsorver moléculas de ácido etanoico à superfície das nanopartículas de ferritas por meio do grupo funcional carboxila (COOH), capazes de promover impedimento estérico entre as nanoestruturas, sendo a influência do agente modificante (ácido etanoico) nos pós das nanopartículas funcionalizadas avaliada conforme os modos vibracionais obtidos por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Obter dispersões coloidais estáveis de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ funcionalizadas com ácido etanoico e suspensas em orto-diclorobenzeno, capazes de apresentar baixos valores de diâmetro solvodinâmico (D_M) e índice de polidispersão (IPD) em relação às ferritas não funcionalizadas, sendo tais parâmetros obtidos através da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanopartículas de Ferritas

Nanopartículas Magnéticas (MNPs) têm recebido grande interesse devido às suas notáveis propriedades magnéticas, elétricas, físicas e químicas que diferem dos seus respectivos materiais *bulk* (13). Apresentam aplicabilidade em áreas como fabricação de componentes eletrônicos para sistemas de armazenamento de informações, cartões magnéticos, dispositivos de gravação e catálise e, quando adequadamente funcionalizadas, tornam-se promissoras à liberação controlada de fármacos, hipertermia e imagens de ressonância magnética (14, 15, 16). As ferritas magnéticas estão divididas em dois principais grupos com diferentes estruturas cristalinas: cúbica e hexagonal. As ferritas cúbicas são constituídas por óxidos duplos e representam uma classe de materiais de elevada relevância tecnológica. São, de modo geral, compostas por átomos de Fe^{3+} e outro metal divalente, formando uma estrutura de empacotamento cúbico de face centrada com átomos de oxigênio (O^{2-}), denominada por espinélio (17). Pertencem à classe dos compostos isoestruturais MgAl_2O_4 (Figura 2) e podem ser classificadas como espinélio normal, invertido ou misto, conforme a distribuição dos cátions na rede cristalina. Apresentam permeabilidade relativa inferior aos materiais ferromagnéticos, forte acoplamento magnético, elevada resistividade e baixa condutividade elétrica, reduzindo significativamente as perdas por efeito Joule associadas às correntes de Foucault (18) e por isso são amplamente utilizadas, sobretudo, em spintrônica, fluídos magnéticos, sensores de gases, catalisadores heterogêneos e aparelhos de processamento de imagem com ressonância magnética.

Figura 2 – Ilustração da célula unitária do espinélio MgAl_2O_4 .

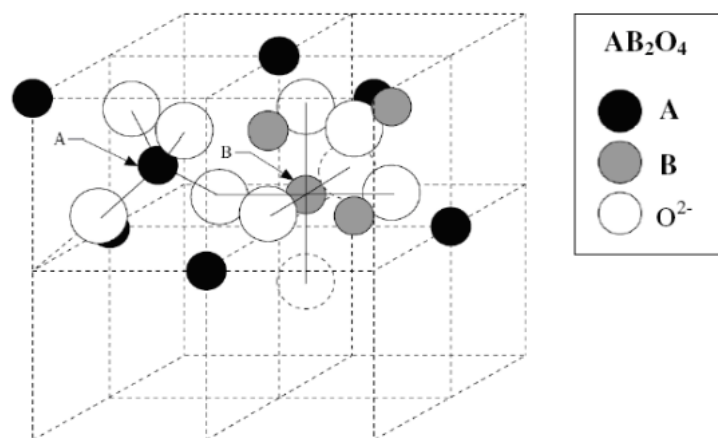


Fonte: Tsukimura *et al.* (19).

3.1.1 Estrutura Cristalina e Propriedades Magnéticas

As ferritas são caracterizadas pela fórmula química $M^{2+}Fe_2^3+O_4^{2-}$ ou $MO.Fe_2O_4$, onde M representa um metal de transição que, de modo geral, localiza-se no mesmo período do ferro (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}), cujos íons podem está distribuídos em dois interstícios formados pelos ânions oxigênio, no qual o sítio A indica uma simetria tetraédrica e o sítio B, octaédrica (17). A distribuição catiônica nas ferritas segue a fórmula $(M_\delta Fe_{1-\delta})[M_\delta Fe_{1-\delta}]O_4$, onde as espécies entre parênteses designam os íons localizados nos sítios A (tetraédricos), enquanto que as espécies entre colchetes indicam as localizadas nos sítios B (octaédricos) (20). O subíndice δ indica o grau de inversão do espinélio que, tendo $\delta = 0$, a ferrita é de espinélio normal, enquanto que se $\delta = 1$, tem-se ferrita do tipo inversa e quando $0 < \delta < 1$, tem-se um espinélio misto que pode ser obtido quando os cátions M^{2+} e Fe^{3+} ocupam tanto as posições tetraédricas quanto as octaédricas, como por exemplo, para uma ferrita com $\delta = 0,2$, tem-se $(M_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+})[M_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$. Em muitos casos, o parâmetro de inversão é influenciado pelo método de síntese, especialmente a taxa de resfriamento após sinterização (21). A representação da estrutura espinélio pode ser vista na Figura 3.

Figura 3 – Representação dos íons metálicos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura espinélio AB_2O_4 .



Fonte: McCurrie (22).

A célula unitária da estrutura espinélio é constituída de oito fórmulas mínimas AB_2O_4 , com 32 ânions O^{2-} , 8 cátions bivalentes e 16 cátions trivalentes, totalizando 56 íons. Existem 64 possíveis posições para os cátions nos sítios tetraédricos e 32 nos sítios octaédricos, porém apenas 8 das 64 e 16 das 32 posições são ocupados por cátions (19).

Amostras macroscópicas de materiais ferro- ou ferrimagnéticos tendem a se dividir em regiões uniformemente magnetizadas chamadas domínios, resultando em uma menor energia magnetoestática total (23). Exibem uma relação não linear entre campo magnético aplicado e indução magnética, apresentando propriedades relacionadas à histerese, como por exemplo, permeabilidade magnética, magnetização de saturação, magnetização remanente e forças coercitivas. No material *bulk*, os elétrons desemparelhados localizados nas paredes entre os domínios representam uma pequena fração dos momentos magnéticos atômicos e apresentam elevada energia devido a troca desfavorável entre os spins (20). A quantidade de momentos magnéticos nessas condições é inferior quando comparada aos momentos localizados dentro dos domínios, mas ao reduzirmos a dimensionalidade das partículas, a fração de spins localizados nas paredes entre os domínios aumenta consideravelmente (24). Nessas circunstâncias, as nanopartículas tendem a configuração de monodomínios magnéticos, pois abaixo do tamanho crítico (D_c), o aumento da energia de troca entre os spins é superior a energia dipolar, fazendo com que os domínios sejam desfavoráveis do ponto de vista energético (17).

Os elementos do período do ferro apresentam camada $3d$ incompleta e o momento magnético para esses átomos é dado quase inteiramente devido ao estado de spin dos elétrons (25). A energia de intercâmbio (*exchange*), ou ainda energia de troca (E_{troca}) entre os spins não apresenta analogia clássica e é descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg-Dirac (20), sendo J_{ij} a integral de Heisenberg, também conhecida por constante de interação de troca entre os spins situados nas posições i e j , cuja natureza depende da distribuição espacial da carga elétrica e \vec{S}_i e \vec{S}_j os operadores momento de spin que podem ainda ser diagonalizados, expandindo os termos da Equação 3.1.

$$E_{\text{troca}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (3.1)$$

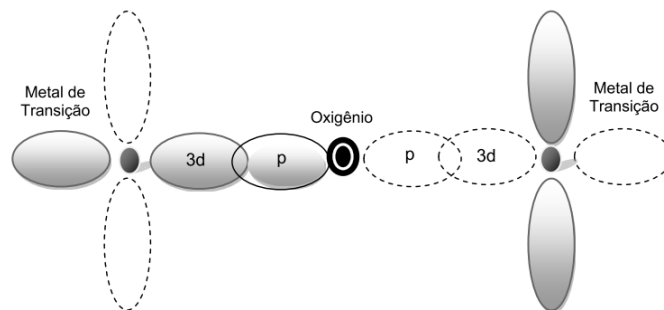
A constante de interação de troca J_{ij} pode ainda ser reescrita através do campo molecular de Weiss. Para isso, consideremos dois átomos vizinhos com momentos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ e supondo que o momento magnético do íon é devido somente ao spin, $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$, toma-se a forma da Equação 3.2.

$$E_{12} = -\frac{2(J_{12})}{g\mu_B} \vec{\mu}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (3.2)$$

onde J_{12} é a constante de interação de troca entre os spins 1 e 2, g o fator de Landé, μ_B (magnéton de Bohr) o quantum de momento magnético para o elétron e \vec{S}_2 o operador momento do spin 2. Quando J_{ij} é positivo, o estado de menor energia corresponde a spins paralelos, que é o caso dos materiais ferromagnéticos (substâncias que contém apenas um elemento com momento magnético atômico). Entretanto, quando o material contém elementos que intermediam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos, como é o caso do O, F e Cl, por exemplo, J_{ij} tende a ser negativa. Nesse caso, o estado de menor energia têm spins antiparalelos, dando origem ao antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (25).

A interação de troca nas ferritas ocorre devido à simetria dos orbitais envolvidos, como resultado da sobreposição das funções de onda dos orbitais p do oxigênio às funções de onda dos orbitais $3d$ dos cátions, como mostrado na Figura 4. Os elétrons desemparelhados do átomo de oxigênio polarizam os cátions adjacentes Fe^{3+} que se acoplam antiparalelamente, fenômeno conhecido por super-troca (26), já que os elétrons da camada $3d$ sofrem influência do campo elétrico cristalino produzido pelos íons vizinhos.

Figura 4 – Interação de super-troca entre os orbitais p do oxigênio e d do ferro.



Fonte: Cardoso (27).

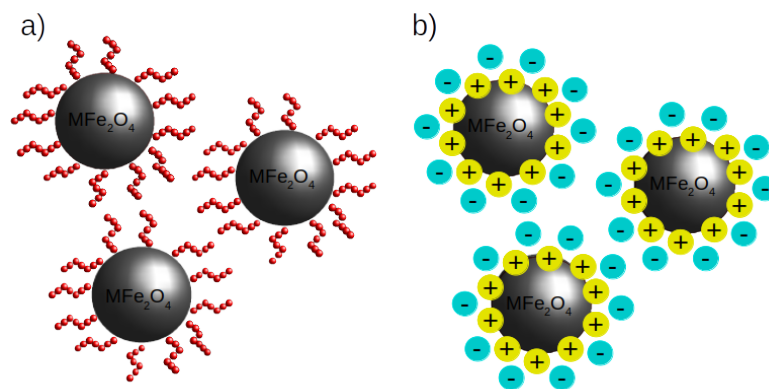
As propriedades magnéticas nas ferritas são alteradas quando todo, ou parte, do cátion Fe^{2+} é substituído por outro metal de transição com estado de oxidação 2+, pois devido ambas as sub-redes A e B possuírem íons Fe^{3+} como momento magnético equivalente e em sentidos opostos, o momento magnético total da rede é dado em função do átomo bivalente (20). Além disso, a magnetização do material em escala nanométrica tende a ser inferior ao seu respectivo material *bulk*, mesmo quando submetido a elevado campo magnético, sobretudo devido a elevação da anisotropia magnetocristalina, motivada pela forte dependência da magnetização com regiões ordenadas e aos efeitos de superfície provocados pelo aumento na relação área/volume (23).

3.1.2 Suspensões Coloidais de Nanopartículas Magnéticas

As suspensões de nanopartículas magnéticas são sistemas heterogêneos (dispersões coloidais) compostos por entes da ordem de nanômetros dispersos em um meio líquido aquoso ou orgânico. Nelas, as partículas são mantidas em equilíbrio eletrostático através do balanço entre forças de atração e repulsão, sendo caracterizadas pela ausência de sedimentação e capacidade de espalhar luz. A estabilidade coloidal das suspensões é fortemente influenciada pelas dimensões das partículas, as quais devem apresentar tamanhos suficientemente pequenos para evitar a formação de precipitados devido à ação da força gravitacional, sendo sensíveis também ao tipo de interação partícula-solvente (28, 29).

Modificações na superfície de nanopartículas de ferritas podem ser realizadas a fim de se obter dispersões coloidais estáveis, de forma a aumentar as interações das nanoestruturas com o solvente e minimizar sobretudo à coalescência, ocorrendo por meio de estabilização estérica ou eletrostática (30), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Modificações na superfície de nanopartículas de ferritas (a) estérica e (b) eletrostática.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme reportado por Alves Júnior (30), a estabilização eletrostática é adequada para sistemas coloidais cujo meio dispersante é um líquido polar, na qual as nanopartículas são submetidas às condições que modificam as cargas superficiais, sobretudo por meio da alteração do pH da suspensão, promovendo interações de caráter atrativo com o dispersante e repulsivo com as demais partículas. Já a estabilização estérica é obtida através da funcionalização da superfície das nanopartículas com moléculas anfífilas, cuja eficácia do procedimento depende sobretudo do tipo de interação da molécula a ser adsorvida e área superficial da nanopartícula (30, 31, 32).

Como citado anteriormente, uma suspensão coloidal é também caracterizada pelo espalhamento de luz. Dessa forma, quando uma partícula é iluminada por um laser, por exemplo, a luz pode ser espalhada em todas as direções. A partir disso, surgiu a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) que consiste em uma análise da variação de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo, capaz de fornecer informações sobretudo sobre o movimento das partículas (33).

Segundo Hoo *et al.* (34) para amostras monodispersas e diluídas, isto é, com partículas não-interagentes em movimento Browniano (partículas pequenas apresentam movimento rápido, enquanto partículas maiores se movimentam lentamente) é possível extrair o coeficiente de difusão translacional da partícula, D_T e, caso essas entidades possam ser assumidas como esfericamente simétricas e não permeáveis ao solvente, usa-se a equação de Stokes-Einstein para cálculo do diâmetro efetivo D_{ef} , ou hidrodinâmico, das partículas em equilíbrio térmico com o solvente, conforme a Equação 3.3, tal que k_B é a constante de Boltzmann, T e η a temperatura e viscosidade do solvente (34).

$$D_{ef} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T}. \quad (3.3)$$

A estabilidade coloidal das suspensões é descrita pela teoria DLVO (desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), na qual sugere que a estabilidade do sistema coloidal é dado pela soma das forças atrativas de van der Waals (V_A) e repulsivas oriundas da dupla camada elétrica entre as partículas interagentes (V_R) em movimento Browniano. As forças atrativas de van der Waals e repulsivas podem ser representadas conforme as Equações 3.4 e 3.5, respectivamente, tal que A indica a constante de Hamaker, R o raio de uma partícula, D a distância entre as superfícies das partículas consideradas esféricas e κ o parâmetro de Debye-Hückel, comumente denominado por espessura da camada difusa (35).

$$V_A = -\frac{AR}{12D}, \quad (3.4)$$

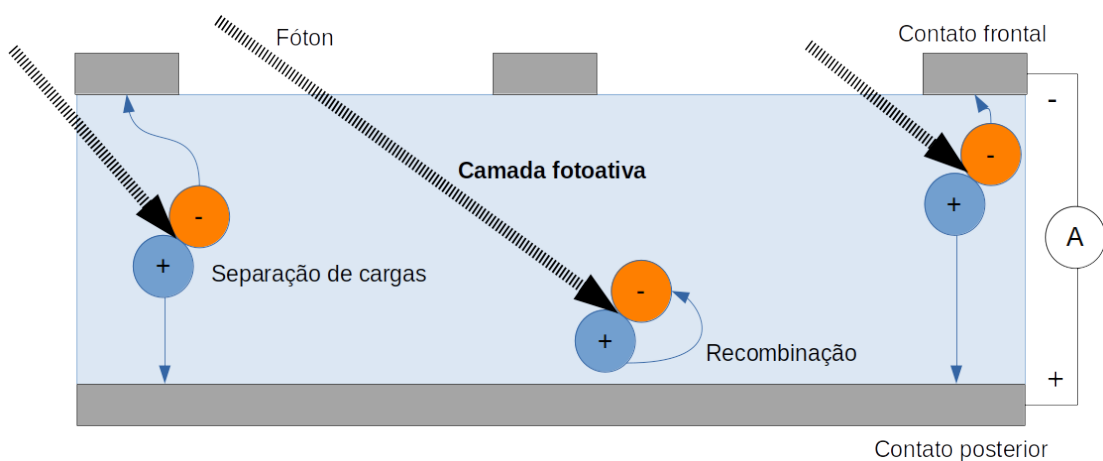
$$V_R = 4\pi R^2 \epsilon \Psi_0^2 \frac{\exp(-\kappa D)}{D + 2R}. \quad (3.5)$$

3.2 Células Solares Poliméricas

O consumo energético acelerado, motivado pelo aumento da população, representa um dos principais desafios enfrentados pela sociedade atualmente. Em 2017, aproximadamente 1,7% da demanda energética global foi atendida através da eletricidade gerada por módulos fotovoltaicos, cuja participação de 95% desse mercado esteve baseada em Células Solares de Silício Cristalino (c-Si) (36, 37). Contudo, devido ao elevado custo no processo de purificação do Silício de Grau Solar (SiGS), tecnologias emergentes como as células fotovoltaicas de perovskita e as orgânicas tornaram-se promissoras a esse cenário (38, 39).

As células solares funcionam através do efeito fotovoltaico, caracterizado pela criação de uma tensão direta em um material semicondutor dopado, isto é, com regiões eletricamente distintas, quando exposto à luz. O fenômeno é dado em virtude da geração, difusão e dissociação de uma quasipartícula (ou excitação elementar), denominada por éxciton. Caso o material esteja em contato com condutores, poderá ser coletada uma corrente elétrica (fotocorrente), obtida em função da separação do éxciton em cargas livres, conforme ilustra a Figura 6. Nos dispositivos fotovoltaicos, parte da radiação é transmitida, outra refletiva e apenas uma fração absorvida.

Figura 6 – Ilustração do efeito fotovoltaico em um material semicondutor conectado aos terminais de ligação (contatos condutores).



Fonte: Elaborado pela autora.

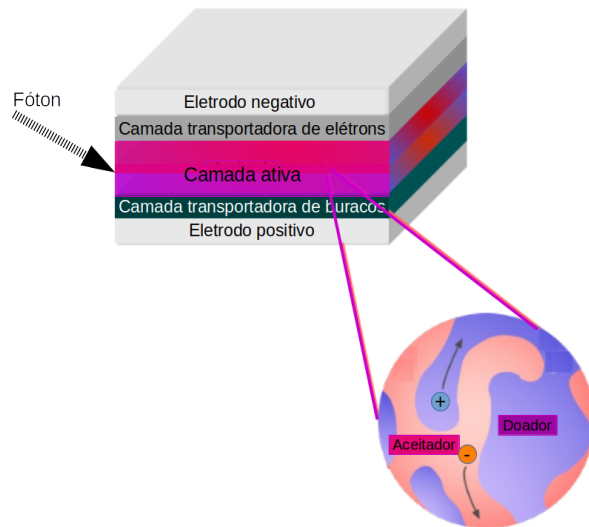
O par elétron-buraco, denominado por éxciton, pode ser mantido unido por atração eletrostática do mesmo modo que um próton e um elétron são mantidos atraídos em um átomo de hidrogênio, já que em qualquer ponto crítico do espaço recíproco, dado por $\nabla_k[\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)]$, $\nabla_k \epsilon_c(k) = \nabla_k \epsilon_v(k)$, as velocidades de grupo do elétron e do buraco são iguais (40).

O éxciton pode ser formado a partir da absorção de fótons por materiais semicondutores (e ou isolantes), tal que para processos diretos $\hbar\omega = E_g$, enquanto que para processos indiretos $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$, onde $\hbar\Omega$ é a energia do fônon. Essas quasipartículas podem sofrer processos de aniquilação e existem em duas formas distintas: éxciton de Frenkel, no qual a distância entre o elétron e o buraco é pequena e a energia de ligação é elevada, ou éxciton de Mott Wannier, onde a distância entre o elétron e o buraco é grande em relação a constante de rede e a energia de ligação é baixa, sendo a atração entre os portadores de carga dada através do potencial eletrostático $U(\vec{r}) = -e^2/\epsilon r$, tal que r é a distância entre as partículas e ϵ a permissividade elétrica (25).

As Células Solares Poliméricas (CSP) representam uma classe de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (do inglês OPV, *Organic Photovoltaic Devices*) e são caracterizadas pela geração de éxcitons a partir da absorção de luz por polímeros conjugados (condutores). Nesses dispositivos, a camada ativa é composta por um polímero com características de doação de elétrons (D), devido a existência de ligações pi (π) alternadas e outra molécula com caráter de aceitação (A) de elétrons. A relação entre doador-aceitador resulta em um mecanismo similar à de uma junção P-N, com a ressalva de que materiais orgânicos são caracterizados por orbitais HOMO e LUMO (7).

A arquitetura de uma Célula Solar Polimérica (CSP) convencional está ilustrada na Figura 7 e sua estrutura de funcionamento está dividida em cinco principais camadas: (i) eletrodo metálico com baixa função trabalho (Φ), como prata (Ag) ou ouro (Au), afim de capturar os elétrons dissociados; (ii) material transportador de elétrons; (iii) camada ativa com espessura ideal da ordem de algumas dezenas de centenas de nanômetros (abaixo de 100 nm ocorrem fracas absorções ópticas (41)), contendo, em geral, o polímero conjugado e um derivado de fulereno funcionalizado; (iv) camada transportadora de buracos, tal como PEDOT:PSS e (v) eletrodo positivo que consiste em uma lâmina de vidro com uma fina camada de material condutor transparente depositado na superfície, como por exemplo, o óxido de índio dopado com estanho (ITO) ou flúor (FTO). De acordo com a literatura, a dopagem da camada ativa com nanopartículas magnéticas de ferritas (MFe_2O_4) tende a contribuir consideravelmente com o aumento da fotocorrente (9, 10, 11, 12), tornando esse fenômeno um importante objeto de estudo para a comunidade científica, a fim de compreender suas possíveis causas.

Figura 7 – Esquema representativo de uma Célula Solar Polimérica (CSP).



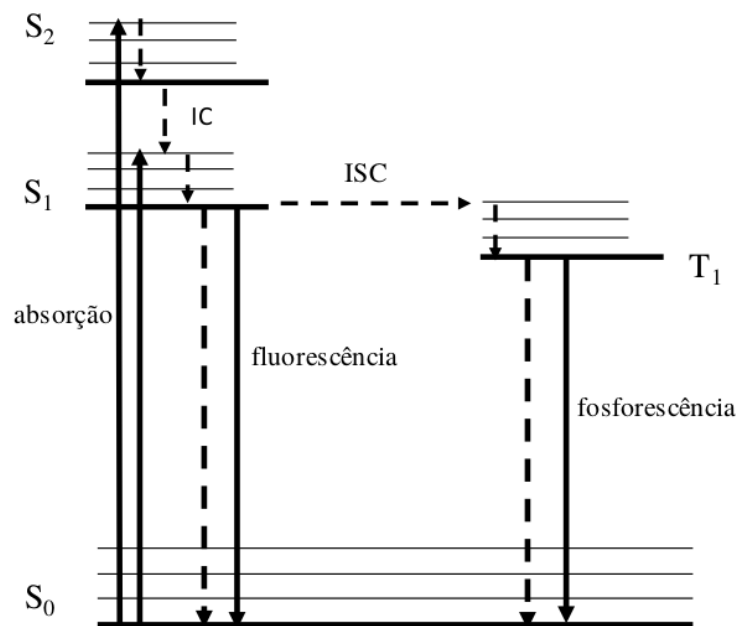
Fonte: Elaborado pela autora.

Os polímeros conjugados compõem a camada fotoativa das Células Solares Poliméricas (CSP) e são, em geral, macromoléculas unidimensionais de elevada simetria, com alternâncias entre as ligações simples (σ) e duplas (σ e π) e forte acoplamento elétron-fônon. As ligações simples são formadas pela combinação linear de três orbitais atômicos ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$) de cada átomo de carbono, aos quais originam hibridizações do tipo sp^2 de forte acoplamento, enquanto que os orbitais não hibridizados $2p_z$ localizados ortogonalmente ao plano de hibridização, originam as ligações duplas. Nessas macromoléculas, os n orbitais atômicos p_z geram orbitais moleculares π com níveis próximos de energia, respondendo de forma conjunta às absorções ópticas (42, 43).

No conjunto dos orbitais ocupados (ligantes - π), o nível de energia mais alto é denominado HOMO, enquanto que o conjunto de orbitais desocupados (antiligantes - π^*), o nível de energia mais baixo é denominado por LUMO. Em analogia aos semicondutores inorgânicos, os conjuntos de orbitais ocupados e desocupados correspondem, respectivamente, às bandas de valência e de condução. A diferença entre o HOMO e LUMO indica o valor do *gap* de energia, e é fortemente influenciado pelo tamanho da cadeia de conjugação. Nos polímeros condutores, à medida que a conjugação aumenta a diferença de energia entre os orbitais moleculares diminui, podendo apresentar valores entre 1,5 e 3,0 eV (7), haja vista que a distribuição segmentos de conjugação cria um gradiente de energia, possibilitando a migração do éxciton em direção aos segmentos de menor energia (44), provocando alterações nas propriedades fotofísicas dos polímeros condutores (45).

De modo geral, os polímeros conjugados absorvem radiação eletromagnética do violeta ao verde ($300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$) e emitem fótons entre o intervalo do amarelo ao vermelho ($500 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), apresentando deslocamento de Stokes superior aos semicondutores inorgânicos (46), devido os estados eletrônicos estarem acoplados ao espectro vibracional da cadeia polimérica (47, 48), caracterizada pelo fator Huang-Rhys. Assim, os espectros de absorção e emissão nos semicondutores orgânicos (ou ainda poliméricos) podem ser esquematizados através do diagrama de Jablonski, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de Jablonski para um polímero conjugado.



Fonte: Simas (49).

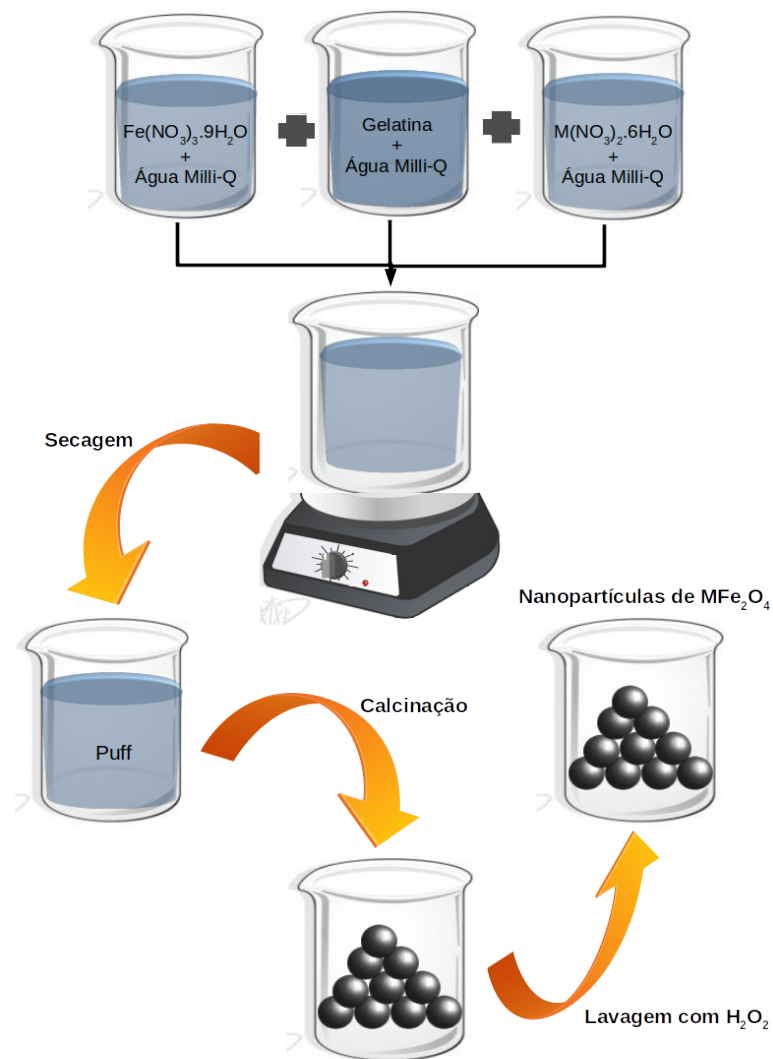
O decaimento do éxciton nesses materiais pode ocorrer de forma radiativa por meio da emissão de fluorescência, caracterizada por uma transição de mesma multiplicidade S₁–S₀ ou fosforescência, denominada por uma transição com multiplicidade diferente T₁–S₀, ou ainda por meio de transições não radiativas, seja por processos de conversão interna (IC) ou cruzamento intersistema (ISC). Todavia, as transições eletrônicas nesses compostos depende, sobretudo, dos efeitos de aniquilação e desordem estrutural provocada pela presença de defeitos ou impurezas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese das Nanopartículas de Ferritas pelo Método Sol-Gel Proteico

Preparou-se as nanopartículas de ferritas através do método sol-gel proteico (50). Trata-se de um procedimento eficiente na síntese de óxidos magnéticos, obtidos a partir da reação química em meio aquoso entre nitratos de precursores metálicos e cadeias de aminoácidos presentes na gelatina comercial, conforme ilustra a Figura 9. Nesse procedimento experimental, os cátions metálicos em solução interagem com grupos reativos amina (NH_2) e carboxila (COOH) por efeito quelato, oriundos do desnovelamento estrutural da gelatina por aquecimento moderado (51).

Figura 9 – Síntese das nanopartículas de ferritas pelo método sol-gel proteico.



Fonte: Elaborado pela autora.

Originou-se, primeiramente, uma resina denominada *puff*, obtida através da dissolução dos nitratos metálicos em água Milli-Q que, em seguida, foram misturados à suspensão de gelatina e agitados até a formação de um gel. Em seguida, levou-se essa mistura a estufa, permanecendo por um período de 24 horas a temperatura de 120 °C para evaporação da água oriunda do processo de polimerização. Já a segunda etapa do processo consistiu no tratamento térmico e químico do *puff*, no qual a resina aerada foi desaglomerada por maceração e em seguida levada ao forno resistivo mufla a temperatura de 400 °C por um período de 4 horas, sob taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após resfriamento, o pó calcinado foi mergulhado em solução 10% de peróxido de hidrogênio (Neon, 35% P.A.) para remoção de resíduos carbonílicos derivados da combustão incompleta da gelatina, e em seguida lavado com água deionizada e seco em estufa. Utilizou-se a proporção 2:1 para os respectivos metais Fe^{3+} e M^{2+} , onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ou Zn . Já a quantidade de gelatina correspondeu a 1/5 da massa total dos nitratos usados em cada tipo de ferrita.

Dessa forma, para a síntese das nanopartículas de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) foi preparada uma solução 1,24 mol/L, usando-se cerca de 3,69 g de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 10 mL de água Milli-Q, outra solução 2,48 mol/L de nitrato de ferro (III), dissolvendo 9,99 g de ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 10 mL de água Milli-Q, tal que ambas as soluções foram misturadas à suspensão de aminoácidos, obtida através da homogeneização de 2,74 g de gelatina bovina em 10 mL de água Milli-Q. Repetiu-se o mesmo procedimento para a síntese das demais nanopartículas de ferritas (NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4), variando apenas as quantidades de massas de nitratos (Sigma-Aldrich, 99,9%) e gelatina (Gelita), valores aos quais podem ser consultados na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade de material utilizado na preparação das nanopartículas de ferritas.

| | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Gelatina |
|-----|--|--|--|--|----------|
| ZFO | 9,99 g | 3,69 g | - | - | 2,74 g |
| NFO | 9,91 g | - | 3,58 g | - | 2,69 g |
| CFO | 10,32 g | - | - | 3,72 g | 2,81 g |

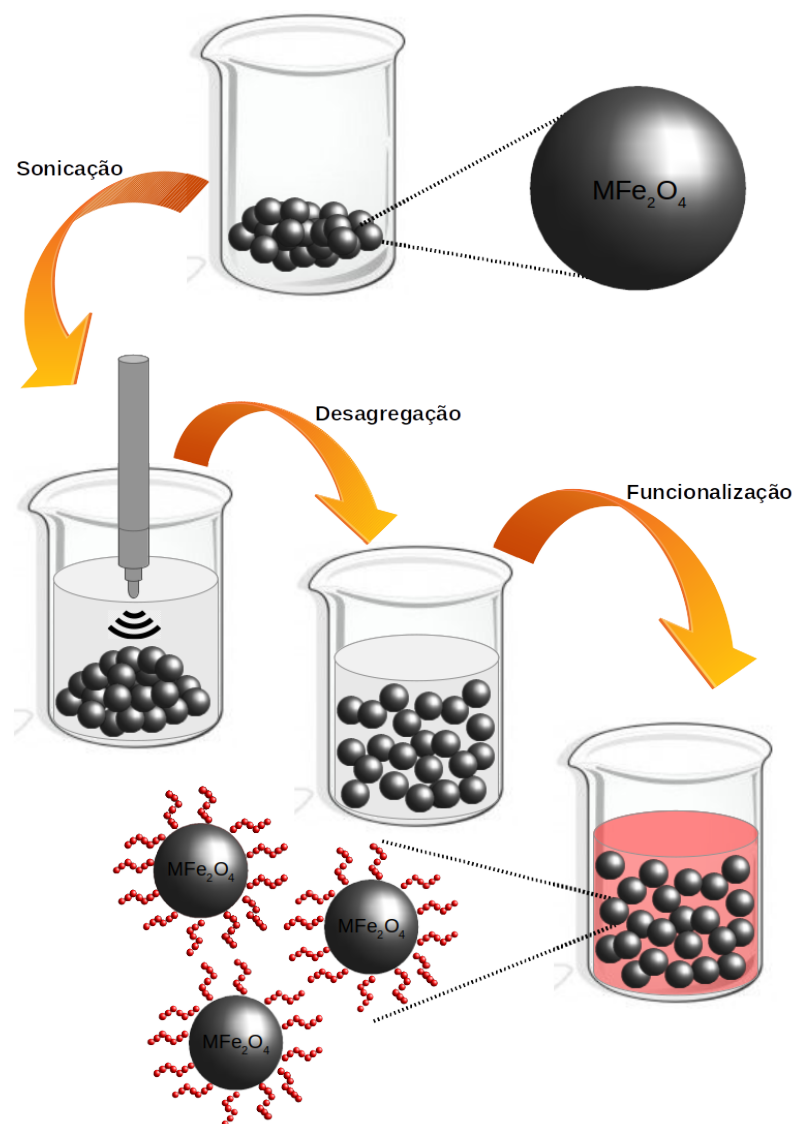
Fonte: Elaborado pela autora.

Por se tratar de uma síntese realizada a baixa temperatura, a etapa de lavagem do material calcinado é de fundamental importância. Dessa forma, preparou-se uma solução de peróxido de hidrogênio 10%, por onde os pós foram mergulhados, separadamente, e permaneceram durante 1 hora. Realizou-se, em seguida, a secagem em estufa.

4.2 Funcionalização da Superfície das Nanopartículas de Ferritas

Mediante a simplicidade do método sol-gel proteico e também aos fenômenos de superfície oriundos da dinâmica na reação de síntese de nanoestruturas, óxidos magnéticos obtidos pela referida metodologia trazem consigo partículas bastante aglomeradas que, em tecnologias baseadas em filmes finos, podem ser prejudiciais à eficiência dos dispositivos. Nessa perspectiva, propõe-se a funcionalização das nanopartículas de ferritas através da adsorção de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, capazes de promover impedimento estérico na superfície modificada, evitando a coalescência e resultando em estruturas mais homogêneas e dispersas. As etapas de funcionalização estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10 – Funcionalização da superfície das nanopartículas de ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Primeiramente, separa-se cinco frascos contendo aproximadamente 100 mg de massa de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 ($M=Co, Ni$ ou Zn) e, em seguida, acrescenta-se a cada recipiente um volume de 30 mL de álcool etílico absoluto (Neon, 99,8% P.A.). Suspende-se o material com o auxílio de um ultrassom de ponteira operando a 60% de potência por um ciclo de 5 minutos.

Em seguida, transfere-se separadamente às suspensões um volume de 30, 60, 180, 720 e 3.600 μL de ácido etanoico (CH_3COOH - Neon, 99,8% P.A.), repetindo-se, em seguida, as mesmas condições de sonicação. Ao final do ciclo, leva-se essas misturas à centrífuga, permanecendo sob 2.400 rpm (rotações por minuto) durante 10 minutos, a fim de separar o precipitado do sobrenadante. Por fim, as amostras são lavadas três vezes com solução 50% (v/v) de álcool etílico para remoção do excesso de ácido e em seguida levadas à estufa por onde permanecem a 60°C por 12 horas. A quantidade de material utilizado na preparação de cada suspensão pode ser consultado na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade de material utilizado no preparo das nanopartículas modificadas.

| | MFe_2O_4 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | CH_3COOH |
|--------------|------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Frasco (I) | 100 mg | 30 mL | 30 μL |
| Frasco (II) | 100 mg | 30 mL | 60 μL |
| Frasco (III) | 100 mg | 30 mL | 180 μL |
| Frasco (IV) | 100 mg | 30 mL | 720 μL |
| Frasco (V) | 100 mg | 30 mL | 3.600 μL |

Fonte: Elaborado pela autora.

Após secagem, as nanopartículas funcionalizadas foram suspensas em o-DCB anidro (Sigma-Aldrich, 99,9% P.A.), pois se trata do solvente utilizado no preparo das soluções de P3HT e PCBM (camada ativa). Pretende-se, após a adsorção do ácido etanoico (via reação carboxila) à superfície das nanopartículas de ferritas, que o efeito estérico promova uma melhoria na estabilidade coloidal das suspensões com o solvente orgânico (o-DCB), evitando sobretudo a coalescência e sedimentação das nanopartículas. Nessa perspectiva, as medidas de DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*) foram realizadas através da suspensão de aproximadamente 1 mg de amostra de ferrita funcionalizada em 3 mL de 1,2-diclorobenzeno, sonicada com o auxílio de um aparelho ultrassom (Quimis 40kHz) durante 30 minutos.

4.3 Técnicas de Caracterização

Para a caracterização dos pós de nanopartículas de ferritas foram utilizadas as técnicas de Análise Térmica (TA) para mapeamento das etapas da reação de formação do óxido, Difração de Raios-X (DRX) para identificação da fase cristalográfica obtida através do método de síntese sol-gel proteico, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para obtenção dos histogramas com diâmetros médios de partículas, Espectroscopia Mössbauer (MS) para obtenção dos parâmetros hiperfinos, Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) para aquisição das curvas de histerese magnética, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para mapeamento dos modos vibracionais referentes às ligações metal-oxigênio e grupos funcionais do ácido etanoico (ferritas funcionalizadas), assim como Espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis) para obtenção do *gap* óptico. Já as dispersões das nanopartículas de ferritas em o-DCB foram caracterizadas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), a fim de avaliar a influência do modificante (ácido etanoico) nos diâmetros solvodinâmicos e índice de polidispersão (IPD) das suspensões.

- Análise Térmica (TA)

A análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas as quais as propriedades físicas e químicas de uma amostra podem ser monitoradas em função do tempo e temperatura, sob uma atmosfera controlada. Nesse trabalho de dissertação, utilizou-se um instrumento da marca NETZSCH STA 449F3 e condições de análise em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, varredura de 25-800 °C e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ para obtenção das curvas de mudança de massa (decomposição térmica) por Análise Termogravimetria (TGA) e variação de energia por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Dessa forma, desaglomerou-se por maceração a resina polimérica (*puff*) precursora de cada nanopartícula de ferrita, obtida após a etapa na estufa, inserindo-se em seguida uma fração da amostra em um cadinho de alumina.

- Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica essencial para se obter informações cristalográficas sobre os materiais. Nesse trabalho de dissertação, utilizou-se um instrumento da marca PANalytical (*X'pert Pro MPD*) com tubo de cobalto ($K\alpha_1 = 1,789 \text{ \AA}$), varredura de 10-100 °, passo de 0,13 ° θ /min e também os softwares *HighScore Plus - Malvern Panalytical* e *GSAS EXPGUI* para identificação das fases e refinamento de estruturas pelo método de Rietveld para os pós das nanopartículas de ferritas não modificadas. Os tamanhos de cristalitos foram

calculados de acordo com a formulação de Debye-Scherrer, conforme a Equação 4.1, levando em consideração o pico de difração de maior intensidade da fase espinélio cúbico, referente aos planos (311).

$$D_S = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.1)$$

onde D_S é o tamanho de cristalito calculado por Scherrer, k a constante para partículas em simetria cúbica consideradas esféricas, tal que $k = 0,94$, λ comprimento de onda da radiação usada no difratômetro, sendo $\lambda = 1,7889$ referente à radiação característica do cobalto, β a largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) do pico de difração e θ o ângulo de Bragg. Devido o método de Debye-Scherrer subestimar a influência da microestrutura no cálculo de tamanho de cristalito, o plote Williamson-Hall, descrito conforme a Equação 4.2, combina a influência dos tamanhos das partículas como as tensões presentes na estrutura cristalina, sendo descrita pela microdeformação (ϵ).

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D_{WH}} + 4\epsilon \sin \theta. \quad (4.2)$$

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma das técnicas mais eficientes na observação da estrutura de materiais. Através dela, um feixe de elétrons atravessa uma amostra, podendo sofrer diversos tipos de espalhamento característicos do material, sendo as imagens de campo claro formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto que as de campo escuro por elétrons difratados pelos planos cristalinos. Nessa perspectiva, preparou-se uma dispersão com concentração de 1 mg/mL de nanopartículas de ferritas sintetizadas pelo método sol-gel proteico em isopropanol durante 30 minutos de sonicação, sendo posteriormente retirada uma alíquota com aproximadamente 10 μ L, a qual foi gotejada na grade de difração. As micrografias para os pós das nanopartículas de ferritas não modificadas foram realizadas em um microscópio JEOL modelo JEM 1011, operando com voltagem de aceleração de 90 kV, e em seguida tratadas com o auxílio do *software* de domínio público *ImageJ* a fim de obter os histogramas com as distribuições de diâmetros médios de partículas.

- Espectroscopia Mössbauer (MS)

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente útil na caracterização de compostos contendo o elemento químico ferro, podendo ser extraídas informações relevantes sobre o

ambiente químico do composto analisado. Através dela, busca-se a máxima superposição das linhas de absorção e emissão, sendo obtida imprimindo-se à fonte radioativa uma velocidade relativa ao absorvedor, levando a uma modulação da energia dos raios gama (γ), sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra obtida pelo efeito Doppler. Assim, para esse documento de dissertação, realizou-se medidas no modo de transmissão, com fonte radioativa de ^{57}Co , energia de 14,4 keV e equipamento previamente calibrado usando o padrão $\alpha\text{-Fe}$. Os parâmetros hiperfinos para os pós das nanopartículas de ferritas não modificadas foram obtidos através do software NORMOS-90 *Mössbauer Fitting Package Program*, fazendo uso de uma rotina de ajuste (algoritmo) por mínimos quadrados e curvas Lorentzianas.

- Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante é um equipamento que permite a medição da magnetização (M) de uma amostra em função do campo magnético (H) aplicado. Obtém-se, por meio do instrumento, uma curva de histerese com varredura de saturação magnética positiva à negativa, obtida através do princípio da reciprocidade. Dessa forma, as medidas de magnetização dos pós das nanopartículas de ferritas não modificadas foram realizadas em um magnetômetro *Microsense EV9*, com variação de campo magnético aplicado de -14 kOe a 14kOe, à temperatura ambiente, localizado no Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

- Espectrofotometria UV-Vis

A reflectância difusa é uma técnica capaz de auxiliar na investigação das propriedades ópticas de materiais sólidos (pós ou filmes). Nessas circunstâncias, utilizou-se um Espectrofotômetro UV-Visível (UV-Vis) da marca Shimadzu modelo UV-2600 acoplado a uma esfera integradora modelo ISR 2600 Plus para as análises dos pós das nanopartículas de ferritas não modificadas, nas quais as medidas foram realizadas no modo de reflectância difusa e convertidas a absorbância pelo método de Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (4.3)$$

onde R é a reflectância e $F(R)$ a absorbância, cujo valor é proporcional ao coeficiente de absorção α (52, 53).

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (4.4)$$

onde A é uma constante de absorção equivalente, $h\nu$ a energia do fóton incidente e E_g o *gap* óptico e n um fator que depende do tipo de transição (54), podendo adquirir valores de 1/2 e 2 para transições permitidas diretas e indiretas, respectivamente, e 3/2 e 3 para transições proibidas diretas e indiretas, respectivamente. A energia da banda proibida E_g pode ser determinada extrapolando a linearidade do gráfico $[F(R)h\nu]^2$ versus $h\nu$, técnica conhecida como método de Tauc (55), sendo obtida combinando as Equações 4.3 e 4.4:

$$[F(R)h\nu]^2 \propto h\nu - E_g. \quad (4.5)$$

- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais dependem da geometria da molécula, massa dos átomos e acoplamento vibrônico e, para que ocorra vibração da ligação química e esta apareça no espectro de infravermelho, a molécula precisa sofrer variação no seu momento dipolar. Dessa forma, os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os pós das nanopartículas de ferritas não modificadas e também as funcionalizadas com ácido etanoico foram obtidos através de um espectrômetro Shimadzu modelo IR-tracer-100 em pastilha de KBr, no modo de transmitância e varredura de 4.000-400 cm^{-1} .

- Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês DLS, *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica de caracterização capaz de medir a distribuição do tamanho de pequenas partículas e moléculas em uma solução líquida, cuja intensidade de espalhamento de luz é baseada na dispersão de Rayleigh e está ligada à difusão da molécula no solvente. Nessas circunstâncias, as dispersões coloidais das nanopartículas não modificadas e também as funcionalizadas com ácido etanoico foram caracterizadas com o auxílio do equipamento Nano Zeta Sizer Malvern® modelo ZS 3600, operando com laser de comprimento de onda 633 nm e ângulo de espalhamento de 173°. Primeiramente, realizou-se a preparação das suspensões pesando aproximadamente 1 mg de cada amostra de nanopartícula de ferrita, suspendendo em 3 mL do reagente analítico o-DCB. Em seguida, levou-se essas amostras ao ultrassom (sonicador) por onde permaneceram sob cavitação acústica durante 30 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Térmica (TA)

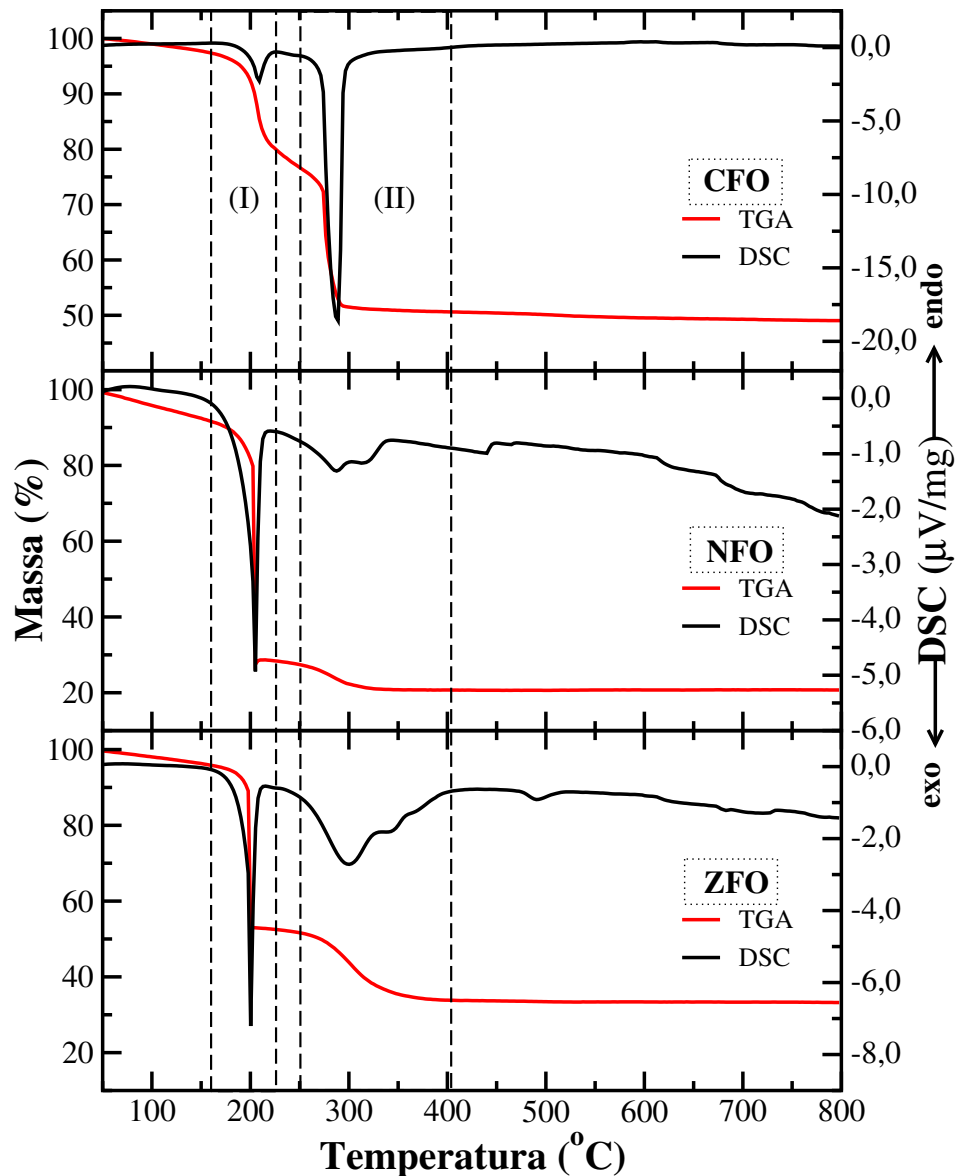
A análise térmica, isto é, as curvas de perda de massa (TGA) e variação de energia de transformação (DSC) por temperatura para as resinas poliméricas (*puffs*) das nanopartículas de ferritas estão apresentadas na Figura 11 e são caracterizadas por dois principais eventos. O primeiro (I), observado na curva DSC, ocorre entre 160-225°C e pode ser atribuído ao desprendimento de água e NO_x (óxidos nítricos) dos nitratos dos precursores metálicos, assim como início da combustão de cadeias alifáticas (56), correspondendo a uma perda de massa (curva TGA) de aproximadamente 71,55% e 47,02% para as amostras de ferrita de níquel e zinco (NFO e ZFO), respectivamente, contraposto a 16,23% para a ferrita de cobalto (CFO).

Já o segundo evento (II) observado na curva DSC, ocorre na faixa de temperatura de 250-400°C e corresponde à degradação térmica das cadeias de gelatina e liberação de gases CO e CO₂ (51), ocorrendo de forma mais instantânea para a ferrita de cobalto (CFO), cujo evento é caracterizado por um pico exotérmico de -18,59μV/mg. A partir desse estágio, inicia-se a cristalização dos óxidos metálicos estáveis, cujas massas residuais percentuais foram de 49,05%, 20,73% e 33,22% para as ferritas de cobalto, níquel e zinco, respectivamente.

Os resultados acima apresentados estão similares a alguns trabalhos reportados pela literatura. Yadav *et al.* (57), por exemplo, também observou que a análise térmica do pó precursor das nanopartículas de ferrita de cobalto exibiu dois eventos exotérmicos, sendo a primeira perda de massa (154-252°C) atribuída à decomposição de moléculas de água e cadeias alifáticas dos aminoácidos presentes no mel (agente polimerizante), assim como evolução de CO₂ e NO_x. Já a segunda perda de massa em aproximadamente 350°C deu-se em decorrência da combustão da matéria orgânica residual. Nogueira *et al.* (51) constatou que para a síntese das nanopartículas de ferritas de níquel as perdas de massas ocorridas em 160-290°C correspondem ao início da decomposição térmica das cadeias de gelatina através da eliminação de gases CO e CO₂, sendo que somente a partir de 760°C o sistema é estabilizado e o óxido estável formado.

A partir das curvas de TGA/DSC apresentadas na Figura 11 é possível sugerir a eficiência do método sol-gel proteico na formação de óxidos estáveis quimicamente a baixa temperatura, visto que após ao segundo evento térmico não se detecta nenhuma variação de massa na curva TGA e nenhuma variação de energia significativa nas curvas de DSC.

Figura 11 – Análise térmica da resina polimérica obtida pelo método sol-gel proteico.



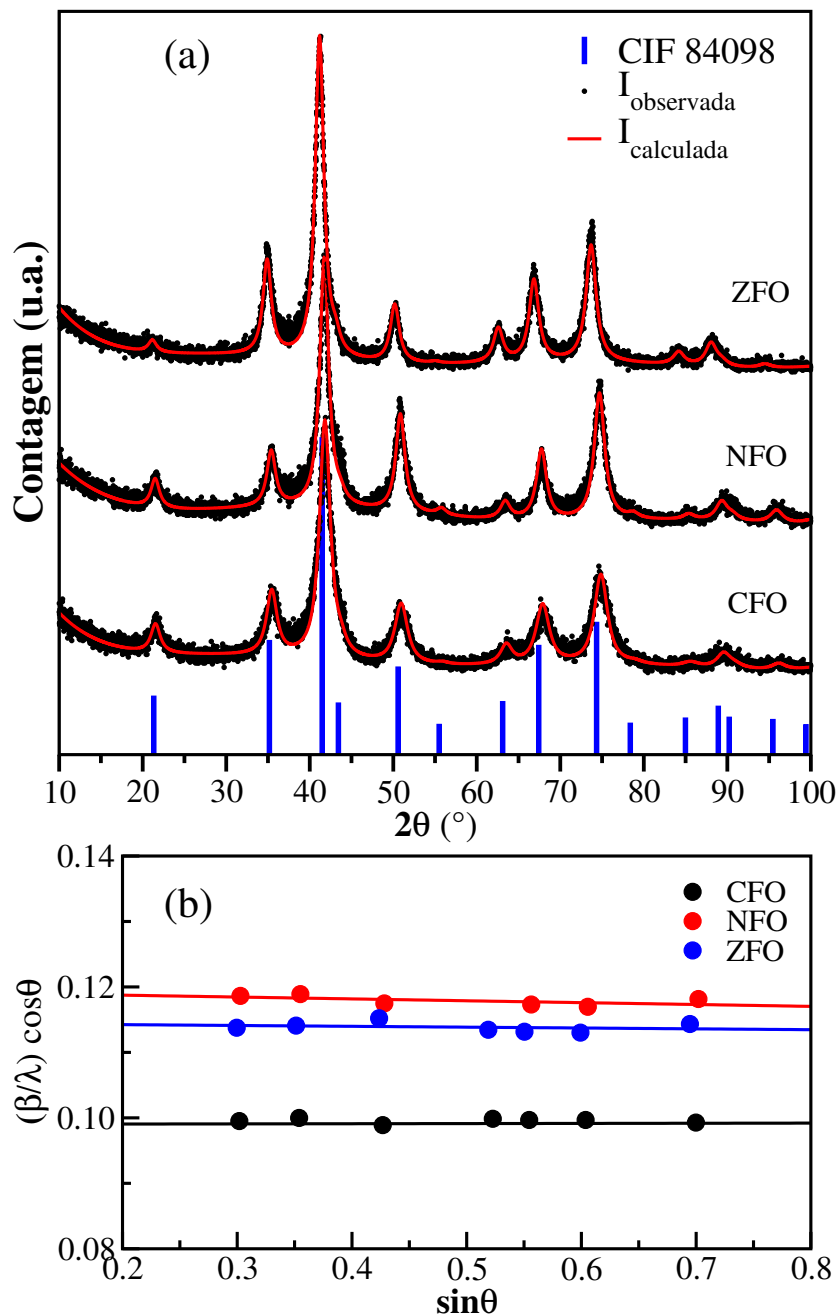
Fonte: Elaborado pela autora.

5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 12 (a) é possível verificar que a posição dos picos de difração para todas as amostras foram condizentes com o padrão indexado (CIF 84098), obtido na base de dados de estruturas cristalográficas (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*), confirmando a presença de uma única fase referente à estrutura espinélio cúbica com grupo espacial $Fd\bar{3}m$. De acordo com a Equação de Scherrer, o tamanho de cristalito é inversamente proporcional à largura a meia altura do pico de difração. Dessa forma, usando como referência o pico de maior intensidade da fase espinélio, correspondente aos planos (311), calculou-se os tamanhos de cristalitos por Scherrer (D_S) para as amostras CFO, NFO e ZFO,

cujos valores estão indicados na Tabela 3. Comparando os difratogramas da Figura 12 (a) e os valores de D_S , é possível sugerir que os tamanhos de cristalitos aumentaram conforme aumento das intensidades dos picos de difração (acentuados e estreitos). Assim, como a ferrita CFO apresentou picos sutilmente mais largos, o tamanho de cristalito calculado por Scherrer foi superior as demais amostras (NFO e ZFO).

Figura 12 – Difratogramas (a) e gráfico Williamson-Hall (b) para as amostras de nanopartículas de ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os tamanhos de cristalitos para as nanopartículas de ferritas também foram calculados através do comportamento linear do gráfico de Williamson-Hall (Figura 12 (b)), ao qual considera que as intensidades difratadas são relativas às dimensões das partículas e as microdeformações presentes na amostra. Dessa forma, os valores de tamanhos de cristalitos D_{WH} para as ferritas CFO, NFO e ZFO foram de aproximadamente 9,00, 8,40 e 8,75 nm, resultados próximos aos obtidos por Scherrer (ver Tabela 3). Como a ferrita CFO apresentou maior microdeformação (ϵ), o resultado de D_{WH} sutilmente mais elevado em comparação ao seu valor de D_S é justificado. Além disso, os tamanhos de cristalitos calculados por Williamson-Hall para as amostras NFO e ZFO foram inferiores aos calculados por Scherrer devido aos valores negativos das microdeformações, motivados pela qualidade inferior do refinamento. Além disso, os parâmetros de rede (e volume de célula unitária) para as amostras CFO e NFO mantêm-se praticamente os mesmos. Por outro lado, a ferrita ZFO exibiu valores sutilmente mais elevados, sobretudo devido o cátion Zn^{2+} apresentar raio iônico (~ 83 picômetros) sutilmente superior ao ferro (III) (58), causando aumento significativo nos parâmetros de rede e justificando o deslocamento dos picos de difração para ângulos (2θ) mais baixos.

Tabela 3 – Parâmetros de rede, volumes das células unitárias, tamanhos médios de cristalitos e microdeformações obtidos para as amostras de nanopartículas de ferritas.

| | $a = b = c$ (Å) | volume (Å ³) | D_S (nm) | D_{WH} (nm) | ϵ (%) |
|-----|-----------------|--------------------------|------------|---------------|----------------|
| CFO | 8.33477 | 579.005 | 7.00 | 9.00 | 0.0090 |
| NFO | 8.34863 | 581.898 | 8.50 | 8.40 | -0.0013 |
| ZFO | 8.44419 | 602.108 | 8.80 | 8.75 | -0.0006 |

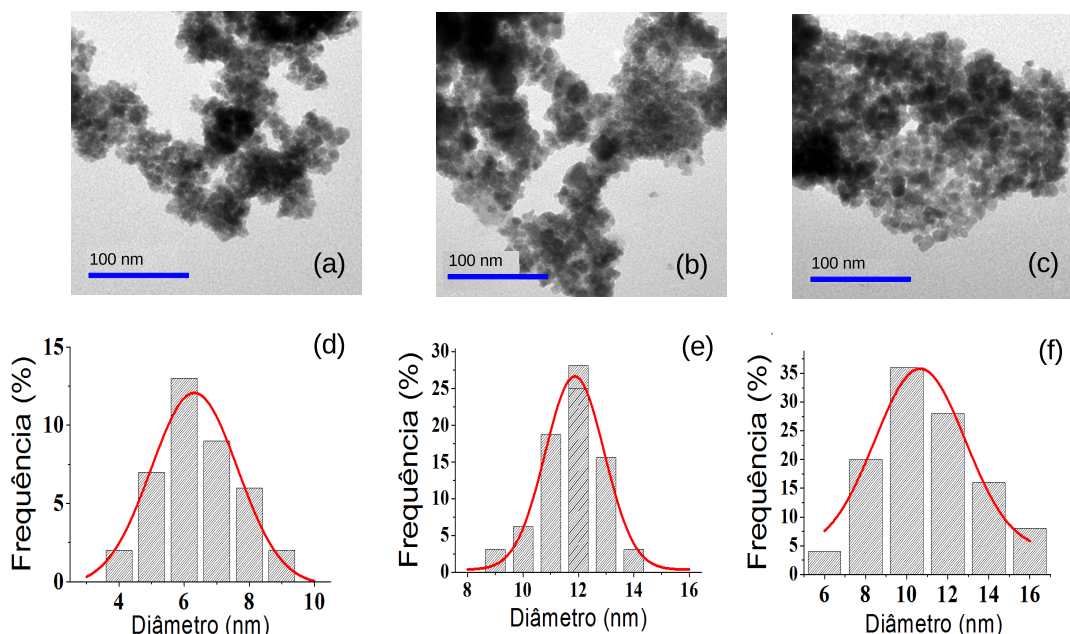
Fonte: Elaborado pela autora.

Os tamanhos de cristalitos reportados nos trabalhos de Pereira *et al.* (59), Nogueira *et al.* (51) e Renuka *et al.* (60) para as nanopartículas de $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ calculados por Scherrer (D_S) foram de 6, 13 e 11 nm, respectivamente, valores similares aos obtidos nesse trabalho de dissertação. O comportamento linear dos gráficos de Williamson-Hall e os baixos valores de microdeformações (ϵ) para CFO, NFO e ZFO indicam um caráter homogêneo das amostras. Além disso, atribui-se a presença de uma única fase cristalográfica, assim como obtenção de materiais em dimensões nanométricas à eficiência do método sol-gel proteico na síntese de nanopartículas de ferritas.

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Conforme a Figura 13, observa-se que as amostras exibiram tendência a morfologias esféricas e apresentaram pequenos aglomerados mais expressivos para as ferritas de CFO e NFO que podem ter sido provocados pelo modo de preparo das suspensões previamente à análise ou devido a relação área superficial/volume, esperado para materiais com essas dimensões (51). Além disso, os diâmetros médios das nanopartículas variaram entre 6,5, 12 e 11 nm para as amostras de CFO, NFO e ZFO, respectivamente, conforme indica os histogramas com as distribuições de diâmetros médios de partículas, apresentados na Figura 13 (d), (e) e (f). Os resultados de tamanhos de cristalitos calculados por Scherrer e Williamson-Hall (ver Tabela 3) a partir dos difratogramas podem ser corroborados com os valores adquiridos pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as nanopartículas de ferritas sintetizadas pelo método sol-gel proteico.

Figura 13 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as amostras de nanopartículas de ferritas (a) CFO, (b) NFO e (c) ZFO e seus respectivos histogramas.



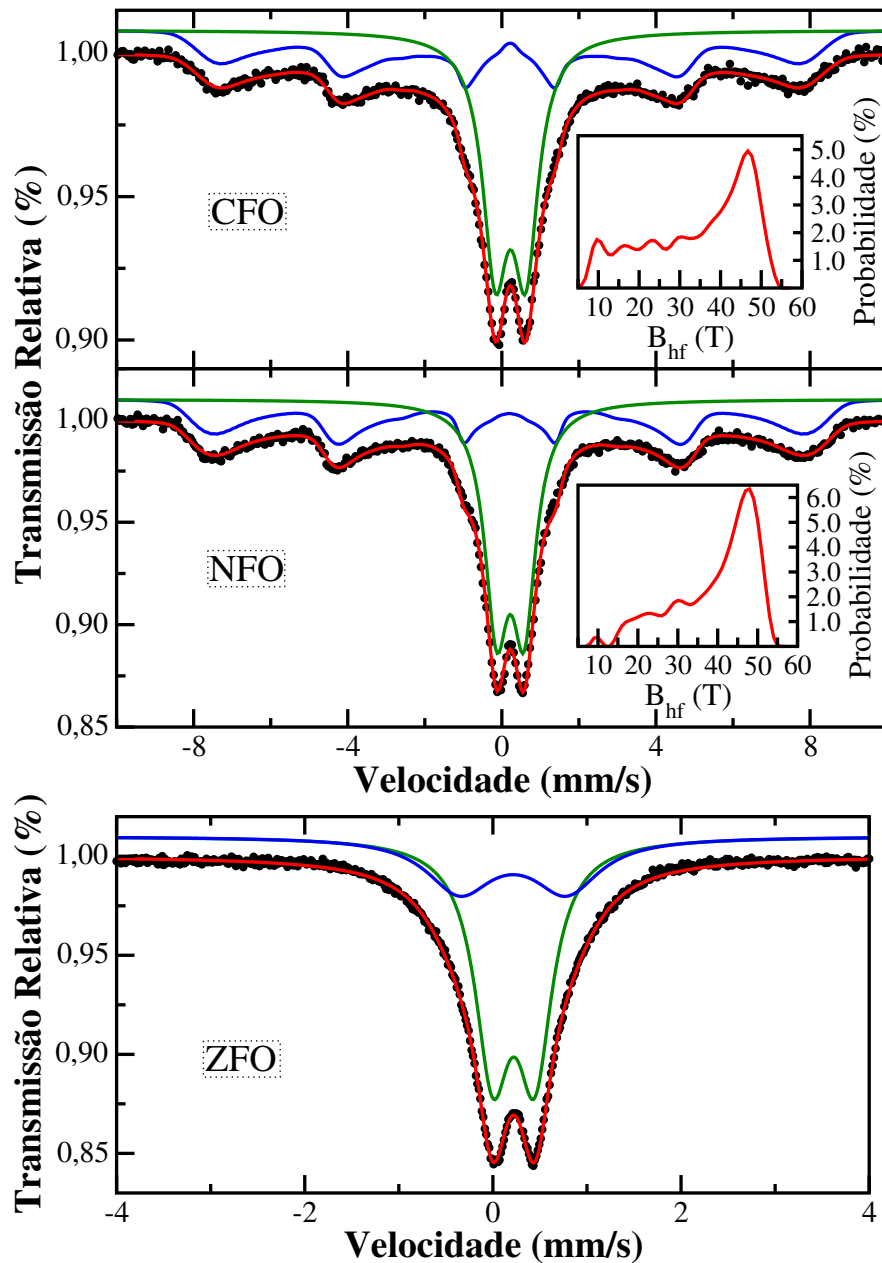
Fonte: Elaborado pela autora.

Chandramohan *et al.* (61) obteve para amostras de CoFe_2O_4 nanopartículas com diâmetros médios de 6,8 nm, enquanto Nogueira *et al.* (51) e Shetty *et al.* (62) obtiveram partículas entre 9-13 nm e 11 nm para ferritas NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , respectivamente, cujos valores obtidos foram similares aos reportados nesse documento de dissertação.

5.4 Espectroscopia Mössbauer (MS)

As propriedades magnéticas dos espinélios são fortemente influenciadas pela distribuição dos íons nos sítios tetra- e octaédricos, estado de oxidação dos cátions metálicos e dimensões das partículas. A Figura 14 mostra os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente para as nanopartículas de ferritas sintetizadas pelo método sol-gel proteico, assim como a distribuição de probabilidade de campo magnético hiperfino (B_{hf}) para as amostras com ordenamento ferrimagnético (CFO e NFO).

Figura 14 – Espectros Mössbauer para as amostras de nanopartículas de ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observando o espectro da amostra CFO (Figura 14), percebe-se a sobreposição de interações referentes ao dubleto (linha verde) e sexteto (linha azul), indicando um caráter superparamagnético devido a contribuição das dimensões das nanopartículas e ferrimagnético motivado pela presença de íons Fe^{3+} de alto spin (os átomos de oxigênio exercem um ambiente de campo fraco) em sítios tetra e octaédricos com deslocamento isomérico de 0,32 e 0,33 mm/s para o sexteto e dubleto, respectivamente. Os baixos valores de desdobramento quadrupolar (Δ) de -0,01 e 0,79 para o sexteto e dubleto (ver Tabela 4), respectivamente, indicam a presença de simetria cúbica em ambos os sítios. Os resultados reportados por Pereira *et al.* (59) para nanopartículas de CoFe_2O_4 foram similares aos obtidos nessa dissertação, cujos espectros Mössbauer indicaram a sobreposição simultânea de interações referentes ao sexteto e dubleto.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para as nanopartículas de ferrita de níquel foram similares à amostra CFO, com deslocamento isomérico (δ) característico para o Fe^{3+} tanto para a fase ferrimagnética (sexteto) quanto para a superparamagnética (dubleto) e baixo desdobramento quadrupolar (Δ) indicando tendência em simetria cúbica. Já a amostra ZFO apresentou distribuições referentes apenas ao dubleto, denotando característica paramagnética, sobretudo devido a tendência dos íons Zn^{2+} ocupar os sítios A (tetraédricos) e ao caráter de alinhamento antiferromagnético dos spins, formando uma estrutura de espinélio normal. Além disso, os deslocamentos isoméricos apresentados pelos dubletos 1 (linha azul) e 2 (linha verde) correspondem aos íons Fe^{3+} de alto spin, e os desdobramentos quadrupolares mais elevados em relação às amostras CFO e NFO decorrem devido ao raio iônico do Zn^{2+} apresentar valor sutilmente superior ao Fe^{3+} , causando distorções na estrutura cristalina do espinélio cúbico.

Tabela 4 – Parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos espectros Mössbauer para as amostras de nanopartículas de ferritas.

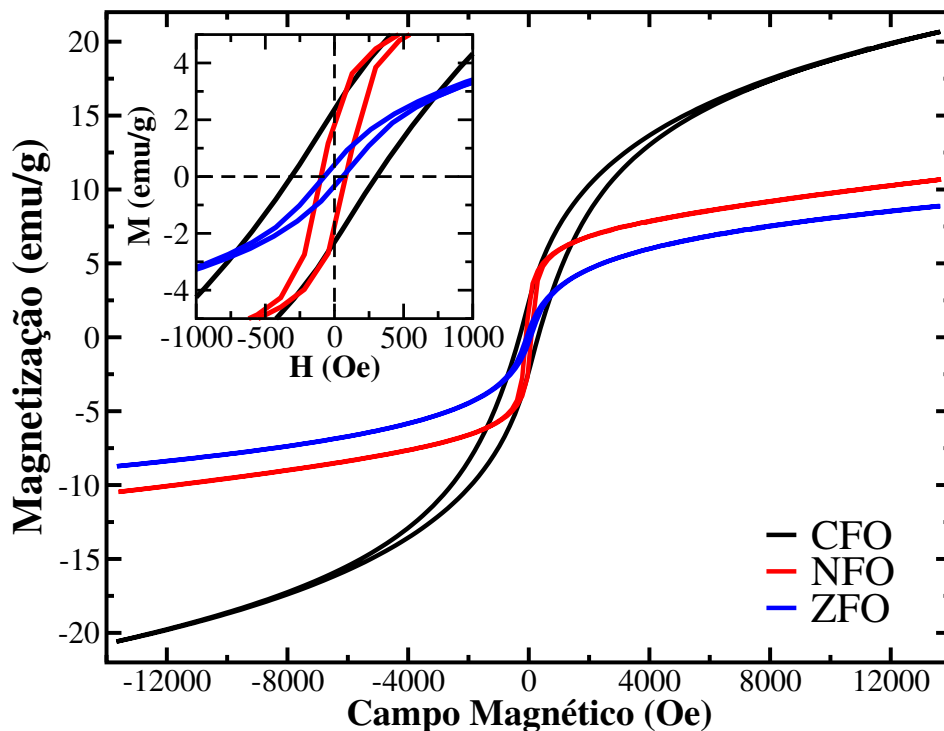
| | sexteto | | | | dubleto | | |
|-----|----------------------------|--------------------|------------------------|-------------|----------------------------|--------------------|-------------|
| | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | B_{hf} (T) | área (%) | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | área (%) |
| CFO | 0,32 | -0,01 | 46,70 | 52,00 | 0,33 | 0,79 | 48,00 |
| NFO | 0,30 | -0,01 | 48,00 | 53,00 | 0,33 | 0,71 | 47,00 |
| | Fe^{+3} dubleto 1 | | | | Fe^{+3} dubleto 2 | | |
| ZFO | 0,33 | 0,45 | ** | 88,00 | 0,33 | 0,95 | 22,00 |

Fonte: Elaborado pela autora.

5.5 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

As curvas de magnetização (Figura 15) para os pós das nanopartículas de ferritas não funcionalizadas apresentaram comportamento ferromagnético mole e valores de magnetização de saturação inferiores aos seus respectivos materiais *bulk*, sobretudo devido ao tamanho médio das partículas estarem muito próximas ao tamanho crítico D_c (20).

Figura 15 – Curvas de magnetização para as amostras de nanopartículas de ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

A amostra CFO apresentou partículas com diâmetros médios de aproximadamente 6,5 nm, enquanto que a ferrita NFO indicou partículas de ~ 12 nm. Ainda assim, apesar das dimensões das nanopartículas de CoFe_2O_4 , os valores de magnetização de saturação M_s , remanente M_r e campo coercivo H_c extraídos a partir da curva de histerese foram superiores aos observados para a amostra NFO (ver Tabela 5), sendo esses aumentos atribuídos ao momento magnético elevado do cátion Co^{2+} (63).

Nas ferritas, o estreitamento na área da curva de histerese é fortemente influenciado pelo momento magnético do átomo divalente (23). Assim, devido o caráter de alinhamento antiparalelo dos spins do cátion Zn^{2+} , os valores da magnetização de saturação, remanente e campo coercivo da ferrita ZFO foram inferiores às amostras CFO e NFO, cujos parâmetros

podem também ser consultados na Tabela 5, indicando que a amostra é paramagnética (ou superparamagnética) a temperatura ambiente, resultado corroborado com o espectro Mössbauer (ver Figura 14).

Tabela 5 – Valores referentes à curva de histerese para as amostras de nanopartículas de ferritas.

| | Diâmetro médio de partícula (nm) | H_c (Oe) | M_r (emu/g) | M_s (emu/g) |
|-----|----------------------------------|------------|---------------|---------------|
| CFO | 6,5 | 308,5 | 2,3 | 20,7 |
| NFO | 12 | 87,3 | 1,7 | 10,6 |
| ZFO | 11 | 69,9 | 0,4 | 8,8 |

Fonte: Elaborado pela autora.

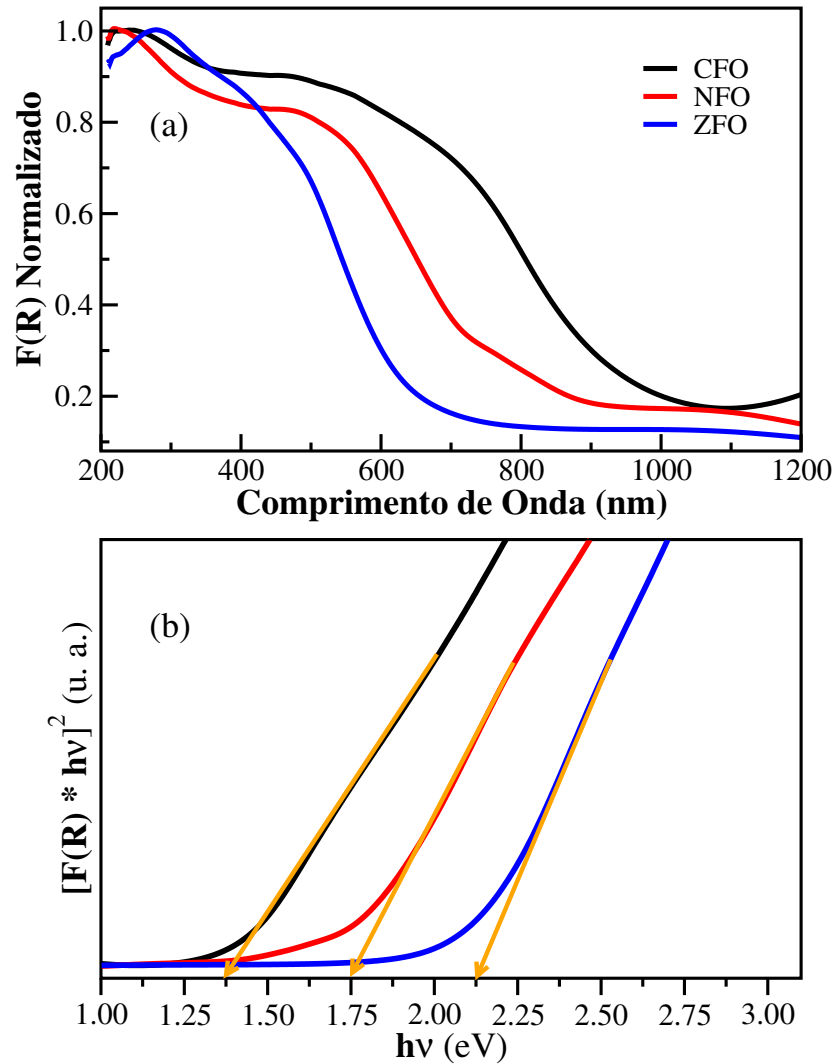
Os resultados de magnetização de saturação, remanente e campo coercivo reportados por Singh *et al.* (63) para amostras de CoFe_2O_4 com diâmetros médios de partículas variando entre 4-5 nm foram de 33,9 emu/g, 9,7 emu/g e 500 Oe, respectivamente, cujos valores mais elevados em relação aos obtidos nessa dissertação podem ter sido motivados pela morfologia das nanoestruturas.

Já os parâmetros obtidos nos trabalhos de Nogueira *et al.* (51) e Mapossa *et al.* (64) para as ferritas NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , respectivamente, foram similares aos obtidos nessa dissertação e condizentes com amostras de comportamento superparamagnético fraco devido aos baixos valores de magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c).

5.6 Espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis)

A partir da Figura 16 (a), observa-se que as ferritas nanoestruturadas absorvem na região visível do espectro eletromagnético, sobretudo devido à transição eletrônica fotoexcitada do nível $2p$ do átomo de oxigênio (atua como banda de valência) para o nível $3d$ do do átomo de ferro (atua como banda de condução). Observa-se também uma tendência de deslocamento para a região do ultravioleta (deslocamento hipsocrômico) conforme o preenchimento dos orbitais d dos átomos divalentes, dado que os cátions Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} apresentam os orbitais d^{10} , d^8 e d^7 , respectivamente (58). O valor do gap óptico obtido através do método de Tauc para as nanopartículas de ferritas não funcionalizadas (e na forma de pó) foi de 1,37, 1,75 e 2,12 eV para as amostras CFO, NFO e ZFO, respectivamente, cujos resultados são condizentes para materiais semicondutores.

Figura 16 – Espectros de UV-Vis para as amostras de nanopartículas de ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

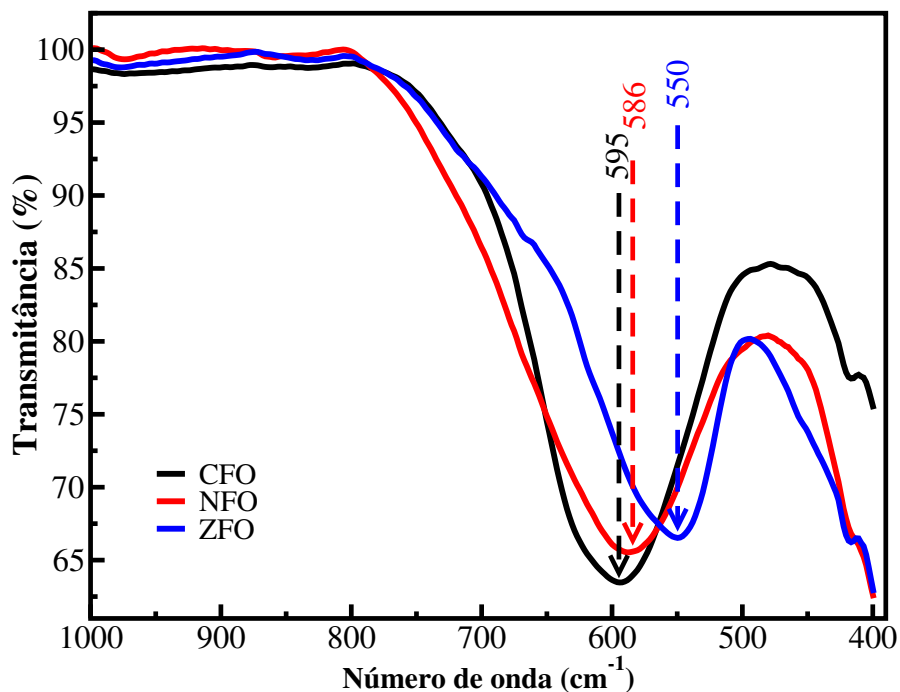
A amostra CFO apresentou uma ampla faixa de absorção na região visível (estendendo ao infravermelho próximo) e menor valor de diâmetro médio de partícula (ver Tabela 5), tal que o *gap* óptico (E_g) de 1,37 eV também pode ser atribuído ao efeito de confinamento quântico provocado pelas dimensões das partículas. Conforme as amostras NFO e ZFO apresentaram deslocamentos para a região do ultravioleta (região mais energética), a energia da banda proibida para esses materiais aumentou consideravelmente.

Nos trabalhos reportados por Singh *et al.* (65), Tsvetkov *et al.* (66) e Jiang *et al.* (67), por exemplo, as nanopartículas de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 apresentaram *gap* óptico de 1,45, 2,20 e 1,90 eV, respectivamente, além de absorção na região visível do espectro eletromagnético, resultados próximos aos obtidos nesse documento de dissertação.

5.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR para os pós das nanopartículas de ferrita não funcionalizadas estão indicados na Figura 17, sendo possível constatar as vibrações intrínsecas das ligações M-O nos sítios tetraédricos (A) em 595, 586 e 550 cm^{-1} para as amostras CFO, NFO e ZFO, respectivamente, e também em torno de 418-415 cm^{-1} para as vibrações M-O nos sítios octaédricos (B), cujos valores apresentados estão similares a alguns trabalhos reportados pela literatura (68, 51, 69).

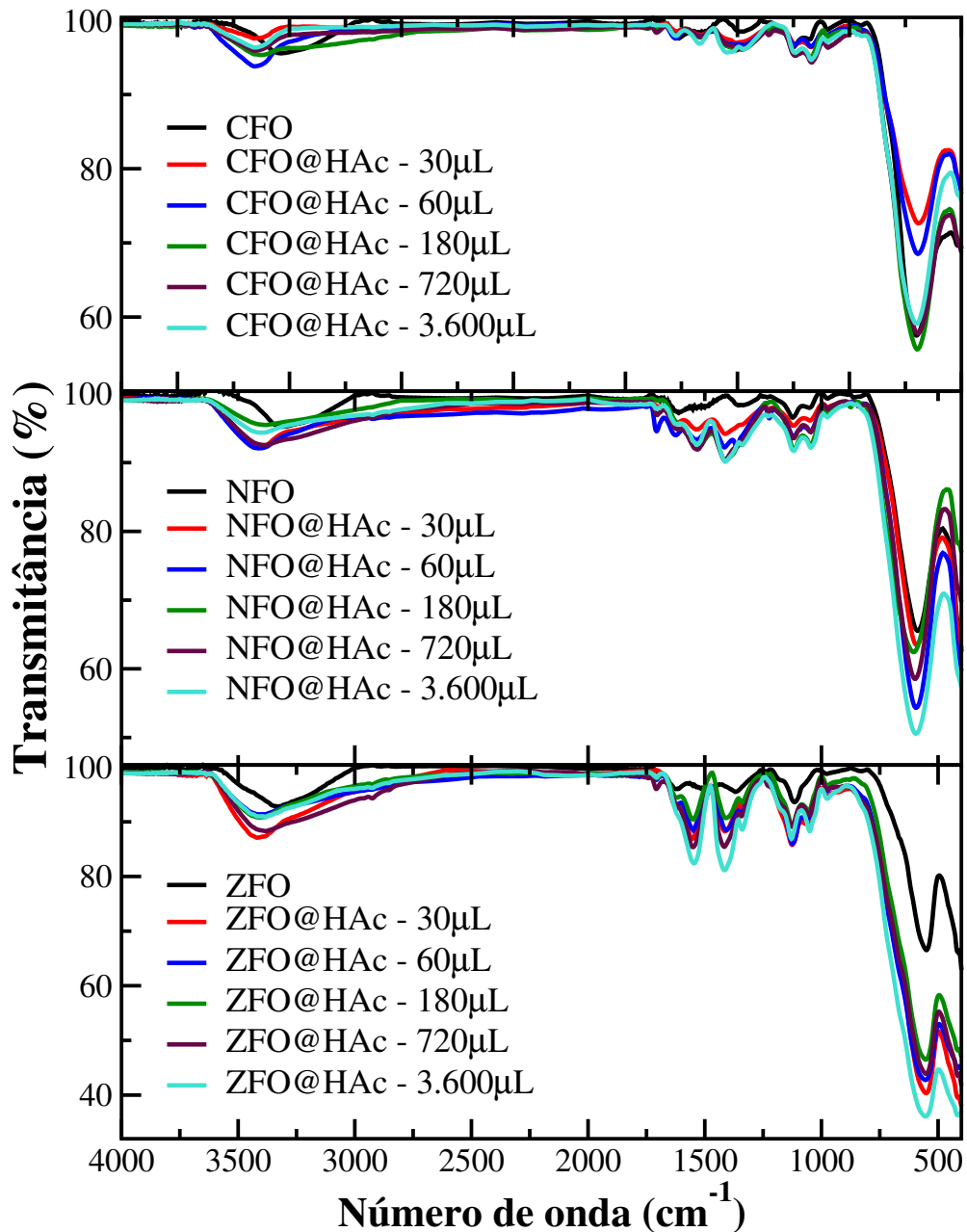
Figura 17 – Espectros FTIR para as amostras de nanopartículas de ferritas não funcionalizadas.



Os espectros FTIR para os pós das nanopartículas CFO, NFO e ZFO funcionalizadas com ácido etanoico estão indicados na Figura 18. A banda apresentada em torno de 3.400 cm^{-1} é devido a vibração de estiramento da ligação O-H de moléculas de água adsorvidas à superfície das nanopartículas (70), enquanto que as vibrações entre 1.650-1.550 cm^{-1} e 1.400 cm^{-1} indicam alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, do íon carboxilato (71) proveniente do agente modificante (ácido etanoico). Já as duas bandas em 1.420-1.330 cm^{-1} referem-se as vibrações de flexão no plano da ligação O-H e dobramento das ligações C-H, enquanto que a região de 1.120-1.050 cm^{-1} indicam as vibrações de estiramento da ligação C-O proveniente do álcool utilizado no processo de funcionalização.

Apesar da técnica FTIR não se tratar de um método de análise puramente quantitativa, é possível sugerir que as ferritas modificadas tiveram um aumento de absorção nas regiões de ~ 1.400 e 1.050 cm^{-1} conforme funcionalizadas com ácido etanoico, apresentando também vibrações provenientes do álcool etílico usado na primeira etapa de funcionalização.

Figura 18 – Espectros FTIR para as amostras de nanopartículas de ferritas funcionalizadas com ácido etanoico.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.8 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

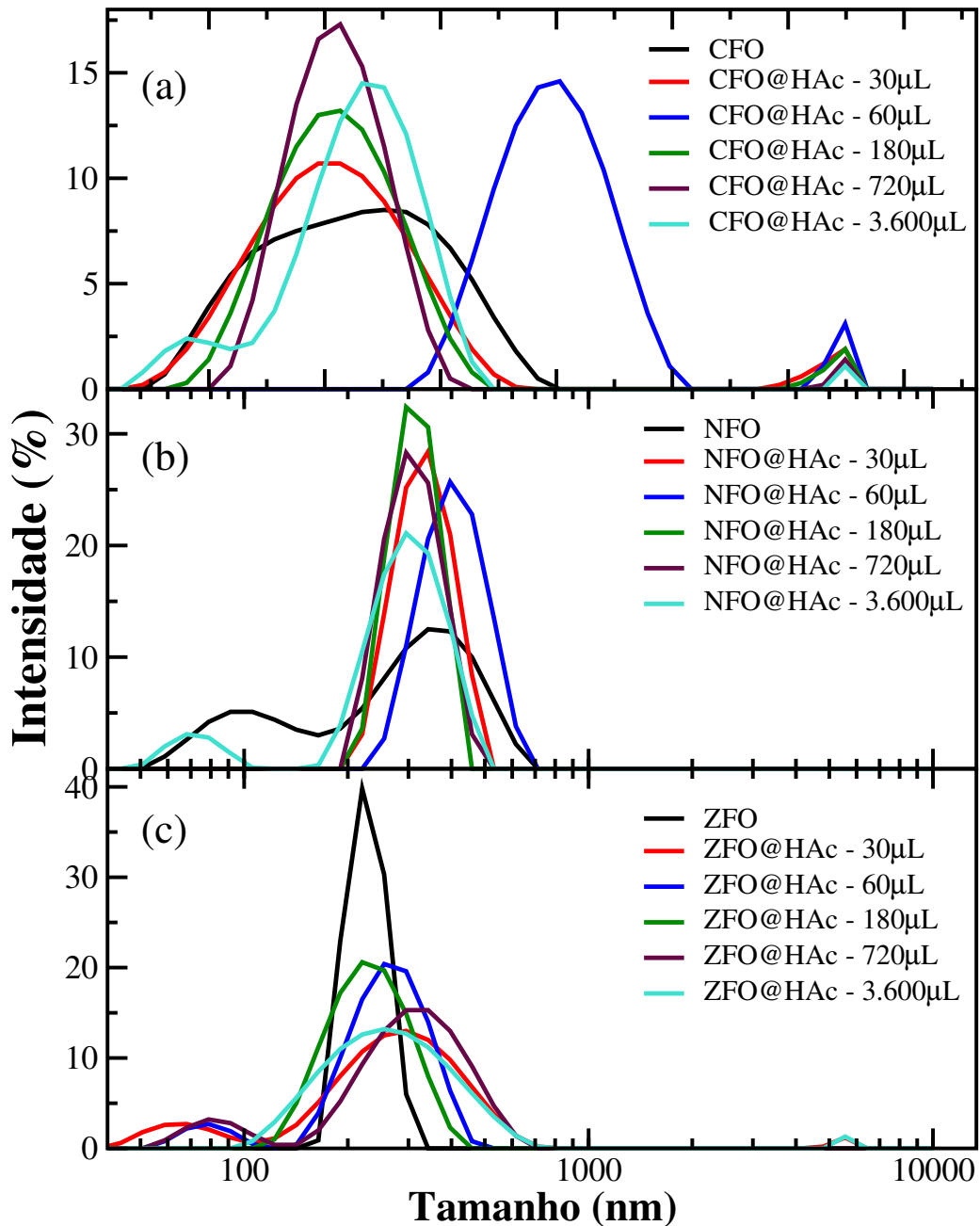
O DLS para as amostras de CFO em o-DCB pode ser visualizado na Figura 19 (a). A suspensão de nanopartículas de CoFe_2O_4 não modificadas, isto é, sem ácido etanoico adsorvido à superfície, é caracterizada por uma larga distribuição de tamanho solvodinâmico (D_M), baixa intensidade de espalhamento e índice de polidispersão de 0,402, características as quais conferem à amostra uma tendência de aglomeração (e sedimentação) das nanopartículas em função do tempo. Conforme funcionalizada, sobretudo com os volumes de 30, 180 e 720 μL de agente modificante (ácido etanoico), percebe-se uma redução no diâmetro de solvatação e índice de polidispersão (IPD), cujos valores podem ser consultados na Tabela 6, assim como aumento das intensidades de espalhamento, motivado pela influência do método de funcionalização na obtenção de nanopartículas menos aglomeradas haja vista o impedimento estérico causado pelo ácido etanoico. Observa-se também que o volume de 60 μL apresentou um comportamento anômalo às demais amostras, apresentando tamanho solvodinâmico (D_M) bastante elevado (ver Tabela 6), denotando que as nanopartículas funcionalizadas com essa quantidade de agente modificante tenderam à aglomeração. Já a amostra funcionalizada com 3.600 μL de ácido etanoico apresentou distribuição bimodal, indicando espécies com tamanhos de solvatação variados em difusão no solvente o-DCB. Assim, constata-se que as respectivas modificações (60 e 3.600 μL) não se adequaram à ferrita de cobalto.

O DLS para as suspensões de NFO em o-DCB pode ser visualizado na Figura 19 (b), cujo comportamento para as nanopartículas de NiFe_2O_4 não modificadas com ácido etanoico é caracterizado por uma distribuição bimodal de baixa intensidade de espalhamento. Conforme funcionalizada, sobretudo com os volumes de 30, 60, 180 e 720 μL de modificante (ácido etanoico), as distribuições de tamanhos solvodinâmicos das suspensões são reduzidas e tendem ao comportamento unimodal, indicando espécies menos aglomeradas e com tamanhos de camadas de solvatação similares. A modificação com 3.600 μL de ácido etanoico não se demonstrou satisfatória a amostra NFO, devido à tendência de distribuição bimodal e diminuição da intensidade de espalhamento em relação as demais modificações, indicando aglomerados (partículas menos dispersas) de tamanhos variados no solvente.

A partir da Figura 19 (c) e dos valores indicados na Tabela 6, sugere-se que a adsorção de ácido etanoico pode conferir estabilidade coloidal às nanopartículas de ZnFe_2O_4 haja vista a redução do tamanho solvodinâmico médio (D_M) e índice de polidispersão (IPD) em relação a espécie não modificada. Entretanto, contraposto aos resultados apresentados pelas

amostras CFO e NFO, a funcionalização das ferritas de zinco proporcionou uma variação nos tamanhos solvodinâmicos (comportamento bimodal) e redução nas intensidades de espalhamento em relação a amostra não funcionalizada, indicando que as suspensões são compostas por espécies com tamanhos de camadas de solvatação variados. Assim, percebe-se que o método de modificação não contribui com a melhoria na dispersividade das nanopartículas ZFO no solvente o-DCB.

Figura 19 – Diâmetros solvodinâmicos para as amostras (a) CFO, (b) NFO e (c) ZFO.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de tamanhos solvodinâmicos médios obtidos para as nanopartículas de ferritas (CFO, NFO e ZFO) não funcionalizadas, isto é, sem ácido etanoico adsorvido à superfície, foram superiores aos calculados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), haja vista a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) considerar os tamanhos das partículas (e/ou aglomerados), as camadas de funcionalizante (ácido etanoico) e a solvatação proporcionada pelo solvente o-DCB. Não obstante, os valores de D_M superiores aos reportados por alguns trabalhos da literatura (72, 73, 74) é justificado em função do tipo de solvente utilizado. Além disso, a escolha do ácido etanoico como agente funcionalizante deu-se mediante a simplicidade da molécula quando comparada às demais utilizadas na literatura, possibilidade de modificação da superfície de nanopartículas de ferritas via carboxila e também por proporcionar estabilidade coloidal das nanoestruturas em solventes com baixa constante dielétrica.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) para as amostras de nanopartículas de ferritas.

| | D_M (nm) | IPD | Pico 1 (nm) | I (%) | Pico 2 (nm) | I (%) |
|-------------------------|------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| CFO | 263,3 | 0,402 | 293,3 | 100,0 | - | - |
| CFO@HAc - 30 μ L | 117,8 | 0,305 | 198,5 | 96,1 | 5.017,0 | 3,9 |
| CFO@HAc - 60 μ L | 909,2 | 0,317 | 827,0 | 95,8 | 5.353,0 | 4,2 |
| CFO@HAc - 180 μ L | 190,0 | 0,293 | 197,4 | 96,9 | 5.212,0 | 3,1 |
| CFO@HAc - 720 μ L | 203,7 | 0,303 | 193,2 | 98,4 | 5.460,0 | 1,6 |
| CFO@HAc - 3.600 μ L | 229,9 | 0,405 | 233,7 | 90,0 | 72,09 | 8,9 |
| NFO | 386,9 | 0,486 | 350,9 | 71,8 | 106,7 | 28,2 |
| NFO@HAc - 30 μ L | 481,5 | 0,436 | 335,5 | 100,0 | - | - |
| NFO@HAc - 60 μ L | 580,6 | 0,510 | 410,8 | 100,0 | - | - |
| NFO@HAc - 180 μ L | 660,7 | 0,598 | 313,8 | 100,0 | - | - |
| NFO@HAc - 720 μ L | 480,6 | 0,478 | 312,5 | 100,0 | - | - |
| NFO@HAc - 3.600 μ L | 408,9 | 0,409 | 306,9 | 90,1 | 72,05 | 9,9 |
| ZFO | 697,2 | 0,698 | 227,9 | 100,0 | - | - |
| ZFO@HAc - 30 μ L | 244,4 | 0,412 | 301,9 | 87,1 | 68,4 | 12,9 |
| ZFO@HAc - 60 μ L | 357,9 | 0,425 | 270,9 | 91,9 | 78,64 | 8,1 |
| ZFO@HAc - 180 μ L | 293,1 | 0,360 | 235,7 | 100,0 | - | - |
| ZFO@HAc - 720 μ L | 301,8 | 0,387 | 328,8 | 88,6 | 85,26 | 11,4 |
| ZFO@HAc - 3.600 μ L | 294,3 | 0,370 | 280,1 | 98,7 | 5.560,0 | 1,3 |

Fonte: Elaborado pela autora.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados na dissertação, conclui-se que o método sol-gel proteico foi executado de forma adequada na síntese das ferritas nanoestruturadas, as quais apresentaram diâmetros médios de partículas de 6,5, 11 e 12 nm para as amostras CFO, NFO e ZFO, respectivamente. Além disso, indicaram apenas a fase cristalográfica referente à estrutura de espinélio cúbico com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e comportamento ferrimagnético para as amostras CFO e NFO, enquanto que a ferrita ZFO demonstrou-se paramagnética. Os pós das amostras CFO, NFO e ZFO modificadas apresentaram os modos vibracionais referentes ao funcionalizante (ácido etanoico) e as dispersões coloidais das nanopartículas funcionalizadas e dispersas em ortodichlorobenzene mostraram redução no diâmetro solvodinâmico (D_M) e índice de polidispersão (IPD) para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 modificadas com 30, 180 e 720 μL de ácido etanoico, enquanto que a metodologia de funcionalização proposta não se adequou a ferrita ZFO.

7 TRABALHOS FUTUROS

Devido a finalidade do presente documento de dissertação envolver a aplicação das nanopartículas funcionalizadas em filmes finos de P3HT:PCBM, propõe-se os tópicos abaixo citados como sugestões de trabalhos futuros.

- Medir o potencial zeta (ζ) de todas as amostras de nanopartículas de ferritas obtidas pelo método sol-gel proteico e funcionalizadas com ácido etanoico, a fim de conhecer o comportamento das cargas na superfície desses materiais;
- Avaliar outros meios de funcionalização de nanopartículas de ferritas, como por exemplo, utilizando água como meio dispersivo e ácido oleico, cítrico e/ou benzoico como agente modificante, a fim de se obter dispersões estáveis e com diâmetros solvodinâmicos menores aos obtidos com ácido etanoico.

REFERÊNCIAS

- 1 BERGER, R.; DOMANSKI, A. L.; WEBER, S. A. L. Electrical characterization of organic solar cell materials based on scanning force microscopy. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 8, p. 1907–1915, 2013.
- 2 LIMA, A. A.; MENEZES, N. P.; SANTOS, S.; AMORIM, B.; THOMAZI, F.; ZANELLA, F.; HEILMANN, A.; BURKARTER, E.; DARTORA, C. A. Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 42, p. 1–9, 2020.
- 3 GURNEY, R. S.; LIDZEY, D. G.; WANG, T. A review of non-fullerene polymer solar cells: from device physics to morphology control. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 82, n. 3, p. 1–37, 2019.
- 4 CAMPBELL, I.; HAGLER, T.; SMITH, D.; FERRARIS, J. Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 11, p. 1900–1903, 1996.
- 5 BREDAS, J. L. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. **AIP Conference Proceedings**, v. 1519, n. 11, p. 55–58, 2013.
- 6 SANTOS, L. J.; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P. Fulereño [C₆₀]: química e aplicações. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.
- 7 MIKHENKO, O. V.; BLOM, P. W.; NGUYEN, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 7, p. 1867–1888, 2015.
- 8 HONDA, S.; NOGAMI, T.; OHKITA, H.; BENTEN, H.; ITO, S. Improvement of the light-harvesting efficiency in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells by interfacial dye modification. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 1, n. 4, p. 804–810, 2009.
- 9 GONG, X.; JIANG, Y.; ZHANG, C.; YANG, L.; LI, M.; MA, H. Investigation of the magnetic nickel nanoparticle on performance improvement of P3HT:PCBM solar cell. **Applied Physics A**, Springer, v. 122, n. 4, p. 1–7, 2016.
- 10 ZHANG, W.; XU, Y.; WANG, H.; XU, C.; YANG, S. Fe₃O₄ nanoparticles induced magnetic field effect on efficiency enhancement of P3HT:PCBM bulk heterojunction polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 95, n. 10, p. 2880–2885, 2011.
- 11 KOVALENKO, A.; YADAV, R. S.; POSPISIL, J.; ZMESKAL, O.; KARASHANOVA, D.; HEINRICHOVÁ, P.; VALA, M.; HAVLICA, J.; WEITER, M. Towards improved efficiency of bulk-heterojunction solar cells using various spinel ferrite magnetic nanoparticles. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 39, p. 118–126, 2016.
- 12 WANG, K.; YI, C.; LIU, C.; HU, X.; CHUANG, S.; GONG, X. Effects of magnetic nanoparticles and external magnetostatic field on the bulk heterojunction polymer solar cells. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 1–9, 2015.

- 13 ANSARI, S. A. M. K.; FICIARÀ, E.; RUFFINATTI, F. A.; STURA, I.; ARGENZIANO, M.; ABOLLINO, O.; CAVALLI, R.; GUIOT, C.; D'AGATA, F. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 3, p. 1–24, 2019.
- 14 NAPPINI, S.; MAGNANO, E.; BONDINO, F.; PIS, I.; BARLA, A.; FANTECHI, E.; PINEIDER, F.; SANGREGORIO, C.; VACCARI, L.; VENTURELLI, L. *et al.* Surface charge and coating of CoFe_2O_4 nanoparticles: evidence of preserved magnetic and electronic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 45, p. 25529–25541, 2015.
- 15 LISJAK, D.; MERTELJ, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 95, p. 286–328, 2018.
- 16 HEDAYATNASAB, Z.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. **Materials & Design**, Elsevier, v. 123, p. 174–196, 2017.
- 17 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. United States: John Wiley & Sons, 2011.
- 18 SANTOS, C. M. B. **Efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais de nanopartículas de CoFe_2O_4** . 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- 19 TSUKIMURA, K.; SASAKI, S.; KIMIZUKA, N. Cation distributions in nickel ferrites. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 36, n. 6, p. 3609–3612, 1997.
- 20 BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford, England, UK: OUP Oxford, 2003.
- 21 VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2005.
- 22 MCCURRIE, R. **Ferromagnetic Materials: Structure and Properties**. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1994.
- 23 ARELARO, A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas**. 2008. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 24 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 3. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2016.
- 25 REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 3. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- 26 O'HANDLEY, R. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. 1st. ed. New Jersey (United States): Wiley-Blackwell, 1999.
- 27 CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. 108 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) — Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

- 28 QUEIROZ, D. F. **Nanopartículas magnéticas de ferritas recobertas com sílica e funcionalizadas com vinil silano**. 2017. 125 p. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- 29 FAVELA-CAMACHO, S. E.; SAMANIEGO-BENÍTEZ, E. J.; GODÍNEZ-GARCÍA, A.; AVILÉS-ARELLANO, L. M.; PÉREZ-ROBLES, J. F. How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 574, p. 29–35, 2019.
- 30 ALVES JÚNIOR, E. S. **Incorporação de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) em resina epoxídica para a obtenção de nanocompósitos**. 2016. 177 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- 31 KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 243–248, 2007.
- 32 GYERGYEK, S.; MAKOVEC, D.; DROFENIK, M. Colloidal stability of oleic-and ricinoleic-acid-coated magnetic nanoparticles in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 354, n. 2, p. 498–505, 2011.
- 33 BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics**. 1st. ed. Mineola, New York: Courier Corporation, 2000.
- 34 HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer, v. 10, n. 1, p. 89–96, 2008.
- 35 DERJAGUIN, B. V.; CHURAEV, N. V.; MULLER, V. M. **Surface Forces**. 1st. ed. New York City: Springer, 1987.
- 36 ALLEN, T. G.; BULLOCK, J.; YANG, X.; JAVEY, A.; WOLF, S. D. Passivating contacts for crystalline silicon solar cells. **Nature Energy**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 914–928, 2019.
- 37 DUDLEY, B. BP statistical review of world energy. **BP Statistical Review**, v. 6, p. 1–3, 2018.
- 38 REDDY, S. S.; GUNASEKAR, K.; HEO, J. H.; IM, S. H.; KIM, C. S.; KIM, D.-H.; MOON, J. H.; LEE, J. Y.; SONG, M.; JIN, S.-H. Highly efficient organic hole transporting materials for perovskite and organic solar cells with long-term stability. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 4, p. 686–693, 2016.
- 39 TSAI, H.; NIE, W.; BLANCON, J.-C.; STOUMPOS, C. C.; ASADPOUR, R.; HARUTYUNYAN, B.; NEUKIRCH, A. J.; VERDUZCO, R.; CROCHET, J. J.; TRETIAK, S. *et al.* High-efficiency two-dimensional ruddlesden–popper perovskite solar cells. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 536, n. 7616, p. 312–316, 2016.
- 40 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley New York, 1996.

- 41 LIANG, E.; CHIN, C.; ASRI, M.; TERIDI, M.; HOONG, C. A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT:PCBM organic thin film solar cells. **Organic Electronics Journal**, v. 36, p. 12–28, 2016.
- 42 HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2354–2371, 2010.
- 43 MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, Wiley Online Library, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.
- 44 SCHWARTZ, B. J.; NGUYEN, T.-Q.; WU, J.; TOLBERT, S. H. Interchain and intrachain exciton transport in conjugated polymers: ultrafast studies of energy migration in aligned meh-ppv/mesoporous silica composites. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 116, n. 1-3, p. 35–40, 2001.
- 45 LUO, Y.; AZIZ, H.; XU, G.; POPOVIC, Z. D. Effect of exciton diffusion on electroluminescence of organic light-emitting devices. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 1128–1131, 2008.
- 46 SILVA, M. A. T.; OLIVEIRA, F. A. C.; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; LOURENÇO, S. A.; CURY, L. A.; GUIMARÃES, P. S. S. Optical properties of thin films of MEH-PPV produced by the spin-coating technique at different rotational speeds. **Semina: Exact and Technological Sciences**, v. 29, n. 1, p. 15–38, 2008.
- 47 HAGLER, T.; PAKBAZ, K.; VOSS, K.; HEEGER, A. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. **Physical Review B**, APS, v. 44, n. 16, p. 8652–8666, 1991.
- 48 KARABUNARLIEV, S.; BAUMGARTEN, M.; BITTNER, E. R.; MÜLLEN, K. Rigorous Franck–Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 113, n. 24, p. 11372–11381, 2000.
- 49 SIMAS, E. R. **Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centros de transferência de carga e migração de energia**. 2010. 107 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 50 MACÊDO, M.; SASAKI, J. Processo de fabricação de pós nanoparticulados. **Patente: Privilégio de Inovação n. PI**, p. 0203876–5, 2002.
- 51 NOGUEIRA, N.; UTUNI, V.; SILVA, Y.; KIYOHARA, P.; VASCONCELOS, I.; MIRANDA, M.; SASAKI, J. X-ray diffraction and Mössbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (NiFe_2O_4) obtained by the proteic sol–gel method. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 163, p. 402–406, 2015.
- 52 ALIBE, I.; MATORI, K.; SAION, E.; ALIBE, A.; ZAID, M.; ENGKU, E. A facile synthesis of amorphous silica nanoparticles by simple thermal treatment route. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 11, p. 1155–1164, 2016.
- 53 LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO_2 : a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

- 54 DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, 1970.
- 55 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi (B)**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- 56 CHEN, D.-H.; HE, X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 36, n. 7-8, p. 1369–1377, 2001.
- 57 YADAV, R. S.; KUŘITKA, I.; VILCAKOVA, J.; HAVLICA, J.; MASILKO, J.; KALINA, L.; TKACZ, J.; ŠVEC, J.; ENEV, V.; HAJDÚCHOVÁ, M. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 8, n. 4, p. 1–14, 2017.
- 58 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- 59 PEREIRA, M. S.; LIMA, F. A. S.; ALMEIDA, R. Q.; MARTINS, J. L. S.; BAGNIS, D.; BARROS, E. B.; SOMBRA, A. S. B.; VASCONCELOS, I. F. Flexible, large-area organic solar cells with improved performance through incorporation of CoFe_2O_4 nanoparticles in the active layer. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 22, n. 6, p. 1–10, 2019.
- 60 RENUKA, L.; ANANTHARAJU, K.; SHARMA, S.; VIDYA, Y.; NAGASWARUPA, H.; PRASHANTHA, S.; NAGABHUSHANA, H. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticle by combustion and sol-gel methods and their structural, photoluminescence and photocatalytic performance. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 5, n. 10, p. 20819–20826, 2018.
- 61 CHANDRAMOHAN, P.; SRINIVASAN, M.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S. Cation distribution and particle size effect on raman spectrum of CoFe_2O_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 184, n. 1, p. 89–96, 2011.
- 62 SHETTY, K.; RENUKA, L.; NAGASWARUPA, H.; NAGABHUSHANA, H.; ANANTHARAJU, K.; RANGAPPA, D.; PRASHANTHA, S.; ASHWINI, K. A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : morphology, impedance and photocatalytic studies. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier, v. 4, n. 11, p. 11806–11815, 2017.
- 63 SINGH, C.; BANSAL, S.; KUMAR, V.; TIKOO, K.; SINGHAL, S. Encrustation of cobalt doped copper ferrite nanoparticles on solid scaffold CNTs and their comparison with corresponding ferrite nanoparticles: a study of structural, optical, magnetic and photocatalytic properties. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 49, p. 39052–39061, 2015.
- 64 MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; KIMINAMI, A.; SILVA, M. R.; COSTA, A. Síntese do ferrospinel ZnFe_2O_4 e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 3, p. 137–143, 2015.
- 65 SINGH, C.; GOYAL, A.; SINGHAL, S. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 14, p. 7959–7970, 2014.

- 66 TSVETKOV, M.; ZAHARIEVA, J.; MILANOVA, M. Ferrites, modified with silver nanoparticles, for photocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 332, p. 1–7, 2019.
- 67 JIANG, R.; ZHU, H.; FU, Y.; JIANG, S.; ZONG, E.; YAO, J. Photocatalytic decolorization of congo red wastewater by magnetic ZnFe₂O₄/graphene nanosheets composite under simulated solar light irradiation. **Ozone: Science & Engineering**, Taylor & Francis, v. 42, p. 1–9, 2019.
- 68 GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel co-ferrite prepared by polymeric precursor method. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 486, n. 1-2, p. 660–665, 2009.
- 69 DEEPTY, M.; SRINIVAS, C.; KUMAR, E. R.; MOHAN, N. K.; PRAJAPAT, C.; RAO, T. C.; MEENA, S. S.; VERMA, A. K.; SASTRY, D. XRD, EDX, FTIR and ESR spectroscopic studies of co-precipitated Mn-substituted Zn-ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, n. 6, p. 8037–8044, 2019.
- 70 ZHAO, H.; LIU, R.; ZHANG, Q.; WANG, Q. Effect of surfactant amount on the morphology and magnetic properties of monodisperse ZnFe₂O₄ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 75, p. 172–177, 2016.
- 71 SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8th. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2005.
- 72 BALDI, G.; BONACCHI, D.; INNOCENTI, C.; LORENZI, G.; SANGREGORIO, C. Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 311, n. 1, p. 10–16, 2007.
- 73 MILANOVIĆ, M.; STIJEPOVIĆ, I.; PAVLOVIĆ, V.; SRDIĆ, V. V. Functionalization of zinc ferrite nanoparticles: Influence of modification procedure on colloidal stability. **Processing and Application of Ceramics**, v. 10, n. 4, p. 287–293, 2016.
- 74 BELLUSCI, M.; ALIOTTA, C.; FIORANI, D.; BARBERA, A. L.; PADELLA, F.; PEDDIS, D.; PILLONI, M.; SECCI, D. Manganese iron oxide superparamagnetic powder by mechanochemical processing. Nanoparticles functionalization and dispersion in a nanofluid. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer, v. 14, n. 6, p. 1–11, 2012.