

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB PLANALTINA

**SINTESE DE NANOPARTICULAS DE FERRITA DE COBALTO EM
SOLUÇÃO DE LAPONITA**

DANIELLE ALEXANDRINO DE ANDRADE

BRASÍLIA, 2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB PLANALTINA

Dissertação de Mestrado

**SINTESE DE NANOPARTICULAS DE FERRITA DE COBALTO EM
SOLUÇÃO DE LAPONITA**

DANIELLE ALEXANDRINO DE ANDRADE

Orientadora: Renata Aquino

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

BRASÍLIA, 2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 1011207.

A553s Andrade, Danielle Alexandrino de.
Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de laponita / Danielle Alexandrino de Andrade.-- 2013.
54 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Faculdade de Planaltina, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia.

Orientação: Renata Aquino da Silva de Souza.

1. Fluidos magnéticos. 2. Materiais magnéticos. 3. Cobalto. 4. Materiais nanoestruturados. I. Souza, Renata Aquino da Silva de. II. Título.

CDU 541.67

DANIELLE ALEXANDRINO DE ANDRADE

**SINTESE DE NANOPARTICULAS DE FERRITA DE COBALTO EM
SOLUÇÃO DE LAPONITA**

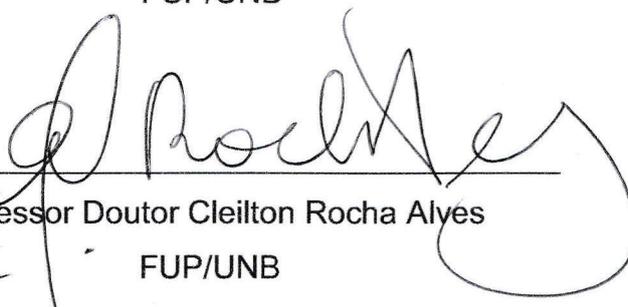
Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

Aprovado em 31 de julho de 2013

BANCA EXAMINADORA



Professor Doutora Renata Aquino da Silva de Souza – Presidente da Banca
FUP/UNB



Professor Doutor Cleilton Rocha Alves
FUP/UNB



Professor Doutor Leonardo Luiz e Castro
IF/UNB

A meu filho, José Víctor, força e
inspiração para todo obstáculo até aqui.

Agradecimentos

- Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por todas as bênçãos recebidas até aqui, assim como essa grande conquista;
- Ao meu filho amado, José Vítor, por nortear a minha vida desde o dia que passou a ser toda a razão dela;
- Aos meus pais, pelo dom da vida, pelos ensinamentos, pela paciência, doação total, em especial a minha mãe, Francisca, exemplo de garra, determinação, fé e perseverança (esse título é bem mais seu);
- A minha família, em especial aos meus irmãos, Oliver e Bia, meus sobrinhos Maria e João. Meus avós amados, *in memoriam*, Ana e João, pela certeza de que estão comemorando comigo, minha tia Elane, tão amada, e todos os demais, pela impossibilidade de citá-los aqui;
- Ao meu amigo-irmão Rodolpho, responsável pela minha vinda e ingresso a UnB, bem como de todo processo até a chegada da conclusão deste mestrado, sem o qual eu não teria terminado, muito merecedor do título de meu coorientador. Querido, “se eu morrer antes de você, não vou estranhar o céu, ser sua amiga já é um pedaço dele”.
- A minha orientadora, Renata Aquino, por ter sido bem mais que uma orientadora, por ter entendido minhas limitações, me ajudado das mais variadas maneiras, contribuindo assim em meu crescimento, pessoal e científico;
- A meu tio João Luiz Lopes de Sousa, por todo apoio nessa grande trajetória, imprescindível por sinal, bem como ao amigo, João Emílio Lemos Pinheiro;
- Aos meus colegas de curso, pelo convívio, histórias vividas. De um modo especial aqueles que se tornaram essenciais ao meu dia-a-dia e que sem as quais o fardo teria sido bem mais pesado, minha comadre Ana Gabriela, a irmã que o mestrado me deu e minha amada afilhada Ana Isabel, compadre Márcio, Katiúscia, meu xuh Fábio, Carlos, vocês se tornaram minha família;
- As pessoas maravilhosas que a vida colocou no meu caminho aqui em Brasília, dona Ana, Vanuza, Érika, Tereza e tantas outras, difícil até de elencar;
- A alguém muito especial, que teve o dom de tornar meus dias um pouco mais doces enquanto me foi permitido estar ao seu lado, e que mesmo depois que a

vida o levou continuou cuidando de mim, pois a sua família me “adotou”, passando a ser também parte da minha família, Eduardo Comby, *in memoriam*;

- Aos colegas de laboratório, pela ajuda, paciência em dividir seus conhecimentos comigo, Priscila Copolla, Vanessa, Argleydson em especial Cynara, cuja ajuda foi de fundamental importância;
- Aos funcionários da secretaria da Pós-graduação: Aristides e Jorivê;
- Agradecer às vezes parece ser fácil, mas nem sempre é, às vezes são tantas as pessoas que fazem parte dos caminhos de nossas vidas, que por uma pequena palavra ou gesto acabaram por contribuir tanto e que por isso posso ter cometido o erro de não citar aqui nominalmente, obrigada a todos;
- Pelo apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES que possibilitou a realização desta pesquisa.

Figuras

Figura 1: Representação de um ferrofluido.....	13
Figura 2: Esquema de métodos de síntese em função das escalas de tamanho.....	16
Figura 3: Separação magnética de bactérias por nanopartículas magnética retirado da referência 34	19
Figura 4: Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.....	20
Figura 5: Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.....	22
Figura 6: Estrutura cristalina do tipo Espinélio	24
Figura 7: Representação da distribuição eletrônica dos íons metálicos nos orbitais d e número de magnétons de Bohr associado	26
Figura 8: Representação da parede de Néel e Bloch.....	27
Figura 9: A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.....	30
Figura 10: Diagrama de fase retirado da referência 56.....	31
Figura 11: Imagem típica obtida em microscopia ótica.....	38
Figura 12: Espectro de Energia dispersiva de fluorescência de raios-X, destacando a região de energia referente aos elementos de interesse para este trabalho.....	42
Figura 13: Clichê de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
Figura 14: Histograma da variação do diâmetro das partículas.....	44
Figura 15: Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de Co.....	46
Figura 16: Ciclo de Histerese a 300 K para a amostra LPCo de Ferrita de Cobalto.....	48
Figura 17: Insert do ciclo de histerese obtido a temperatura de 300 K.....	49

Tabelas

Tabela 1: Cálculo para uma ferrita de cobalto mista, * magnetização de saturação experimental valores extraído da referência	26
Tabela 2: Potenciais de redução dos elementos.	40
Tabela 3: Porcentagens obtidas a partir das medidas de EDX.....	42
Tabela 4: Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na Figura 15 com uma distribuição log-normal, e a comparação com os resultados de difração de raios-X.....	44
Tabela 5: Parâmetros extraídos do ciclo de histerese a 300K.....	48

Sumário

Resumo.....	11
Abstract	12
1.Introdução.....	13
1.1. Histórico	15
1.2. Aplicações Tecnológicas e biomédicas.....	16
1.3. As Nanopartículas no Campo Gravitacional.....	20
1.4. Os fluidos magnéticos a base de nanopartículas de Ferrita de Cobalto	21
1.4.1. Elaboração de Nanocolóides	21
1.5. Nanoplaquetas de Laponita	29
1.5.1. Estrutura Cristalina da Laponita.....	29
1.5.2. Dispersão coloidal de nanoplaquetas de Laponita	30
1.6. Métodos usuais de síntese de nanopartículas de ferrita.....	33
1.6.1. Método Sol-Gel	33
1.6.2. Síntese de Estado Sólido.....	34
1.6.3. Síntese de Coprecipitação.....	34
2. Síntese de nanopartículas de ferrita de Cobalto em solução de laponita	36
2.1. Preparo da solução de Laponita.....	36
2.2. Preparo das soluções de FeCl_3 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	37
2.3. Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de Cobalto em solução de Laponita	37
3. Caracterização química das amostras sintetizadas	39
3.1. Dicromatometria:	39
3.2. Espectroscopia de Raio X de Energia Dispersiva - EDX.....	41
4. Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnéticas	43
4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	43

4.2. Difractometria de Raios-X	45
4.3. Medidas de magnetização.....	47
5. Conclusão	50
6. Referências	52

Andrade, D. A; **Síntese de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto em Solução de Laponita**. 2013. 54. Dissertação (Mestrado) – Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

Resumo

As nanopartículas magnéticas são investigadas devido às suas propriedades únicas e para muitas aplicações como dispositivos de armazenamento de dados, imagens médicas e catálise. A rota hidrotermal de co-precipitação é o processo de *bottom-up* mais aplicado de síntese química, permitindo a obtenção de partículas em escala nanométrica com composição controlada. Recentemente um composto magnético contendo nanopartículas de óxido de ferro maguemita incorporado em uma matriz de argila sintética, preparada por uma nova rota química de um passo, foi relatada na literatura. Aqui utilizando uma abordagem hidrotérmica semelhante sintetizamos nanopartículas de CoFe_2O_4 utilizando uma solução de Laponita em fase líquida isotrópica a 0,5% em meio alcalino (pH = 10). A estrutura cristalina, bem como o diâmetro médio das nossas nanopartículas sintetizadas são deduzidas a partir dos padrões de difração do raios-X e é igual a 13 nm. A composição química das nanopartículas foi verificada por meio de dicromatometria no caso dos íons de ferro e de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X a fim de determinar a relação estequiométrica entre Co^{2+} / Fe_3^+ ions. A caracterização da temperatura ambiente magnética foi realizada em um VSM / PPMS magnetômetro por campo até 90 kOe e mostra uma histerese com $H_c = 330$ Oe, $H_{irr} = 4200$ Oe e $MS(300\text{ K}) = 42$ emu / g.

Descritores: Coprecipitação Hidrotérmica, Laponita, Fluidos Magnéticos, Ferrita de Cobalto, Magnetização, Dicromatometria, EDX, TEM, DRX

Andrade, D. A.; **Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Solution Laponite**. 2013. 54. Thesis (Master) - Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

Abstract

Magnetic nanoparticles are investigated due to their unique properties and to many applications as data storage devices, medical imaging and catalysis. The hydrothermal coprecipitation route is the mostly applied bottom-up chemical synthesis process. It allows obtaining particles at nanometric scale with controlled composition. Recently a magnetic composite containing iron oxide maghemite nanoparticles embedded in a synthetic clay matrix, prepared by a new one step chemical route, was reported in the literature. Here by using a similar hydrothermal approach we have synthesized CoFe_2O_4 nanoparticles using a 0.5% isotropic liquid phase laponite solutions in alkaline medium (pH = 10). The crystalline structure as well as the mean diameter of our synthesized nanoparticles are deduced from X-ray diffraction patterns and equals to 13 nm. The nanoparticles chemical composition was verified by dicromatometry in the case of iron ions and by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) in order to determine the stoichiometric relation between $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions. Room temperature magnetic characterization was performed in a VSM/PPMS magnetometer for field up to 90 kOe and shows a hysteresis with $H_c = 330$ Oe, $H_{irr} = 4200$ Oe and $m_s(300\text{ K}) = 42$ emu/g.

Keywords: Hydrothermal coprecipitation, Laponite, Magnetic Fluids, Cobalt Ferrite, Magnetization, Dicromatometry, EDX, TEM, XRD

1. Introdução

Materiais híbridos são considerados sistemas formados por dois ou mais constituintes, podendo ser moléculas, oligômeros, agregados e partículas¹. Mas particularmente verifica-se o interesse crescente na síntese de materiais compósitos de nanofases magnéticas, devido o seu grande potencial em aplicações tecnológicas e biotecnológicas. De fato, recentemente muitas pesquisas utilizando nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro (SIONPs) vêm sendo apresentadas na literatura envolvendo aplicações biomédicas teranósticas². Neste caso podemos destacar sistemas coloidais do tipo fluido magnético, materiais compósitos contendo nanoplaquetas de argilas e nanopartículas magnéticas, ou ainda nanocápsulas poliméricas contendo partículas magnéticas.

Materiais líquidos e magnéticos, não existem na natureza visto que os materiais magnéticos naturais quando aquecidos perdem suas propriedades magnéticas ao ultrapassar a *Temperatura de Curie*, que é bem inferior ao ponto de fusão do material. Os líquidos magnéticos ou ferrofluidos são, portanto dispersões coloidais de partículas magnéticas nanométricas. Assim, suas propriedades resultam da combinação das características do fluido, como o estado macroscópico e a ordem local da dispersão, com as características individuais e/ou interativas dos nanocristais magnéticos³.



Figura 1: Representação de um ferrofluido

Neste trabalho, apresentamos de forma inédita a síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando como meio de síntese solução de Laponita. Esta dissertação insere-se dentro da área de elaboração de materiais inteligentes, já que se trata de introduzir nanopartículas magnéticas em uma solução constituída por dispersão de nanoplaquetas de argilas. A finalidade é deste modo, a de integrar dois sistemas constituídos por dispersões coloidais em meio aquoso, mais particularmente com intuito de se conseguir um produto final exibindo um comportamento magnético. Cada um desses sistemas possui a sua própria química, que será exposta separadamente, e o seu comportamento característico de fase em função de diversos parâmetros. As nanopartículas introduzidas são partículas de ferrita que já foram associadas a outros fluidos complexos como cristais líquidos⁴. Uma vez que, tanto a síntese química e a estabilidade coloidal dessas nanopartículas magnéticas em água, quanto à elaboração de dispersão coloidal de Laponita⁵, são processos bem estabelecidos. Assim apresentaremos as condições físico-químicas utilizadas para a elaboração de soluções de nanopartículas de ferrita de cobalto e nanoplaquetas de Laponita.

Inicialmente apresentaremos uma revisão bibliográfica no sentido de fornecer uma visão geral sobre os materiais pesquisados para a elaboração desta dissertação. Abordaremos o líquido magnético enquanto dispersão em um líquido carreador e mostraremos que a estabilidade coloidal dos ferrofluidos é o resultado de um sutil equilíbrio entre várias interações. Apresentamos as etapas de síntese, bem como as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos ferrofluidos. Em seguida, discutimos os aspectos estruturais e o diagrama de fase coloidal das dispersões de nanoplaqueta de Laponita. Ainda são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para caracterização do material estudado neste trabalho.

Finalmente apresentamos a metodologia de preparação utilizada, que foi inspirada na síntese de nanocolóides magnéticos, destacando a utilização da solução de Laponita na fase líquida isotrópica como meio de síntese. As amostras então obtidas foram caracterizadas quanto à composição química, estrutura cristalina, morfologia e distribuição em tamanho. Por fim foram realizadas medidas de magnetização a temperatura ambiente e em função da temperatura.

1.1. Histórico

A primeira tentativa de obter fluidos magnéticos⁶ é de meados 1779. Tratava-se de partículas micrométricas de ferro, obtidas por moagem prolongada de blocos sólidos de ferro, dispersadas por mistura direta em água. Contudo, esse procedimento tão elementar não permitia a elaboração de um colóide estável, devido tanto a dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) como à oxidação do ferro (estabilidade química). Com isso Bitter⁷, por volta de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, buscou obter um ferrofluido aquoso a base de partículas de magnetita. O que não garantiu a estabilidade, devido ao tamanho dos grãos, muito grandes ainda. Só é possível se notar, ao longo da evolução histórica de fabricação dos ferrofluidos, que sua estabilidade foi alcançada algumas décadas depois graças principalmente ao progresso tecnológico dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização. Na década de 60, Rosensweig³ desenvolve, pela NASA, o primeiro método baseado na moagem do material magnético maciço, principalmente magnetita (Fe_3O_4), por tempo determinado na presença de surfactantes e de um solvente compatível até dimensões coloidais⁸, chamado de *top-down*. O objetivo era possibilitar o transporte de combustíveis na ausência de gravidade⁹. Mas, tal metodologia era bastante limitada, devido a grande dificuldade de se obter partículas com alta polidispersão em tamanho, demanda de vários dias de moagem o que acarreta em altos custos, além da obtenção de nanopartículas a partir de óxidos magnéticos maciços pré-existentes. Na década de 70, com a introdução do método químico para obtenção das partículas¹⁰, o processo de produção de fluidos se viu melhor viabilizado posto a seu baixo custo e rapidez na produção. No entanto, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação), na mesma linha dos FM obtidos a partir do método *top-down*. A obtenção deste tipo de ferrofluido se deve à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, com atrações interpartículas contrabalançadas por repulsão estérica. No final desta década, foi proposto¹¹ um método sintético de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a consequente formação de uma dupla camada elétrica¹² (Electric Double Layered Magnetic Fluids, EDL-MF), chamado de método *bottom-up*. Inicialmente, à base de partículas de magnetita sintética, esses fluidos tinham um tempo de estabilidade limitado devido à oxidação da magnetita em maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

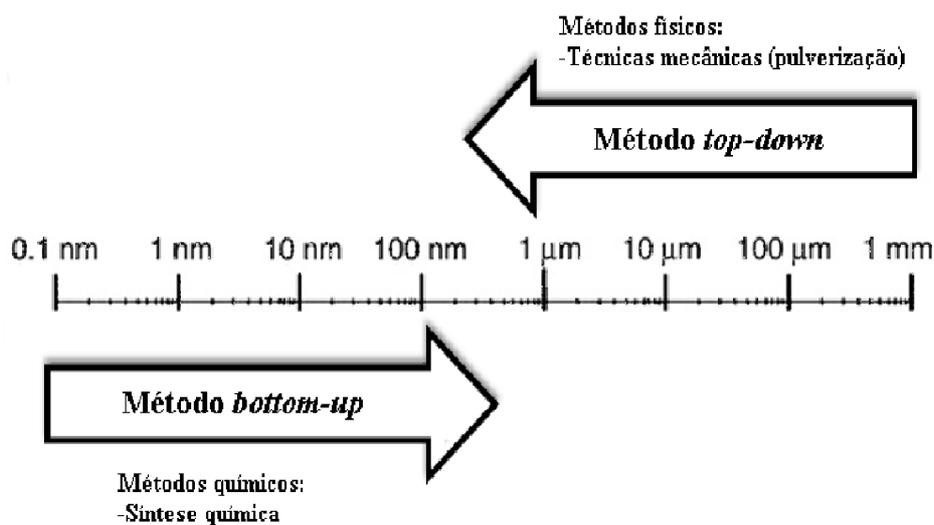


Figura 2: Esquema de métodos de síntese em função das escalas de tamanho

Entretanto, um processo de oxidação forçado efetuado antes que as partículas fossem peptizadas permitiu a obtenção de sois estáveis¹³. Este novo método de síntese mostra-se além de mais rápida e barata que o anterior (*top-down*), muito mais eficiente também no sentido de que com essa nova metodologia, grande quantidade de parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente da solução coloidal. Obtendo-se assim, diâmetros menores das partículas¹⁴ além de um melhor controle da polidispersão.

1.2. Aplicações Tecnológicas e biomédicas

Com o advento das diferentes técnicas de sínteses e obtenção de fluidos magnéticos com sua diversidade tanto em variação como em aplicação e seu crescente desenvolvimento é possível utilizar esses materiais em diferentes meios, com aplicações que vão desde a escala tecnológica até a biológica, como mídias de gravação, bem como nanossensores em condições oportunas, como tal baixa gravidade. Dentre essas inúmeras aplicações podem citar algumas como, por exemplo:

- Sensores de grandezas físicas como pressão, velocidade e aceleração de uma broca na prospecção de petróleo, sensores para determinação da inclinação de tubulações subterrâneas na construção industrial e civil¹⁵.

- Acústica¹⁶, especialmente em alto-falantes de alta performance, utilizados para aumentar a densidade de fluxo magnético na bobina móvel e ajudando a centra - lá ao campo. Também usado para amortecer ressonâncias e conseguir uma distribuição térmica uniforme (convecção termomagnética)¹⁷.
- Indústria Automotiva^{18,19}, os amortecedores de suspensão podem ser preenchidos com colóides magnéticos em lugar de óleo convencional, rodeando todo o dispositivo com um eletroímã, permitindo que a viscosidade do fluido possa ser variada (efeito magneto-reológico) de acordo a preferências do condutor, inclusive podendo variar essa viscosidade de maneira dinâmica, a fim de proporcionar um maior conforto e estabilidade.
- Numerosas aplicações em óptica devido à birrefringência magneto-ótica induzida pela aplicação de um campo magnético relativamente intenso^{20,21} que permite sondar de maneira não destrutiva a reologia do meio no qual as nanopartículas estão dispersas.

A possibilidade do surgimento de uma nova classe de portadores magnéticos que contenham tanto propriedades magnéticas quanto radioativas, tem sido discutida e sugerida com base em pesquisas envolvendo Fluidos Magnéticos - FM (Dispersões constituídas de Nanopartículas Magnéticas) ou Nanocolóides Magnéticos - NM (dispersões ultra estáveis de nanoestruturas magnéticas num líquido carreador específico) para aplicações biomédicas. As nanopartículas, por apresentarem um tamanho bastante pequeno ($\sim 10^{-9}$ m), possuem a capacidade de transpor as barreiras biológicas e físicas a que estão sujeitos os fármacos administrados pelos métodos convencionais. Dispondo de características muito interessantes como: uma grande área superficial em relação ao seu volume, possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos e capacidade de formar monodomínios magnéticos²², bem como o controle por parâmetros externos a partir de seu monitoramento, vetorização e distribuição por tecidos e órgãos do corpo humano. Uma nanopartícula com tamanho típico menor que 50 nm tem²³ empregabilidade garantida devido ao tamanho das partículas suspensas no solvente serem menores ou comparáveis ao tamanho das células humanas, como por exemplo: as hemácias (7500 nm), proteínas (5-50 nm), um gene (2 nm largura e 10-100 nm de comprimento), bactérias (1000 nm) e vírus (20-450 nm) de diâmetro, pode facilmente penetrar na maioria das células, enquanto que aquelas menores que 20nm podem atravessar vasos. Dessa forma, as nanopartículas podem interagir com biomoléculas tanto na superfície da célula quanto no seu interior²⁴. É possível ainda, que as nanopartículas

aumentem a capacitação do fármaco encapsulado pelas células e protegê-lo da degradação. Tais materiais podem ampliar a resposta de técnicas de diagnóstico já utilizadas, como, por exemplo, a ressonância magnética nuclear (MRI)²⁵ ou a cintilografia (imagem por detecção de raios γ) e ainda serem aplicados em técnicas de tratamento do câncer, como por exemplo, a magneto-hipertermia²⁶ e a terapia localizada com radionuclídeos^{27,28}. A aplicação da nanotecnologia no diagnóstico do câncer permitirá a localização do tumor mesmo quando este ainda estiver restrito a uma única célula. Fluidos magnéticos dopados com átomos de Samário e Ítrio podem por sua vez ser ativados por feixe de nêutrons e tornarem-se radioativos por um curto período de até três dias, abrindo caminho para uma possível nanoradioterapia²⁹.

Os biofluidos magnéticos têm sido alvo de grande interesse em pesquisa na biomedicina³⁰. Apesar de já existirem muitas aplicações, a maior parte delas está ainda em fase experimental, com resultados promissores para um futuro não muito distante. As atuais aplicações de biofluidos magnéticos serão divididas em alguns grupos³¹, a seguir:

- Imagens médicas por ressonância magnética nuclear (MRI) – Os fluidos magnéticos biocompatíveis aplicados na obtenção de imagens por ressonância magnética agem como contrastantes magnéticos e aumentam o poder de resolução da técnica³². A técnica de MRI é baseada nas propriedades magnéticas dos prótons dos átomos, principalmente da água, que compõe os tecidos vivos. Nas localidades nas quais as partículas magnéticas se encontram a resposta do detector do aparelho aumenta, já que há uma contribuição do material magnético do biofluido. O comportamento superparamagnético das partículas em um B-MF influencia significativamente a taxa de relaxação do próton³³, causando uma diminuição considerável no tempo de relaxação *spin-spin*. Isso se traduz em um escurecimento da imagem na região onde as partículas estão presentes.
- Separação magnética de bactérias, quando as bactérias se acumulam no sangue, é uma má notícia. A condição pode levar a uma infecção grave conhecido como sepsia, que pode ser mortal, mesmo com tratamento agressivo com antibióticos. Pesquisadores do Massachusetts Institute of Technology e Harvard Medical School encontraram uma maneira de arrancar invasores bacterianos do sangue por separação magnética. Os pesquisadores utilizaram nanopartículas magnéticas revestidas com dipicolylamine,

um complexo conhecido por ligar fortemente a fosfolipídios aniônicos densamente nas superfícies de bactérias. Os pesquisadores acrescentaram essas nanopartículas modificadas a sangue contaminado com *Escherichia coli* e correu o sangue através de um dispositivo micro magnético. Eles foram capazes de puxar quase todas as bactérias a partir do sangue, mesmo com taxas de fluxo de sangue de 60 ml por hora. A tecnologia, dizem os pesquisadores, poderia ser adaptada para tratar a sepsia em pessoas, o que nos EUA se tornou a sétima maior causa de mortalidade infantil³⁴.

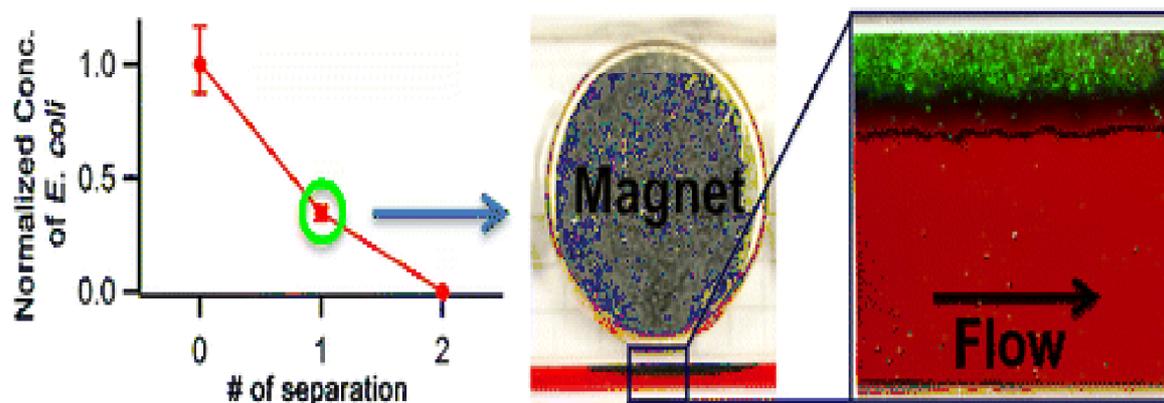


Figura 3: Separação magnética de bactérias por nanopartículas magnética retirado da referência 34.

- Triagem celular – É possível ligar às superfícies das partículas magnéticas proteínas específicas de um receptor celular e conduzir assim, estas partículas às células portadoras destes receptores. Este reconhecimento é assegurado pela formação de um complexo *receptor-efetor*³⁵ entre um receptor da superfície da célula alvo, acoplado a um receptor ligado à partícula magnética. Dessa forma, células ligadas a partículas magnéticas podem ser separadas e retidas *in vitro*, pela utilização de um campo magnético. Além disso, um tratamento *in vivo* destas células, usando um efeito de temperatura, ou seja, quando um campo magnético alternado (500 kHz) é aplicado na região do tecido a ser tratado, a vibração da partícula magnética ligada à célula, induz um aumento localizado de temperatura que pode destruir as células (termólise) ou sensibilizá-las (hipertermia) a outros tratamentos, como por exemplo, a quimioterapia e radioterapia.
- Vetorização de medicamentos³⁶ medicamentos específicos podem ser ligados às superfícies das partículas magnéticas, que passam a agir como portadores para guiar o

medicamento, com ajuda de uma sonda magnética, até as células do tecido alvo. No tratamento de câncer, por exemplo, as drogas utilizadas na quimioterapia são muito tóxicas ao organismo. Até que chegue ao local desejado, pelos métodos convencionais de quimioterapia, o medicamento que é aplicado em altas doses, é absorvido pelas partes sãs do corpo causando efeitos colaterais adversos. O método do biofluido magnético permite a administração de uma dose menor e um efeito mais localizado, já que desse modo à droga não se difunde pelo organismo.

1.3. As Nanopartículas no Campo Gravitacional

No intuito de se evitar que o coloide seja sedimentado, se faz necessário que, o tamanho das partículas, deve ser tal que, a energia de agitação Browniana seja superior à energia de atração gravitacional. Neste sentido, o movimento browniano das partículas é decorrente do processo de colisão caótica e constante das moléculas do solvente com as partículas³⁷. Contudo é possível deduzir o diâmetro máximo que uma partícula deve ter para não sedimentar sob a ação do campo gravitacional:

$$d_{\max} < \left(\frac{6k_B T}{\pi \Delta \rho g h} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

em que, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre a nanopartícula e o líquido dispersante, g é a aceleração da gravidade, h a altura da partícula no campo gravitacional, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

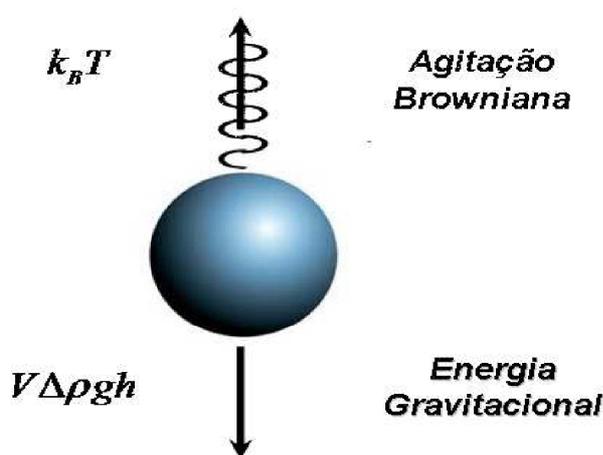


Figura 4: Competição entre a força gravitacional e a agitação térmica de uma partícula coloidal.

Apesar de que no caso dos líquidos magnéticos, considerada a elevada densidade das ferritas dispersas no solvente, ser necessário um diâmetro de 10 a 15 nm para contrabalancear o efeito gravitacional pela agitação térmica. Não se faz suficiente apenas essa condição para garantir a estabilidade do colóide, que deve necessariamente também, levar em conta as interações interpartículas³⁸.

1.4. Os fluidos magnéticos a base de nanopartículas de Ferrita de Cobalto

1.4.1. Elaboração de Nanocolóides

A elaboração de nanocoloides magnéticos compreende três etapas, a saber: 1) Obtenção das nanopartículas; 2) Tratamento de superfície; 3) Peptização.

A obtenção das nanopartículas se dá a partir da coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino, ou etapa 1, que nada mais é do que a condensação química de misturas de cátions divalentes M^{+2} e de Fe^{+3} em meio alcalino é possível obter³⁹ nanopartículas de ferrita, MFe_2O_4 , com $M^{+2} = Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$ e Zn^{+2} . O balanço global da síntese química é:



É durante as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica que é possível controlar o arranjo do nanomaterial, sua dimensão e morfologia, baseado na natureza e condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), muito embora a reação supracitada não revele estas tais etapas intermediárias.

Faz-se necessário ressaltar que em se tratando do íon Fe^{2+} sua coprecipitação, bem como a do Fe^{3+} (partículas de magnetita) em solução, ocorre à temperatura ambiente, diferente dos outros metais divalentes, cuja obtenção de nanopartículas de ferrita só ocorre após a ebulição.

Através da etapa de nucleação ou de formação de germes cristalinos é que se pode controlar o tamanho e a polidispersão dos objetos a serem obtidos logo após o crescimento cristalino. A nucleação inicia-se após a supersaturação das espécies iniciais e termina quando

a concentração destas é quase ínfima, quando o crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante: os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.

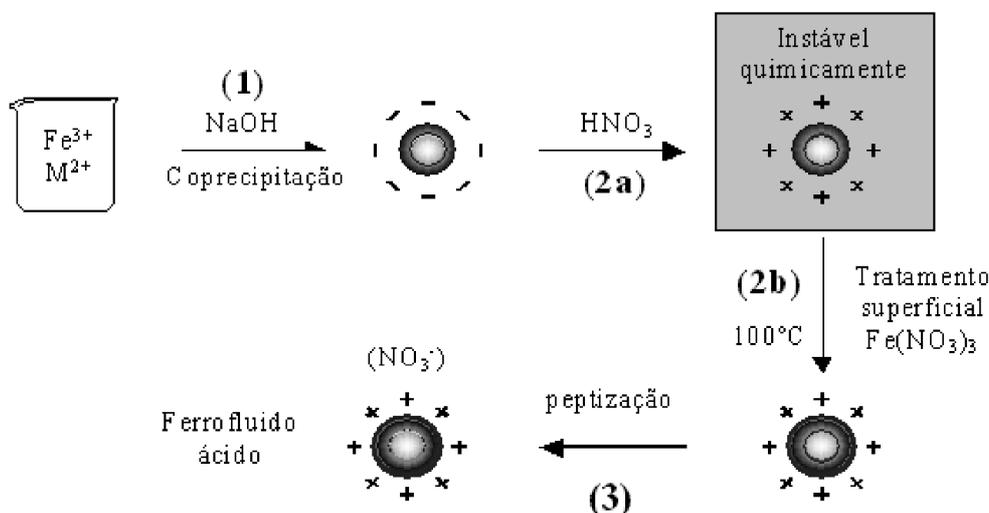


Figura 5: Diagrama esquemático da síntese de um fluido magnético do tipo EDL-MF.

Tanto o crescimento como a nucleação pode ocorrer concomitantemente. Caso a nucleação seja predominante em relação ao crescimento cristalino, é nítida a formação de partículas menores. Caso contrário, partículas maiores serão esperadas. O controle desses dois fenômenos possibilita o acesso as diferentes propriedades das partículas elaboradas, tais como morfologia e distribuição geométrica. Em decorrência, algumas propriedades do fluido resultante como a magnetização de saturação e a anisotropia ótica (birrefringência) também podem ser monitoradas, já que dependem diretamente das características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

Monitorar o pH inicial da mistura é de suma importância nesta etapa, afim de se evitar a hidrólise do metal à medida que se aquece a mistura. Além disso, a concentração inicial da mistura deve atender a estequiometria da ferrita, fato observado a partir das medidas de rendimento em material magnético.

Outro parâmetro que deve ser levado em consideração em relação aos importantes efeitos obtidos no produto final é a natureza e a concentração da base utilizada, ou seja, é o pH de síntese que vai influenciar diretamente no tamanho da partícula. Em pH mais elevado ocorre o favorecimento do crescimento cristalino, obtenção de partículas grandes. Em pH mais baixo, ou seja, na utilização de bases mais fracas ocorre o favorecimento da nucleação e a formação de partículas menores.

A rapidez com que os reagentes serão adicionados à mistura é de fundamental importância na determinação do tamanho das partículas. Se a adição é rápida, instantânea, ocorrerá à formação de vários núcleos ao mesmo tempo, com isso há a formação de partículas pequenas. Em contrapartida, se a velocidade de adição dos reagentes for lenta, há primeiro à formação de núcleos e como a segunda adição ocorre posteriormente, acontece o crescimento cristalino sobre os primeiros núcleos já formados, gerando assim partículas grandes.

Ao término da etapa 1, obtém-se nanopartículas em forma de precipitado. Entretanto nesse estágio sua estabilização ainda não é possível por causa da alta força iônica presente no meio da dispersão. Desta forma é preciso remover o excesso de co-íons e contra-íons do meio, o que é feito pela lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Após esta etapa, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Esse procedimento empírico promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas⁴⁰.

Após a etapa 2a, as partículas são carregadas positivamente, apesar de não poderem ser dispersas em meio ácido, por serem termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se facilmente com o tempo. A prevenção do ataque ácido às nanopartículas é alcançada na etapa 2b por meio de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100°C na presença de uma solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), por aproximadamente 15 minutos⁴¹.

Posteriormente a etapa 2b, nota-se a impossibilidade de se peptizar as partículas devido a uma alta força iônica, assim se faz necessário novas lavagens da solução no intuito de diminuir essa força iônica e tornar essas soluções mais estáveis: agitam-se as partículas em uma mistura de água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Com isso obtém-se uma força iônica suficientemente pequena ao ponto de permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2.

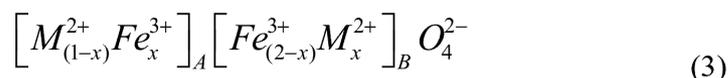
1.4.2. Estrutura Cristalina de nanopartículas de ferritas de Cobalto

Os nanocolóides magnéticos à base de ferrita de cobalto apresentam uma estrutura cristalina do tipo espinélio⁴², devido sua estrutura ser análoga a estrutura do “mineral

espinélio” $MgAl_2O_4$. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são denominados de ferritas.

Ferritas do tipo espinélio têm fórmula química geral MFe_2O_4 , em que M é um metal via de regra do período do ferro (por exemplo, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}). Esse arranjo é constituído por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, que formam 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados com 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos preenchidos por cátions metálicos⁴³.

De acordo com a disposição dos cátions nos interstícios, é possível classificá-los como diretos, inversos e mistos. Esta distribuição é dada através da representação cristalográfica:



em que x é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos.

Quando existem somente os íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $\left[M^{2+} \right]_A \left[Fe_2^{3+} \right]_B O_4$. Quando os íons de Fe^{3+} são igualmente distribuídos entre os sítios A e B e os íons de metais divalentes são repartidos nos sítios B restantes ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $\left[Fe^{3+} \right]_A \left[Fe^{3+} M^{2+} \right]_B O_4$. As duas estruturas, normal e inversa representam os casos extremos e quando a distribuição catiônica é intermediária a ferrita é dita mista.

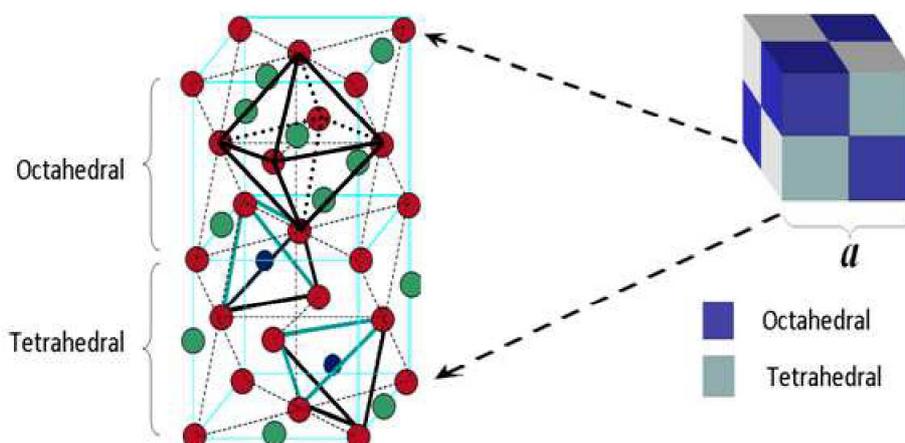


Figura 6: Estrutura cristalina do tipo Espinélio

A cristalização em um tipo de estrutura espinélio é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo da configuração eletrônica dos íons o ambiente mais favorável será tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada.

1.4.3. Propriedades Magnéticas de ferritas de Cobalto

A capacidade que alguns materiais têm de ser atraído ou repellido por um campo magnético aplicado tem fascinado a humanidade desde os primórdios⁴⁴, e a resposta conferida a esses materiais diante de tal campo recebe o nome de magnetismo. Pesquisas a respeito do magnetismo continuaram a se desenvolver através dos anos, até o século XXI. Abordaremos algumas destas propriedades.

As propriedades magnéticas das ferritas maciças dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Se, em um sólido metálico, as interações de troca entre átomos vizinhos (adjacentes) originam o alinhamento paralelo ou antiparalelo⁴⁵ dos spins eletrônicos, nos óxidos espinélios, os cátions não estão em contato direto, essas interações ocorrem via os íons O^{2-} e são chamadas interações de supertroca⁴⁶. Os elétrons não emparelhados de metais interagem com os elétrons do orbital p do oxigênio e se os cátions são suficientemente próximos para induzir um acoplamento entre spins, o efeito se propaga em toda a estrutura cristalina. Assim, as ferritas são substâncias ferrimagnéticas e, como para ferromagnetismo, apresentam uma magnetização espontânea à temperatura ambiente, que cai a zero acima da temperatura de *Curie*⁴⁷.

Em uma ferrita do tipo espinélio, os íons metálicos ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos, formam duas sub-redes magnéticas com um alinhamento antiparalelo de momentos de spin. Entretanto, devido principalmente à diferença entre o número de sítios preenchidos A e B, essas duas sub-redes em alinhamento antiferromagnético induzem uma contribuição magnética não nula e o ordenamento magnético resultante é ferrimagnético⁴⁸. Sabendo como os íons metálicos são distribuídos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível determinar a magnetização de saturação de qualquer ferrita. Somando as contribuições de todos os sítios A e B a magnetização de saturação é dada por:

$$m_0 = \frac{N\rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad (4)$$

em que $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr μ_B associado ao sítio i por malha elementar, M_M a massa molar da ferrita, ρ a densidade da partícula e N é o número de Avogadro.

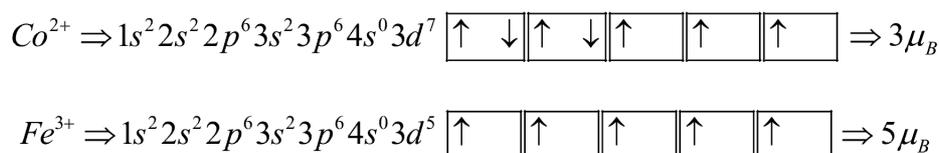


Figura 7: Representação da distribuição eletrônica dos íons metálicos nos orbitais d e número de magnétons de Bohr associado.

A figura apresenta a configuração eletrônica dos íons de Fe^{3+} , Co^{2+} , nos orbitais d assim como o número de magnétons de Bohr associado. Podemos então calcular o valor da magnetização em 0 K de 1 mol de ferrita de cobalto utilizando a contribuição de cada íons e a distribuição catiônica para o caso das nanopartículas como sendo $x = 0,8$ segundo a referência 49. Os cálculos são apresentados na tabela 1.

Valência	Estrutura	Sitio (A)		Sitio (B)		$\mu_B / malha$	$m_0 (kA/m)$	
							Cal.	Exp.*
		$0,2Co^{2+}$	$0,8Fe^{3+}$	$1,2Fe^{3+}$	$0,8Co^{2+}$			
2+	Mista $x=0,8$	$0,6\mu_B$	$4\mu_B$	$6\mu_B$	$2,4\mu_B$	30,4	475	475
		→	→	←	←			

Tabela 1: Cálculo para uma ferrita de cobalto mista, * magnetização de saturação experimental valores extraído da referência 49.

1.4.3.1. Superparamagnetismo – Monodomínio

O conceito de Domínios Magnéticos surgiu da necessidade em explicar o porquê materiais magnéticos podem estar desmagnetizados, mesmo possuindo localmente uma

magnetização espontânea não nula. Materiais ferromagnéticos dependendo das suas dimensões são divididos em domínios com diferentes orientações do vetor de magnetização. Domínios vizinhos possuem uma região de transição chamada de parede de domínio. Existem basicamente dois tipos de paredes que separam os domínios magnéticos: as paredes de Bloch e de Néel. Em uma parede de Bloch o vetor magnetização gira e sempre permanece paralelo ao plano da parede, todavia, em uma parede de Néel o vetor magnetização gira e permanece perpendicular ao plano da parede. Bloch mostrou que a transição de uma direção de magnetização para outra entre domínios vizinhos é contínua, então a parede de domínio tem uma largura finita. Assim, foi possível verificar a existência de uma estrutura interna nestas paredes, portanto a parede de domínio minimiza a energia magnética livre⁵². Apesar de dois domínios se encontrarem em direções diferentes, eles podem permanecer na mesma direção devido à interação de troca entre eles, portanto a diminuição da energia total é causada pelo cancelamento dos momentos entre domínios. Quando se diminui o tamanho de uma partícula, a fração de spins localizados nas paredes entre domínios aumenta.

Desta forma, abaixo de um determinado tamanho, também denominado “diâmetro crítico” (D_{Crit}) a fração de spins é tal que o aumento da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar, fazendo com que a criação de domínios fique dispendiosa do ponto de vista energético, então a partícula torna-se um domínio único.

Néel wall (rotação dentro do plano)



Bloch wall (rotação fora do plano)

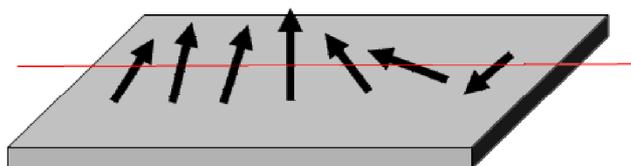


Figura 8: Representação da parede de Néel e Bloch.

Para determinar, se as nanopartículas de um dado material são monodomínios magnéticos calcula-se D_{Crit} a partir da equação 5, levando-se em conta o valor da magnetização de saturação m_s do material e da constante da energia de troca A relacionada com a integral de troca J , conforme equação⁴⁸:

$$D_{Crit} = \frac{2\sqrt{A}}{m_s} \quad (5)$$

Se o tamanho das nanopartículas for abaixo de (D_{Crit}) as nanopartículas serão monodomínios magnéticos⁵⁰. Dentro desta perspectiva, se as partículas são suficientemente pequenas considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movam-se de maneira regular, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{at}N$, onde $\vec{\mu}_{at}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula. No caso das nanopartículas de ferrofluidos, $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização espontânea da partícula de ferrita de volume V e o momento magnético é da ordem de 10^3 - $10^4 \mu_B$.

A magnetização de uma partícula ferrimagnética de monodomínio único é geralmente restrita por estar orientada paralelamente ou antiparalelamente em uma direção particular⁴⁸, chamada direção de fácil magnetização. Esta direção é determinada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia E_a .

Devido ao tamanho das partículas, E_a é pequena e pode ser tornar comparável à energia térmica. Neste caso, a probabilidade de passagem de uma direção de fácil magnetização a outra não é mais nula e o sistema de spins pode relaxar com um certo período τ entre as direções de fácil magnetização. A consequência sobre a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida. Se a partícula é observada durante um tempo muito curto comparado com τ , o momento magnético não flutua e o estado magnético é congelado (material maciço). Para tempos de observação mais longos que o tempo característicos de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média efetuada durante o tempo de relaxação de spins: a partícula se comporta como uma entidade paramagnética.

De fato, no equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido à barreira de anisotropia. A energia que bloqueia o momento nessa direção é dada por KV , onde K é a constante de anisotropia e V o volume da partícula monodomínio⁵¹. O mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação⁵²:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin⁵³, da ordem de 10^{-9} s.

A ordem de grandeza da razão da energia de anisotropia e da energia térmica determina também o modo de acoplamento do momento da partícula. Se $E_a/k_B T \gg 1$ o momento da partícula fica bloqueado paralelamente a direção de fácil magnetização e fala-se em dipolo rígido, o momento da partícula sendo fortemente acoplado à estrutura da partícula. Ao contrário, se $E_a/k_B T \ll 1$, fala-se em dipolo não rígido. O acoplamento momento/estrutura é fraco. Uma rotação do momento leva, no equilíbrio, à orientação do eixo da partícula, mas isto ocorre com certo tempo de resposta. Se $E_a/k_B T \ll 1$, o sistema é superparamagnético e o movimento do momento não é relacionado com o eixo da partícula. Os momentos também podem girar intrinsecamente.

1.5. Nanoplaquetas de Laponita

1.5.1. Estrutura Cristalina da Laponita

A Laponita além de ser uma argila sintética e suas partículas apresentam uma anisotropia menor do que outras argilas naturais, ainda possui alta pureza química, e aparece aproximadamente monodispersa em tamanho.

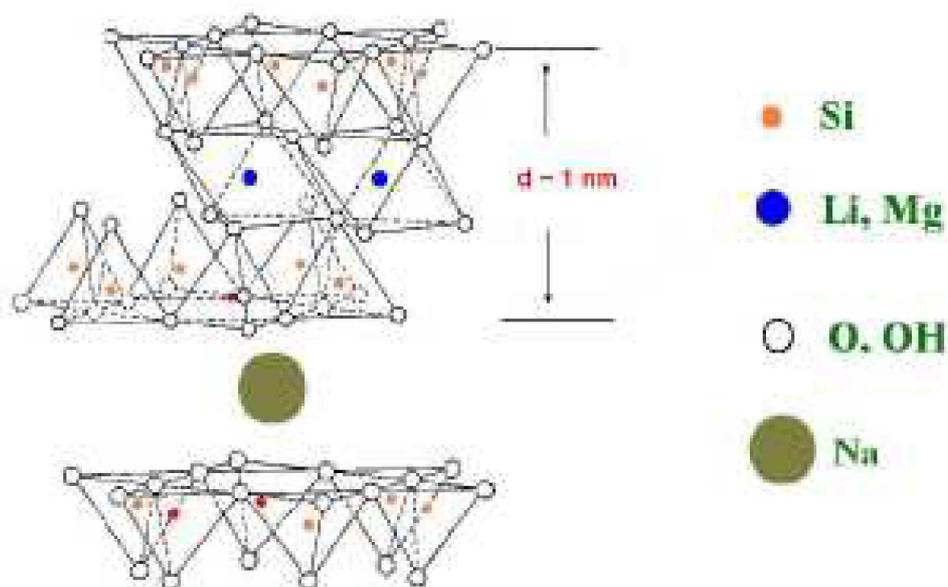


Figura 9: A estrutura cristalina da argila, com uma dupla camada de sítio tetraédricos e no meio uma camada octaédrica.

A Laponita possui fórmula geral $\text{Si}_8\text{Mg}_{5.45}\text{Li}_{0.4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0.7}$, tem formato de disco cujas dimensões são 25 nm de diâmetro e aproximadamente 1nm de espessura. Sua estrutura cristalina é constituída de três camadas atômicas, geralmente uma de hidróxido metálico octaédrico em sanduíche entre duas camadas idênticas de óxido de silício tetraédrico (Figura 8).

1.5.2. Dispersão coloidal de nanoplaquetas de Laponita

Para preparar uma dispersão coloidal de Laponita em meio aquoso é necessário o controle do pH do meio afim de garantir a estabilidade termodinâmica da estrutura cristalina das nanoplaquetas. O intervalo de pH dentro do qual, pode ser elaborada uma mistura estável, é bastante estreito, abaixo de pH 9, há dissolução das plaquetas de Laponita (dissolução de íons magnésio) e acima de 10, há dissorção do trisódio citratado da superfície das partículas devido ao equilíbrio químico pH dependente entre a superfície e o seio da solução, ocorrendo assim a dessorção das plaquetas de Laponita (dissolução da sílica na Laponita).

A carga estrutural nas faces das plaquetas de Laponita é negativa. A carga na “borda” da plaqueta depende do comportamento ácido-base dos grupos anfotéricos Si—OH e Mg—OH , que são as espécies principais nesta região. Por exemplo, a $\text{pH} = 10$ a

superfície da borda é fracamente positiva, e dessa forma a carga superficial média das plaquetas é negativa⁵⁴. A Laponita está entre as argilas classificadas como *swelling-group*, pois nestas, a água pode intercalar-se nas plaquetas e/ou camadas de plaquetas. Várias estruturas podem ser construídas por meio dos conjuntos dessas plaquetas carregadas e intercaladas com água em um ambiente rico de contra íons. No caso da Laponita⁵⁵, resultados teóricos e experimentais têm demonstrado a existência de uma estrutura do tipo castelo de cartas originada da atração eletrostática entre as plaquetas conectando as faces e as bordas das mesmas. Este arranjo ou fase cooperativa possui uma semelhança organizacional com as fases verificadas em alguns tipos de cristais líquidos e que originam as propriedades óticas utilizadas nas aplicações de CL em LCD-displays.

Recentemente⁵⁶, tem se discutido bastante o diagrama de fase das suspensões aquosas de Laponita, com ênfase na transição líquido-sólido verificada para uma dada concentração de Laponita em função da força iônica. A Figura 9 apresenta o diagrama de fase de suspensões de Laponita em água, utilizando como eletrólito o NaCl. É possível observar experimentalmente presente no mesmo, quatro fases distintas em função da concentração de Laponita e do eletrólito, a saber: líquido isotrópico (IL), gel isotrópico (IG), gel nemático (NG) e floculação (F).

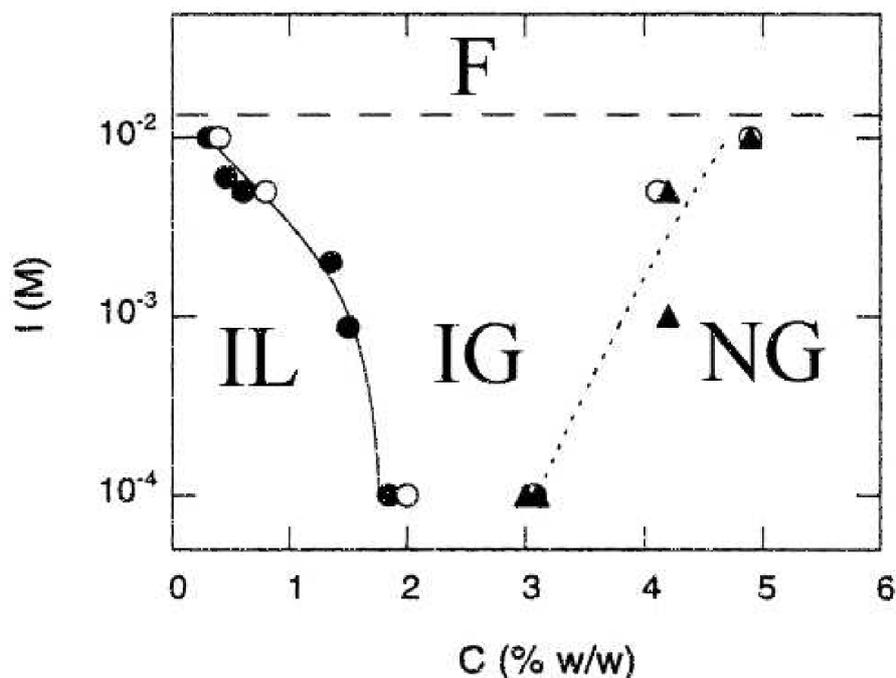


Figura 10: Diagrama de fase retirado da referência 56.

Percebe-se, na região F, da figura 9, que para qualquer quantidade de Laponita em concentrações de eletrólito acima de 10^{-2} mol L⁻¹ a suspensão não é estável e verifica-se a separação da fase água-argila. O nível de sedimentação aumenta por meio do aumento da concentração de eletrólito, sendo justificado a luz da teoria DLVO, uma vez que o comprimento de Debye diminui com o aumento da força iônica. Na região IL, os agregados formados por várias plaquetas de Laponita estão suspensos pelo movimento Browniano, e a interação eletrostática entre eles, via repulsão entre duplas camadas elétricas garante a estabilidade coloidal. O tamanho e a densidade destes agregados dependem da concentração eletrolítica, pois esta influencia o comprimento de Debye. Os agregados presentes nesta fase são, em geral, bem pequenos, e verifica-se um líquido transparente com uma viscosidade dependente da concentração do sal. Esta fase pode se tornar birrefringente pela aplicação de altos valores de campo elétrico. Em regime diluído, este parece ser um líquido Newtoniano, entretanto próximo à linha de transição IL-IG, a fase IL pode apresentar um comportamento não Newtoniano inclusive tixotrópico. Na linha de transição IL-IG, a estrutura de agregados gelifica, quando a concentração em argila aumenta. A natureza dessa transição ainda não é bem entendida e tem sido motivo de diversos estudos experimentais^{57,58}. Na região de IG observa-se um gel no qual as plaquetas de Laponita possuem orientação randômica do ponto de vista macroscópico e onde o arranjo detalhado local das plaquetas depende da concentração do eletrólito. Em baixas concentrações eletrolíticas, abaixo de 0,001-0,01 mol/L, esta fase é transparente ao olho, mas ao se aproximar da região F, a estrutura local dos agregados dentro do gel torna-se micrométrica espalhando a luz visível, desse modo o gel se torna opaco.

Na região IG-NG, as plaquetas ou pequenos agregados empilhados de plaquetas são orientados um em relação ao outro em domínios de escala macroscópica. A natureza dessa transição é menos clara que o caso da transição IL-IG. Na fase NG, uma ordem nemática macroscópica das plaquetas foi observada, por exemplo, por birrefringência. Nesse caso, há poucos estudos experimentais detalhados desta fase, exceto em concentração alta de argila próxima à desidratação, onde estas argilas devem ser discutidas no contexto geral de intercalação composta e não mais como colóides. As fases apresentadas pelas dispersões coloidais de argila, como descritas a partir do diagrama da figura 9, são bastante semelhantes às aquelas encontradas nos cristais líquidos. O fato das propriedades físico-químicas dessas suspensões serem dependentes de parâmetros como pH, concentração de Laponita e concentração do eletrólito, propiciou a utilização pioneira de partículas de maguemita

recobertas com citrato como sondas na investigação da estrutura microscópica da argila coloidal⁵⁹.

1.6. Métodos usuais de síntese de nanopartículas de ferrita

Nesta seção iremos fazer apresentação de algumas das mais empregadas rotas de síntese de nanopartículas de ferritas.

1.6.1. Método Sol-Gel

O método sol-gel utilizado é um conhecido método, não convencional, de preparação de amostras cerâmicas utilizado desde o século XIX. Esta é a rota de síntese de materiais em que num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel⁶⁰. A fase Sol é uma dispersão de partículas coloidais (tamanho entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto a fase gel é um sistema composto pela estrutura dura de partículas coloidais (gel coloidal). Nota-se o recente interesse por essa técnica para a produção de ferritas, pois as amostras são preparadas a baixa temperatura usando precursores químicos. Os precursores utilizados são usualmente soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos, que contem um elemento metálico rodeado por vários ligantes, dissolvidos em solventes orgânicos (como o ácido cítrico e ácido poliacrílico). Estes precursores metálicos para este tipo de rota de síntese sofrem reações de policondensação e hidrólise para formar a suspensão coloidal, sistema este composto de partículas amorfas dispersas em um líquido carreador. Formação de um óxido metálico envolve a ligação dos centros metálicos com pontes oxo (MOM) ou hidroxilo (M-OH-M), gerando assim polímeros metal-oxo ou metal-hidroxilo em solução. Assim, o sol evolui no sentido da formação de um sistema de gel bifásico contendo tanto um líquido de fase quanto um sólido⁶¹.

Com estas matérias-primas é possível produzir novos materiais cerâmicos entre outros com elevado nível de pureza e homogeneidade semelhante ou superior aos processos convencionais realizados a temperaturas elevadas. Para as nanocoloides magnéticos, é necessária a remoção do sobrenadante. Isto pode ser realizado de inúmeras maneiras. Destarte estrutura cristalina da nanopartícula, claramente, é influenciada pelas mudanças implementadas durante o processo de síntese. Em seguida, um tratamento térmico, é muitas vezes necessário, a fim de favorecer a policondensação adicional e melhorar as

propriedades mecânicas e estabilidade estrutural. Uma das vantagens da utilização desta metodologia, em oposição às demais técnicas de síntese mais tradicionais é que a formação das nanopartículas é muitas vezes conseguida a temperaturas muito mais baixas.

1.6.2. Síntese de Estado Sólido

A rota de síntese do estado sólido é uma das mais utilizadas e uma das mais antigas na preparação de ferritas, devido à grande facilidade em sua preparação, este método cerâmico de mistura de óxidos consiste, basicamente, da mistura estequiométrica dos óxidos empregados, que envolve a mistura mecânica de pós-precursores (oxidantes) fonte dos cátions e em seguida da sua calcinação a altas temperaturas (> 1200 °C).

Industrialmente o método mais usado, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em escala industrial, ele possui algumas desvantagens como: falta de controle da estrutura, não homogeneidade química, alta polidispersão, partículas não uniformes, por isso suas propriedades finais são, frequentemente, não reprodutíveis⁶². Alguns parâmetros que devem ser analisados, de forma cuidadosa, para a realização desse tipo de síntese: a escolha adequada dos materiais precursores, determinantes da composição do material, considerando ainda que, a área superficial está diretamente ligada a sua reatividade; pesagem do material, para conservação da estequiometria; homogeneização dos materiais do precursor cerâmico por determinar, por exemplo, o mecanismo e a temperatura mínima de calcinação para a formação, influenciando decisivamente no tipo e na quantidade de compostos intermediários.

1.6.3. Síntese de Coprecipitação

Coprecipitação é o transporte para baixo de um precipitado de substâncias normalmente solúveis sob as condições empregadas⁶³. Para cada conjunto de condições existe uma quantidade limite de uma dada substância que se consegue dissolver num determinado solvente, e que se designa por solubilidade dessa substância nesse solvente. Tendo em conta a quantidade de soluto dissolvido num determinado solvente e a solubilidade deste, as soluções podem apresentar-se, insaturadas, quando a quantidade de soluto na solução é inferior à sua solubilidade, saturadas quando a quantidade de soluto em solução for igual à solubilidade

desse soluto e supersaturadas soluções em que a concentração de soluto em solução é superior à sua solubilidade.

Quando se misturam duas soluções podem, ou não, formarem-se precipitados. De forma a prever a formação, ou não, destes, recorre-se ao cálculo de um quociente, denominado Quociente de Reação (Q), que envolve o produto das concentrações dos íons envolvidos elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos, de forma semelhante à que se utiliza para calcular o Produto de Solubilidade (note-se que o Produto de Solubilidade corresponde ao Quociente de Reação quando a solução está saturada, ou seja, quando as concentrações dos íons correspondem às suas concentrações de equilíbrio); compara-se o valor de Q com o do K_{ps} . Assim, podem ocorrer três casos distintos:

- Se $Q < K_{ps}$ não haverá precipitação.
- Se $Q = K_{ps}$ a solução está saturada, não havendo precipitação.
- Se $Q > K_{ps}$ há precipitação.

A coprecipitação tem se mostrado um dos métodos mais adequados de obtenção de partículas de ferritas devido ao seu baixo custo além de ser um método simples que não requer equipamentos técnicos especiais⁶⁴. No processo de coprecipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado. Para obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle de pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorece a precipitação simultânea. As reações de decomposição e precipitação de materiais iônicos têm sido utilizadas para gerar materiais em escala nanométrica. As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, e, portanto, as suas características apresentam grande dependência com a microestrutura. As principais vantagens de coprecipitação são⁶⁵: Maior homogeneidade e reatividade; Alta pureza e método *bottom-up*; Possibilidade de síntese de novos materiais; Tamanho de partícula nanométricas; Estreita distribuição de tamanho; Eliminação de calcinação;

2. Síntese de nanopartículas de ferrita de Cobalto em solução de laponita

2.1. Preparo da solução de Laponita

Para preparar dispersão de Laponita foi utilizado uma solução de ácido DL glicérico. $\text{Ca} \left[\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COO}^- \right]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de concentração igual $2,5 \times 10^{-3}$ mol, ainda para o preparo destas soluções foi utilizado água desgaseificada. Com base no diagrama de fases da Laponita apresentado na figura 10, procuramos preparar a dispersão na sua fase líquida isotrópica fixando então a concentração de Laponita em 0,5% e a força iônica sendo então determinada pelo ácido glicérico.

Deste modo a força iônica calculada para o sistema é igual:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 = \frac{1}{2} (2,5 \times 10^{-3} \cdot 1^2 + 1,25 \times 10^{-3} \cdot 2^2) \quad (7)$$

$$I = 3,75 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{L}$$

Solução eletrólito

$$1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{L} = \frac{m}{250,25 \text{ g} / \text{mol} \cdot \text{L}} = 0,313 \text{ g} \quad (8)$$

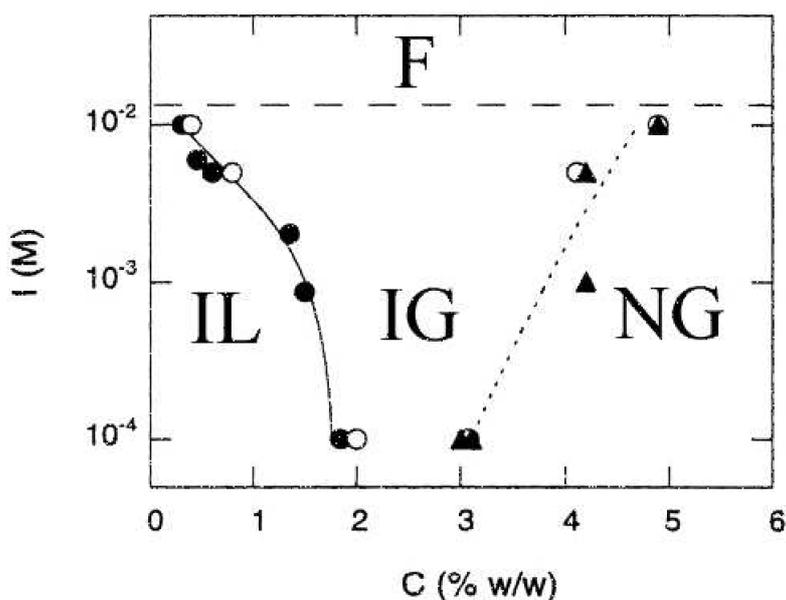


Figura 10: Diagrama de fase retirado da referência 56.

A água quartex foi previamente borbulhada com N_2 por 10 min, para evitar alteração no pH da solução. Utilizamos NaOH 10^{-4} mol para ajustar o pH em 9,8, depois borbulhou-se a solução novamente em N_2 .

Foi escolhida a concentração de 0,5% em peso para a Laponita, logo sua massa utilizada foi de 5,008 g. A Laponita foi dispersa no eletrólito até um volume onde a agitação ainda é possível, o resto do eletrólito foi guardado para completar depois o volume do balão. Utilizando uma barra bastante estável de 2 cm e que mantém uma agitação homogênea, sendo agitada por 48 h. Tendo como objetivo descolar as plaquetas.

2.2. Preparo das soluções de $FeCl_3$ e $Co(NO_3)_2$

As soluções de $FeCl_3$ e $Co(NO_3)_2$ foram preparadas a 0,5 M cada. Para preparação do Cloreto férrico foi utilizada uma massa equivalente a 13,515 g dissolvida em 100 ml de água quartex destilada. E para preparação do Nitrato de Cobalto foram utilizadas 14,551g dissolvidas em 100 ml de água quartex.

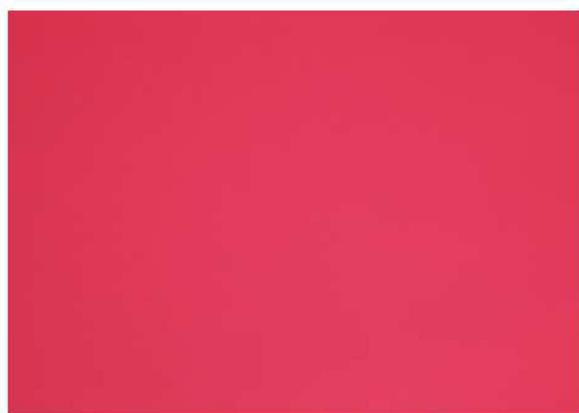
2.3. Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de Cobalto em solução de Laponita

Inspirados na etapa 1 da síntese de nanocolóides, realizamos a coprecipitação das nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de Laponita. Utilizamos 40 ml de solução de Laponita a 0,5%, sempre controlando pH, já que o mesmo deve ficar entre 9 e 11, para isso usou-se solução de hidróxido de tetrametilamônio TAMOH. Adicionou-se 20 ml de mistura de 1:2 de Co:Fe 6,67 ml de $Co(NO_3)_2$ e 13,33 ml de $FeCl_3$ sob agitação constante. Nesta etapa o pH caiu momentaneamente, assim foi necessário adicionar o hidróxido de tetrametilamônio gota a gota até chegar a pH 11. A mistura foi levada a ebulição e permaneceu em refluxo e por mais 30 minutos. Após esse tempo o béquer foi colocado sobre um ímã para decantar e o sobrenadante ser separado.

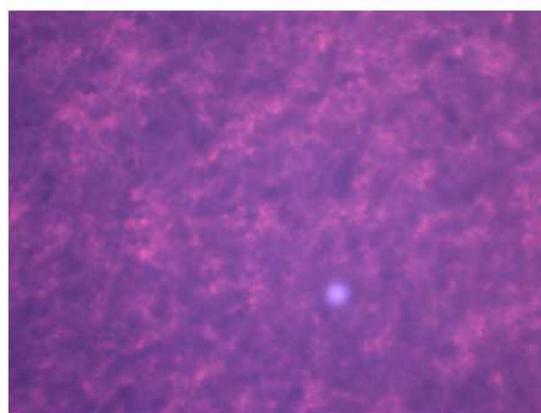
O decantado obtido apresentava características de um compósito líquido, não se assemelhando a um pó de partículas precipitadas. Deste modo, este fluido decantado, foi estudado por microscopia ótica e sua composição química estudada por técnicas analíticas.

As medidas de microscopia ótica foram realizadas utilizando um microscópio da marca Axiostar plus com lente de aumento de 100x com auxílio do óleo de imersão. Para isso, uma gota de material (ferrofluido ou amostra) é depositada em cavidade confeccionada, utilizando uma folha de papel *parafilm*®, que se encontra entre a lâmina e a lamínula. As imagens típicas obtidas são apresentadas na figura 11.

Realizamos dosagens por dicromatometria da amostra para detecção do ferro presente, e a partir dos diferentes volumes encontrados ao se realizar tal procedimento foi possível perceber que se trata de um sistema heterogêneo. O que foi confirmado pelas fotos obtidas com o auxílio do microscópio ótico.



Ferrofluido verdadeiro CoFe_2O_4



**Nanopartículas de CoFe_2O_4
incorporadas em solução de laponita**

Figura 11: Imagem típica obtida em microscopia ótica.

De fato, a partir das microscopias óticas acima foi possível avaliar o estado da dispersão obtida e compará-lo com um fluido magnético estável a base de nanopartículas de ferrita de cobalto, evidenciando a heterogeneidade da amostra e com isso a necessidade de desenvolver uma estratégia de caracterização química diferenciada.

Neste contexto, se fez necessário a realização de três novas sínteses irmãs da primeira. Uma destas sínteses foi totalmente aberta com ácido a fim de detectarmos a estequiometria da amostra, para isso foram utilizadas as técnicas de dicromatometria e EDX.

3. Caracterização química das amostras sintetizadas

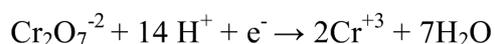
A análise das características de uma amostra pode ser feita por diversos métodos experimentais, que serão usadas na análise do comportamento do material que é escopo deste trabalho, assim como o aparato experimental utilizado. Este tópico está dividido da seguinte forma, inicialmente apresento as técnicas para determinação estequiométrica (quantitativamente) dos elementos químicos formadores do fluido e em seguida as técnicas de caracterização morfológica, estrutural e magnética das nanopartículas aqui sintetizadas.

3.1. Dicromatometria:

A dicromatometria é vastamente utilizada na determinação do teor de ferro em determinadas amostras de minérios, posto que é um método se baseia na titulação do ferro, previamente reduzido pelo cloreto de estanho II a ferro II, com solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois este é um forte oxidante quando em meio ácido, e também por que em meio básico o dicromato se converte em cromato.

O dicromato de potássio não é um agente oxidante tão poderoso quanto o permanganato de potássio apesar de ter muitas vantagens sobre este reagente, podendo ser obtido puro, é um padrão primário excelente por se manter estável até atingir seu ponto de fusão. É possível precisar exatamente a concentração da solução por meio da pesagem do sal seco e puro e da dissolução no volume apropriado de água. Procedendo de maneira a proteger as soluções de evaporações é possível torna-las indefinidamente estáveis. As soluções de permanganato são mais facilmente reduzidas por matéria orgânica que as dicromato, sendo estas estáveis em relação à luz. O dicromato de potássio é, por isso, especialmente valioso na determinação do ferro em minérios de ferro: o minério é usualmente dissolvido em ácido clorídrico, o ferro (III) é reduzido a ferro (II) e a solução é então titulada por solução padrão de dicromato.

Em solução ácida, a redução do dicromato pode ser representada por:



Devido a impossibilidades no que tange a percepção visual do ponto final da titulação, geradas pela coloração verde que ocorre graças à redução do dicromato de potássio em íons Cr^{+3} , se faz necessário à utilização de um indicador redox que proporcione mudança de cor

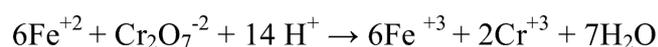
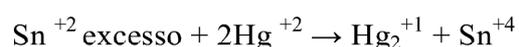
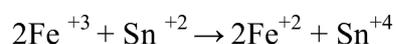
forte e segura, podendo ser o ácido N- fenilntranílico e o difenilaminossulfonato de sódio. Na titulação de ferro (II) em presença de ácido clorídrico ou sulfúrico, a difenilamina e seus derivados não dão um ponto final nítido e a mudança de coloração ocorre prematuramente em virtude de oxidação parcial do indicador antes da completa oxidação do ferro (II). Entretanto, a adição de ácido fosfórico assegura uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência; o ácido fosfórico forma um complexo com o íon ferro (III) baixando assim o potencial do sistema ferro (III) /ferro (II).

POTENCIAL	VOLTAGEM
Redução $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}/\text{Cr}^{+3}$	+1,33 V
Redução do indicador	+0,76V
Redução normal $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$	+0,77V
Potencial de redução normal $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, após a adição da solução fosfo- sulfúrica	+0,51V

Tabela 2: Potenciais de redução dos elementos.

Há necessidade também de se adicionar ao meio reacional uma solução de cloreto de mercúrio (II) para que este reaja com o excesso de cloreto de estanho (II). O cloreto estanho (II) é um redutor forte e se ficasse em solução consumiria o dicromato, levando a erros na determinação do teor de ferro na amostra.

Reações:



Com base nos experimentos realizados em laboratório é possível concluir que a análise volumétrica de oxirredução compreende as titulações em que há transporte de elétrons, onde o agente oxidante ganha elétrons e se reduz e o agente redutor fornece elétrons e se oxida.

Utilizando então a técnica de dicromatometria descrita acima obtivemos a dosagem do íon ferro para o decantado obtido. A análise foi realizada em triplicata, com um desvio padrão percentual de 15,4 indicando uma concentração de ferro na amostra de 0,36 mol/L. Este resultado está em bom acordo com o número de mols inicial de ferro e indica um rendimento de 100% para reação de coprecipitação.

3.2. Espectroscopia de Raio X de energia dispersiva - EDX

É uma técnica espectroscópica utilizada para se fazer a análise de materiais maciços e permite a caracterização estequiométrica de uma amostra. Baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada⁶⁶. A excitação dos elementos se deve aos raios X emitidos por tubo de raios X, ou raios X ou gama, através de uma fonte radioativa, o que permite a emissão de linhas espectrais com energias características (raios X característicos) associando assim a concentração das amostras as suas intensidades.

Quando ocorre a excitação de um átomo de um elemento presente na amostra, é natural que o mesmo sofra a ejeção dos elétrons dos níveis mais internos, conseqüentemente os elétrons mais externos realizam um salto quântico a fim de preencher a vacância deixada pelo elétron ejetado. Cada uma destas transições eletrônicas é associada à emissão de um fóton de raios X de energia característica, podendo ser utilizado para identificação do átomo emissor.

Nesse contexto o EDX faz uso do espectro de raios X emitidos por uma amostra sólida bombardeada com um feixe focalizados de elétrons para obter uma análise química localizada. A análise qualitativa envolve a identificação das linhas no espectro e é relativamente simples devido à própria simplicidade do espectro de raios X. Já a análise quantitativa (determinação das concentrações dos elementos presentes) é feita a partir das intensidades de cada elemento na amostra e para os mesmos elementos em Padrões de calibração de composição conhecida.

Neste trabalho, utilizaremos a técnica de EDX de modo semi-quantitativo, para determinar as razões massivas entre os elementos Fe/Co e Fe/Si. Para essa análise, utilizou-se um espectrômetro de EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos

que vai do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$). Deste modo foi possível construir o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando assim identificar os elementos presentes na amostra, o que é apresentado na figura 12.

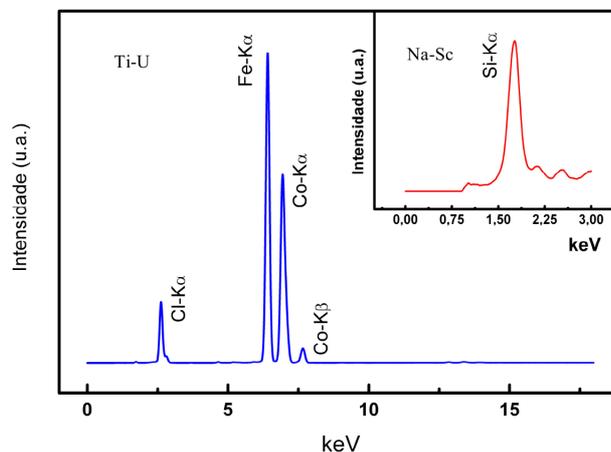


Figura 12: Espectro de Energia dispersiva de fluorescência de raios-X, destacando a região de energia referente aos elementos de interesse para este trabalho.

Como resultado qualitativo tem-se a porcentagem de cada elemento de interesse presente na amostra após a síntese:

Amostra	%Fe	% Co	X_M	Fe/Co	%Si	Si/Fe
LPCo	40,16	19,93	0,33	2/1	1,26	1/32

Tabela 3: Porcentagens obtidas a partir das medidas de EDX.

A partir dos dados presentes na tabela e da concentração de ferro obtido através da dicromatometria, foi possível através de cálculos estequiométricas calcular o valor da porcentagem em peso da Laponita em relação a ferrita de cobalto sendo igual a 2,5%. Na literatura um trabalho semelhante envolvendo a imobilização de nanopartículas de maguemitita em Laponita, na forma de um nanocompósito, obteve um sistema coloidal homogêneo, mas para concentrações de Laponita superiores⁶⁷ a 50%. O que corrobora nosso resultado de um sistema compósito não homogêneo envolvendo nanopartículas de ferrita de cobalto e nanoplaquetas de Laponita. Neste contexto, este trabalho se apresenta como um resultado

preliminar inspirador no design de novas sínteses, envolvendo quantidade crescentes de Laponita buscando um sistema homogêneo e estável.

4. Caracterização Estrutural, Morfológica e Magnética.

4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O tamanho das partículas em um coloide influencia na estabilidade coloidal do mesmo, pois em um fluido estável as partículas não podem se agregar. Para que isso não ocorra o diâmetro da partícula precisa ter uma ordem de grandeza que proporcione a manutenção desta em suspensão no meio carreador pela agitação térmica, mesmo no caso do fluido magnético submetido a um campo. Quando exposto a um gradiente de campo magnético podem aparecer regiões de gradiente de concentração no fluido magnético; com isso pode ocorrer a separação do sistema em duas fases distintas. Por esse motivo o desenvolvimento de técnicas de síntese de nanopartículas para elaboração de coloides tende a produzir partículas de menores diâmetros e cada vez menos polidispersos. Neste contexto, insere-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura que permite o estudo morfológico e a avaliação do tamanho médio das nanopartículas. Neste trabalho as micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL modelo JEM 3010 instalado no Laboratório Nacional de Luz Sincontron (LNLS). Para realização das medidas de TEM uma gota diluída do decantado, obtido após a síntese, foi depositada e dispersa por ultrassom sobre uma tela recoberta com uma rede de carbono e logo após a água é evaporada sobre vácuo.

Apresentamos abaixo uma micrografia típica obtida (figura 13) para as amostras deste trabalho, onde podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas (*rock shapelike*) com uma certa distribuição em tamanho. Para deduzir a distribuição em tamanho da amostra, consideramos de 200 a 300 partículas (tomadas em diferentes micrografias) e com auxílio do programa que analisa semi-automaticamente as imagens, o perímetro destas partículas é estimado. Utilizando a escala presente nas micrografias e proporcional ao aumento utilizado, um histograma em tamanho das partículas pode ser obtido e é apresentado na figura 13.

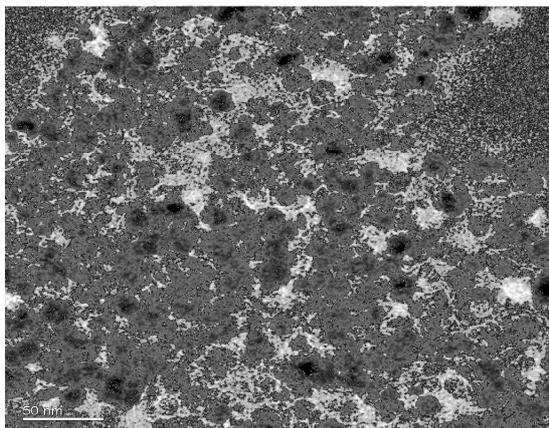


Figura 13: Clichê de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 14 mostrara que o melhor ajuste para o histograma de diâmetro das nanopartículas é obtido por meio de uma distribuição log-normal.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (9)$$

em que d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s corresponde a largura característica da polidispersão associada à distribuição. Ainda, a partir do parâmetro s da distribuição, é possível definir o diâmetro mais provável $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(-s^2/2)$. O diâmetro característico d_0 pode ainda ser relacionado ao d_{RX} pela expressão⁶⁸ $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s^2)$.

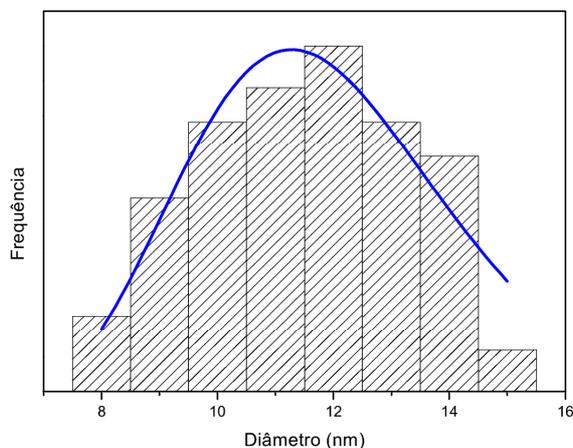


Figura 14: Histograma da variação do diâmetro das partículas.

No caso da amostra sintetizada neste trabalho, os valores obtidos para d_0 , d_{mp} , s , $\langle d \rangle$ e d_{RX}^{calc} , são apresentados na tabela 4.

Amostra	d_0	S	d_{mp}	$\langle d \rangle$	d_{RX}	d_{RX}^{calc}
LPCo	13,0 nm	0,22	13,64nm	12,88 nm	13,9 nm	14,67 nm

Tabela 4: Parâmetros determinados a partir da análise da micrografia apresentada na Figura 15 com uma distribuição log-normal, e a comparação com os resultados de difração de raios-X.

4.2. Difratometria de Raios-X

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino decorrem da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios-X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada, pois, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios-X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A existência de feixe difratado, só em certas direções privilegiadas do espaço, é uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina e a bem conhecida lei de Bragg⁶⁹ relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar de uma família de planos reticulares $\{hkl\}$.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

em que n é a ordem da interferência.

A partir do ângulo de difração e do comprimento de onda, é possível calcular as distâncias interplanares por meio da equação 12, e assim a intensidade relativa dos picos difratados comparados com os valores das fichas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para cada material. A indexação dos picos característicos é relativa às famílias do plano (hkl) da estrutura cristalina. A distância interplanar está relacionada aos índices de Miller, e considerando a simetria cúbica do espinélio podemos calcular o parâmetro de malha

das partículas, através da: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$. Assim, foi possível determinar

$\langle a \rangle^{calc} = 0,83nm$ que está em bom acordo com o valor ASTM que é igual a 0,833 nm.

Portanto realizamos difratogramas de pó da amostra obtida após lavar o decantado com acetona e secar em atmosfera inerte em estufa a 80°C. O pó obtido tem características higroscópicas e, portanto é mantido em recipiente fechado e atmosfera inerte. O espectro de difração de raios X, obtidos utilizando-se a radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), onde a intensidade difratada varia em função do ângulo de difração 2θ são apresentados na figura 15 para partículas de ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$).

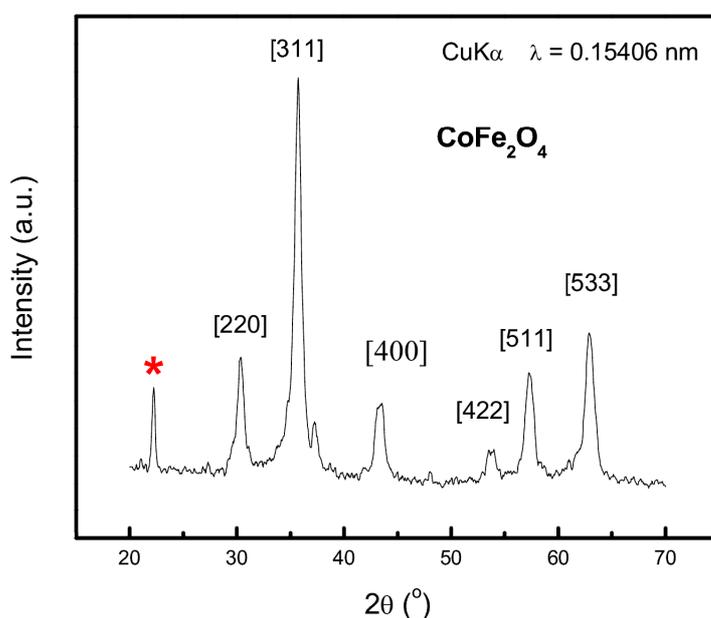


Figura 15: Diagramas de difração de raios-X, para amostra a base de ferrita de Co.

As linhas indexadas são características de estrutura cúbica do tipo espinélio, onde as posições dos picos e as intensidades relativas estão em bom acordo com o ASTM card n° 22-1086 para a ferrita de Cobalto. Ainda o pico não indexado ($2\theta=21^\circ$) está relacionado a Laponita presente no pó e que confere a este suas características higroscópicas⁶⁷.

Por outro lado, o alargamento das linhas de difração é essencialmente devido ao tamanho nanométrico das partículas. Portanto, utilizando a fórmula de Scherrer⁷⁰ que relaciona a dimensão de nanocristais com a largura do feixe difratado, é possível calcular o tamanho médio das nanopartículas:

$$d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Em que β é a largura a meia altura do pico de difração e k é igual⁷⁰ a 0,9. Ao utilizarmos a largura à meia altura do pico, devemos descontar a largura intrínseca, introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Esta pode ser obtida a partir da largura a meia altura do pico observado, utilizando-se um monocristal padrão (no caso de nosso experimento, o silício). Para a amostra da figura 15 o valor de d_{RX} é determinado na tabela 4, apresentada na seção anterior.

4.3. Medidas de magnetização

Todas as medidas magnéticas realizadas neste experimento foram feitas em um *Physical Property Measurement System*, da *Quantum Design*, comercialmente denotado como PPMS[®]. Este aparelho é capaz de efetuar um número de medidas automatizadas, com controles de ambiente que incluem o uso de campos magnéticos de até 9 T e temperaturas entre 2 e 400 K. Este sistema oferece várias opções de modos de operação para se efetuar medidas. Neste trabalho, utilizamos o modo VSM, sigla para *Vibrating Sample Magnetometer*, Seu funcionamento consiste basicamente em inserir uma amostra em um campo magnético uniforme, de forma a magnetizá-la. Essa amostra é, então, sujeita a uma vibração senoidal de modo a produzir um campo magnético que induz uma tensão em bobinas localizadas próximas à amostra⁷¹. A tensão induzida nessas bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra, mas não depende da intensidade do campo magnético externo aplicado⁷².

Como o interesse inicial da associação das nanopartículas magnéticas as nanoplaquetas de Laponita, está na aplicação desses novos materiais, e em técnicas teranósticas, o comportamento magnético à temperatura ambiente torna-se extremamente relevante. As medidas realizadas neste trabalho, foram efetuadas a partir do congelamento da amostra em ausência de campo, neste caso, a medida é chamada do tipo ZFC (resfriamento sem campo, do inglês *zero Fielding cooling*)⁷³. Foi obtido o ciclo de histerese, a 300 K, para amostra na forma de pó, em campo aplicado entre -90 kOe a 90 kOe.

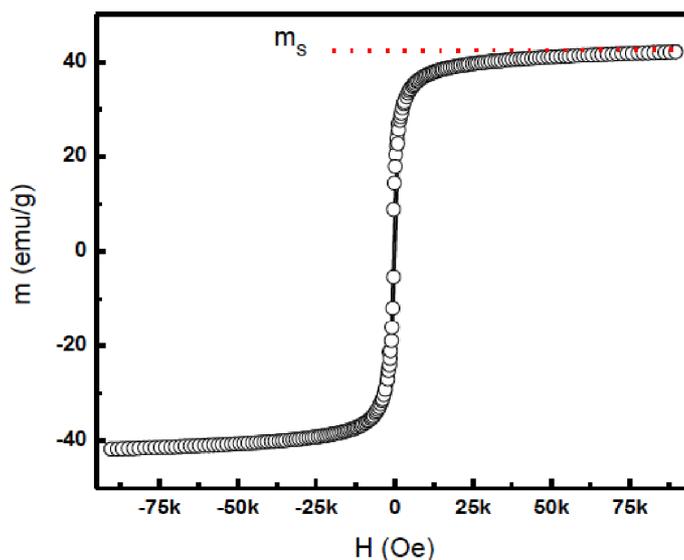


Figura 16: Ciclo de Histerese a 300 K para a amostra LPCo de Ferrita de Cobalto.

A figura 16 apresenta o ciclo de histerese a 300K para a amostra LPCo, podemos verificar que a amostra está totalmente saturada a temperatura ambiente, apresentando magnetização de saturação igual a 42 emu/g. Verificamos ainda, a presença de pequena histerese no ciclo obtido, o que é melhor detalhado na figura 16. A partir da figura 17 é possível determinar, os parâmetros de histerese tais como, magnetização remanente, $M_R=9$ emu/g, campo coercivo igual a 330 Oe e campo de irreversibilidade H_{ir} igual a 4.200 Oe.

Amostra	d_{RX} (nm)	$m_S^{(300\text{ K})}$ (emu/g)	H_c (Oe)	H_{irr} (Oe)
LPCo	13,9	42	330	4200

Tabela 5: Parâmetros extraídos do ciclo de histerese a 300K

O campo de irreversibilidade se compara ao campo interno efetivo $H_{ef} = 2E_a / \mu_o \mu$, que mantém o momento magnético alinhado ao eixo de fácil magnetização do material.⁷⁴

Deste modo o valor do campo de irreversibilidade permite avaliar a magnitude da energia de anisotropia associada à barreira que previne a relaxação termicamente ativada do momento magnético. A partícula estudada neste trabalho apresenta um campo de

irreversibilidade bastante elevado comparável ao campo de irreversibilidade de uma nanopartícula de ferrita de cobalto de diâmetro⁷⁵ 38nm, obtida por precipitação homogênea em hexametilenoamina como meio de síntese. Este elevado valor pode estar associado à interação entre as nanopartículas e as nanoplaquetas precipitadas conjuntamente

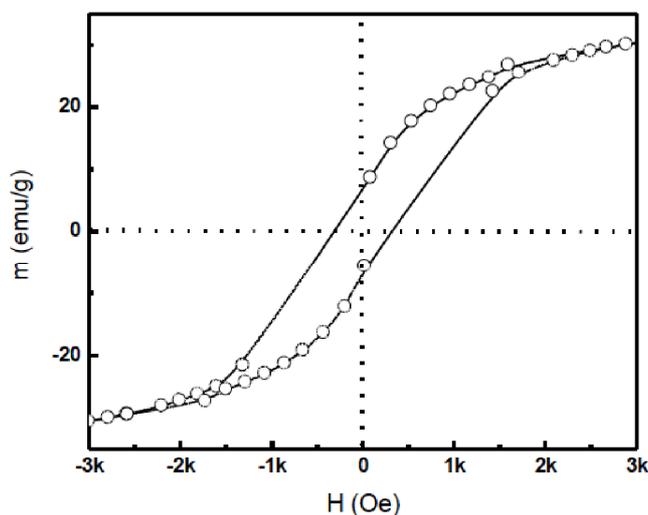


Figura 17: Insert do ciclo de histerese obtido a temperatura de 300 K

De fato, as propriedades magnéticas apresentadas pela amostra produzida neste trabalho, apontam grande potencial para aplicações biológicas em procedimentos diagnósticos como ressonância magnética nuclear (RMN), carreador magnético de drogas e hipertermia. Tais aplicações exploram as duas maiores vantagens dos óxidos de ferro: sua baixa toxicidade em seres humanos e a possibilidade de se controlar sua magnetização⁷⁶. No caso das aplicações em hipertermia⁷⁷ o mecanismo mais importante para o aquecimento gerado pelas partículas monodomínio é o mecanismo de relaxação do momento magnético, que pode ocorrer de dois modos: modo rotacional (de Brown) e modo de Néel. No modo de Néel, temos a perda de energia associada a uma “fricção interna” devido ao movimento do momento magnético em um campo magnético externo que resulta na geração de calor. A quantidade de calor gerada então será proporcional à abertura do ciclo de histerese, e por consequência da anisotropia magnéticas das nanopartículas. Neste contexto, a amostra LPCo produzida neste trabalho, apresenta anisotropia superior a esperada para uma nanopartícula de ferrita de cobalto de mesmo diâmetro, o que garante a existência de histerese mesmo a temperatura ambiente diferentemente de outras nanopartículas de ferritas superparamagnéticas.

5. Conclusão

Neste trabalho inspirados na etapa de coprecipitação hidrotérmica, da elaboração de nanocoloides, realizamos a coprecipitação das nanopartículas de ferrita de cobalto em solução de Laponita com intuito de se obter um produto final que exiba um comportamento magnético a partir da integração de dois sistemas constituídos por dispersões coloidais em meio aquoso.

O preparo da solução de Laponita teve todo o cuidado envolvendo a questão do pH, já que o mesmo apresenta uma faixa bem estreita de intervalo, afim de garantir a estabilidade termodinâmica da estrutura cristalina das nanoplaquetas, Com base no diagrama de fases da Laponita, procuramos preparar a dispersão na sua fase líquida isotrópica fixando então a concentração de Laponita em 0,5% e a força iônica sendo então determinada pelo ácido glicérico.

Realizamos dosagens por dicromatometria da amostra para detecção do ferro presente, e a partir dos diferentes volumes encontrados ao se realizar tal procedimento foi possível perceber que se trata de um sistema heterogêneo e com isso a necessidade de desenvolver uma estratégia de caracterização química diferenciada, foi com isso que se fez necessária à realização de três novas sínteses irmãs da primeira. Uma destas sínteses foi totalmente aberta com ácido a fim de detectarmos a estequiometria da amostra, para isso foram utilizadas as técnicas de dicromatometria e EDX. Através da dicromatometria obtivemos a dosagem do íon ferro para o decantado obtido. A análise foi realizada em triplicata, com um desvio padrão percentual de 15,4 indicando uma concentração de ferro na amostra de 0,36 mol/L. Este resultado está em bom acordo com o número de mols inicial de ferro e indica um rendimento de 100% para reação de coprecipitação.

A partir do resultado qualitativo em porcentagem de cada elemento de interesse presente na amostra após a síntese, bem como concentração de ferro obtido através da dicromatometria, foi possível através de cálculos estequiométricos calcular o valor da porcentagem em peso da Laponita em relação à ferrita de cobalto sendo igual a 2,5%. Na literatura um trabalho semelhante envolvendo a imobilização de nanopartículas de maguemita em Laponita, na forma de um nanocompósito, obteve um sistema coloidal homogêneo, mas para concentrações de Laponita superiores⁶⁷ a 50%. O que corrobora nosso resultado de um sistema compósito não homogêneo envolvendo nanopartículas de ferrita de cobalto e nanoplaquetas de Laponita. Neste contexto, este trabalho se apresenta como um resultado

preliminar inspirador no design de novas sínteses, envolvendo quantidades crescentes de Laponita buscando um sistema homogêneo e estável.

Ainda para a amostra deste trabalho a partir da observação de uma micrografia típica, podemos ver que as partículas são aproximadamente esféricas com uma certa distribuição em tamanho, cujo diâmetro médio é da ordem de 13nm. Para deduzir a distribuição em tamanho da amostra, consideramos de 200 a 300 partículas (tomadas em diferentes micrografias) e com auxílio do programa que analisa semi-automaticamente as imagens, o perímetro destas partículas é estimado, verificamos que a polidispersão em tamanho apresentada pela ferrita de cobalto, deduzida a partir de uma distribuição log-normal, é pequena quando comparada a síntese tradicional de nanopartículas usadas na elaboração de ferrofluidos⁴¹. A difração de raio-X permitiu confirmar a estrutura cristalina do tipo espinélio das nanopartículas, bem como mostrou a presença de um pico associado na literatura à presença das nanoplaquetas de Laponita. Somando-se a isso a partir da largura a meia altura do pico mais intenso observado para a estrutura espinélio, utilizando-se a fórmula de *Sherrer* foi possível determinar o tamanho do nanocristal d_{RX} como sendo 13,9nm.

Como já foi dito, o interesse inicial da associação das nanopartículas magnéticas as nanoplaquetas de laponita, está na aplicação desses novos materiais, e em técnicas teranósticas, o comportamento magnético à temperatura ambiente torna-se extremamente relevante, assim, foi possível perceber que a partícula estudada neste trabalho apresenta um campo de irreversibilidade bastante elevado comparável ao campo de irreversibilidade de uma nanopartícula de ferrita de cobalto de diâmetro⁷⁵ 38nm. A elevada anisotropia apresentada por nossa amostra garante a existência de histerese mesmo a temperatura ambiente tornando-a bastante promissora para aplicações em hipertemia magnética.

6. Referências

- ¹ Li B., Wang X.Y., Yuan H.T., Zhang Y.S., Song D.Y., Zhou Z.X., J. App. Electrochem. 29, 855, 1999.
- ² K. Hayashi, M. Nakamura, W. Sakamoto, T. Yogo, H. Miki, S. Osaki, M. Abe, T. Matsumoto, K. Ishimura. Theranostics, 2013; 3 (6): 366-376.
- ³ Rosensweig, R. E.; Ferrohydrodynamics. Dover Publications Inc.: New York, 1997.
- ⁴ C. Y. Matuo, F. A. Tourinho, M. H. Sousa, J. Depeyrot, A. M. Figueiredo Neto, Braz. J. Phys. 32, 458 (2002).
- ⁵ A. Mouchid, E. Lecolier and H. van Damme, P. Levitz, Langmuir 14, 4718-4723 (1998).
- ⁶ Wohlfarth. E. P.; Ferromagnetic Materials, Volume III, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982
- ⁷ Bitter, F.; Phys. Rev. 1932, 41, 507.
- ⁸ Papell, S.; US Patent 3215572, 1965
- ⁹ Kaiser, R.; Rosensweig, R. E.; NASA Report 1969, NASA CR-1407
- ¹⁰ Khlafalla, S. E.; Reimers, G. W.; US Patent 3764540, 1973
- ¹¹ Massart, R.; IEEE Trans. Magnetics. 1981, MAG-17 (2), 1247
- ¹² Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; Braz J Phys 1998, 28 (4), 413.
- ¹³ Cabuil, V.; Tese de Doutorado, Université Paris VI, França, 1987
- ¹⁴ Ju-Nam, Y.; Lead, J. R.; Sci. Tot. Environ. 2008, 400, 396.
- ¹⁵ K. Raj , B. Moskowitz, R. Casciari; Advances in ferrofluid technology, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 149 174-180. 1995
- ¹⁶ Disponível em (<http://www.ferrotec.com/products/ferrofluid/audio>) acessado em maio de 2013
- ¹⁷ B. A. Finlayson; *Journal of Fluid Mechanics*. 40: 753-767. 1970
- ¹⁸ G.T. Ngatu, N.M. Wereley, J.O. Karli, R.C. Bell. *Smart Materials and Structures*, 17 045022. 2008
- ¹⁹ Chunlin Miao, et al., *Proceedings of SPIE*, Vol. 6671 pp. 667110. 2007
- ²⁰ E. Hasmonay, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 1998
- ²¹ J.C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, D. Salin, *J. Physique Lettres* 46, L119. 1985
- ²² Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- ²³ Q. A. Pankhurst *et al*; *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 R167–R181. 2003
- ²⁴ Lacava, Z. G. Marques e Moraes, P. César. *Aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas*; UNIVERSIA. [Online] 08 de 10 de 2004. [Citado em: 05 de 05 de 2013.] disponível em <http://www.universia.com.br/materia/materia.jsp?id=5285>; 2004.
- ²⁵ H. Panepucci, J. P. Donoso, A. Tannús, N. Beckman and T. Bonagamba, *Ciência Hoje*. 4(20), 46 (1985).

-
- ²⁶R.S. Ningthoujam, R.K. Vatsa, Amit Kumar, B.N. Pandey; *Functionalized Magnetic Nanoparticles: Concepts, Synthesis and Application in Cancer Hyperthermia; Functional Materials Preparation, Processing and Applications* 2012, Pages 229–260
- ²⁷ Vinícius F. Castro *et al.* Biocompatible and magnetic properties of nanocomposites for use in magnetohyperthermy, *Revista Brasileira de Física Médica*. 4(1):79-82. 2010
- ²⁸Q. A. Pankhurst *et al.*; *Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 224001, 2009
- ²⁹ Aquino, R. Gomes, J. A. Tourinho, F. A. Dubois, E. Perzynski, R. Silva, G. J. Depeyrot, J. J. *Magn. Mater.*, 289, 431, 2005
- ³⁰ J. C. Bacri R. Perynski and D. Salin *La Recherche* 118(192), 1149(1987)
- ³¹ *Proceedings of the 9th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Minneapolis, MN, USA, 2012*
- ³²Tourdias *et al.*; *Assessment of Disease Activity in Multiple Sclerosis Phenotypes; Radiology: Volume* 264: Number 1—July 2012
- ³³U. Häfeli, W. Schupt, J. Teller, M. Zborowski. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. Plenum Press, New York (1997).
- ³⁴Synthetic Ligand-Coated Magnetic Nanoparticles for Microfluidic Bacterial; Separation from Blood Jung-Jae Lee, Kyung Jae Jeong, Michinao Hashimoto, Albert H. Kwon, Alina Rwei, Sahadev A. Shankarappa, Jonathan H. Tsui, and Daniel S. Kohane; *Nano Letters* January 31, 2013.
- ³⁵ C. Emsellem, “*Dea de Chimie Appliquée et Genie des Procédés Industriels*”. Université Pierre et Marie Curie. Paris (1995).
- ³⁶ U. Häfeli, S. M. Sweeney, B. A. Beresford, J. L. Humm, R. M. Macklis. *Nucl. Med. Biol. Int. J. Rad. Appl. Instr. Part B* 22: 147-155 (1995).
- ³⁷ Reif F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (1965).
- ³⁸ M. I. Shiliomis, *Sob. Phys. USP.* 17, 153 (1974)
- ³⁹ Campos, A. F. C.; Tourinho, F. A.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. ; Depeyrot, J.; *Eur. Phys. J. E.* 2001, 6, 29.
- ⁴⁰ Aquino, R.; *Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 1998.*
- ⁴¹ Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L.; *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 1168.
- ⁴² P. Pascal. *Nouveau traité de Chimie Minerale*, tome XVII, premier fascicule, Masson Et Cie, Éditeurs, Paris – França (1967).
- ⁴³ Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C.H.; *Inorganic Chemistry*, 2^a ed. Oxford University Press: London, 1995.
- ⁴⁴ Olavo, L.S.F.. *Desenvolvimento Histórico dos Conceitos da Física*, Brasília (2007).

-
- ⁴⁵Cullity, B.D.; Graham, C.D. (2005). *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons. ISBN 0-201-01218-9.
- ⁴⁶Chikazumi, Sōshin (2009). *Physics of ferromagnetism*. (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press. ISBN 9780199564811.
- ⁴⁷ L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Annales de Physique (Paris)* 3, 137–198 (1948).
- ⁴⁸B. D. Cullity, C. D. Graham; *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley IEEE Press (2008).
- ⁴⁹ T. Inoue. *J. Electrochem. Soc. Japan.* 23, 24 (1955).
- ⁵⁰R. C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley, New York.
- ⁵¹E.P. Wohlfarth, “Ferromagnetic Materials”. Volu 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).
- ⁵² L. Néel, *Ann, Geophys.* 5, 99 (1949); *C.R.Acad. Sci.* 228, 664 (1949)
- ⁵³Yu.L. Raikher, M.I. Shiliomis, in *Relaxation phenomena in condensed matter*. Ed. W. Coffey. *Advances in Chemical Physical Series*, Vol. 87, 595 (1994)
- ⁵⁴W. Stumm, “Chemistry of the Solid-Liquid interface”, Wiley e Sons: New York, (1992)
- ⁵⁵S.A .Solín, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27, 89-115 (1997).
- ⁵⁶A .Mourchid, E. Lecolier and H. van Damme, P. Levitz, *Langmuir* 14, 4718-4723 (1998).
- ⁵⁷ M. Kroon, G.H. Wegdam and R. Sprik, *Phys. Rev. E* 54, 6541-6550 (1996).
- ⁵⁸ D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay and J. Meunier, *Europhys. Lett.* , 45, 52-57(1999).
- ⁵⁹ F. Cousin, V. Cabuil, P. Levitz, *Langmuir*, 18, 1466 (2002).
- ⁶⁰Antonio A. S. Alfaya e Lauro T. Kubota. *A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biosensores*. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 5, 835-841, 2002
- ⁶¹ LLHench, JKWest; West, Jon K. (1990). "The Sol-Gel Process". *Chem. Rev.* 90 : 33–72.
- ⁶²A. C. F. M. Costa; M. R. Morelli; R. H. G. A. Kiminami, Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica* vol.49 no.311 São Paulo July/Sept. 2003
- ⁶³Patnaik, *Analytical Chemistry P. Dean Handbook*, 2^a ed. McGraw-Hill, 2004.
- ⁶⁴ K. Haneda, A. H. Morrish, *IEEE trans Man* 25, 3 (1989), 2597
- ⁶⁵Goldman, Alex. *Modern Ferrite Technology*. 2^a Ed. Ferrite Technology. Pittsburgh, PA, USA, 2006.
- ⁶⁶Bertin, E.P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. London: Plenum Press, 1975. 1079 p.
- ⁶⁷ Vassilios Tzitzizios, *a Georgia Basina, a Aristides Bakandritsos, b Costas G. Hadjipanayis, c HuiMao, d Dimitrios Niarchos, a George C. Hadjipanayis, e Jiri Tucekfg and Radek Zboril*fg, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 5418-5428.
- ⁶⁸E. Tronc, D. Bonnin, *J. Phys. Lett.* 46, L437 (1985).

-
- ⁶⁹ D. Halliday and R. Resnick. *Física 3*, Livros Técnicos e Científicos Editora, 4ª edição, Rio de Janeiro (1984).
- ⁷⁰ C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- ⁷¹ Da Silva F.G. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília 2009.
- ⁷² C-R.Lin, R-K.Chiang, J-S.Wang and T-W.Sung. "Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles". *J. Appl. Phys.* 99, 08N710 (2006).doi: 10.1063/1.2172891
- ⁷³ D. Peddis, M. V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari and D. Fiorani. J. “Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe₂O₄ Nanoparticles”.*Phys. Chem. B* 112, 8507–8513 (2008). DOI: 10.1021/jp8016634
- ⁷⁴ D. Fiorani, A.M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, H. Romero, *Physica B*, 320, 122 (2002).
- ⁷⁵ Zhigang Liu et al., *Journal of Nanomaterials* (2008). Article ID 921654
- ⁷⁶ Chastellain, M.; Petri, A.; Gupta, A.; Rao, K. V.; Hofmann, H.; *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 235.
- ⁷⁷ Kalambur, V. S.; Han, B.; Hammer, B. E.; Shield, T. W.; Bischof, J. C.; *Nanotechnology* 2005, 16, 1221.