

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: O COBALTO. MAGNETIC NANOPARTICLES: THE COBALT

Vagner Sargentelli e Antonio P. Ferreira

*Laboratório de Materiais Fotônicos, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
Rua Prof. Francisco Degni, s/n, CEP: 14.801-970, C. P. 355, Araraquara – SP, Brasil.*

Resumo: O desenvolvimento de nanopartículas magnéticas tem sido levado a cabo devido à sua importância tecnológica. Os materiais nanoparticulados magnéticos exibem uma série de propriedades interessantes, entre as quais citam-se as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas. As nanoestruturas podem ser utilizadas em microeletrônica e em medicina, como em: memória magnética, transporte magnético de complexos bioquímicos, imagem de ressonância magnética, entre outras. As propriedades magnéticas de nanopartículas são muito sensíveis aos seus tamanhos e às suas formas. Nesse sentido, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de controlar a forma e a distribuição do tamanho das nanopartículas. Nas últimas décadas nanoestruturas constituídas por óxidos de ferro foram intensamente estudadas. Todavia, mais recentemente, o foco das pesquisas tem se voltado para outros metais de transição. Dentre estes, o cobalto vem sendo investigado em decorrência de sua alta susceptibilidade magnética. Neste contexto, o presente artigo tem o objetivo de apresentar e efetuar uma análise comparativa das mais significativas vias sintéticas empregadas até o presente momento para se obter nanopartículas de cobalto.

Palavras-chave: Nanopartículas, cobalto.

Introdução

As aplicações de nanopartículas magnéticas vêm permitindo avanços significativos na informação atual sobre esses materiais e nas tecnologias biológicas, as quais incluem o armazenamento de informações, sensores magnéticos, bio-separadores e desenvolvimento de novos medicamentos [1-2]. As nanopartículas magnéticas oferecem várias possibilidades de aplicação em biomedicina. Isto porque esses materiais apresentam tamanho na extensão de alguns a dezenas de nanômetros, os quais são menores ou comparáveis ao tamanho de uma célula (10 – 100 μm), de um vírus (20 – 450 nm), de uma proteína (5 – 50 nm) ou de um gene (2 nm de largura e 10 – 100 nm de comprimento) [3-4]. Isto significa que as nanopartículas podem ser empregadas como uma entidade biológica.

Certamente, esses materiais podem ser revestidos com moléculas biológicas para fazer com que os mesmos interajam com outras espécies biológicas e, desse modo, fornecendo um meio controlável de endereçamento dessas espécies no organismo [5]. Além disso, os materiais nanoestruturados são magnéticos, o que significa que os mesmos seguem as leis de Coulomb e podem, portanto, serem manipulados por um campo magnético externo [6-7]. Também, as nanopartículas magnéticas podem responder a uma variação magnética em função do tempo, o que conduz a um efeito de transferência de energia do campo magnético excitante para as nanopartículas [8]. Assim, as nanoestruturas podem sofrer aquecimento, o que propicia o seu uso como agentes epitérmicos ou como agentes quimioterápicos e radioterápicos, conduzindo a uma destruição das células malignas [9].

Pode-se dizer que muitas pesquisas realizadas nas últimas décadas foram enfocadas em óxidos de ferro. Estas estruturas foram identificadas como proeminentes para experimentação devido às suas habilidades para produzir um momento de dipolo sobre a aplicação de um campo magnético. Entretanto, mais recentemente, algumas pesquisas têm colocado ênfase sobre as nanoestruturas compostas por outros metais de transição (Ni e Co e suas ligas) [10]. Estes metais possuem várias propriedades que são mais ideais do que àquelas observadas para os óxidos de ferro. Metais de transição magnéticos nanoestruturados exibem comportamento ferromagnético, enquanto que àqueles de ferro exibem comportamento superparamagnético. As estruturas ferromagnéticas produzem um momento magnético maior do que as estruturas superparamagnéticas. Também, os metais de transição retêm suas propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético, enquanto que as nanoestruturas de óxido de ferro não retêm. Nanopartículas de Fe_3O_4 apresentam uma definição magnética pobre e difícil controle das propriedades magnéticas. Muitas complicações são encontradas em seus procedimentos de síntese, a saber: uma mistura de muitas fases de óxidos de ferro, baixa cristalinidade e grande dispersão no tamanho das partículas. Todas essas confusas com a interpretação das propriedades magnéticas [10].

As propriedades magnéticas de nanoestruturas são muito sensíveis aos seus tamanhos e às suas formas. Geralmente, as pesquisas nas últimas décadas foram realizadas com nanoestruturas esféricas que apresentavam diâmetro menor do que 100 nm. Entretanto, atualmente, o desenvolvimento está centrado em nanohastes. Concernente ao interesse desse estudo, a forma das hastes é vantajosa porque, usando o mesmo volume de material do que uma nanoesfera correspondente, a nanohaste exibirá um momento de dipolo maior sob a aplicação de um mesmo campo magnético. A idéia central desse tipo de estudo é o de fazer nanoestruturas de cobalto na forma de hastes. O cobalto é ideal porque possui uma alta susceptibilidade magnética [10 - 17].

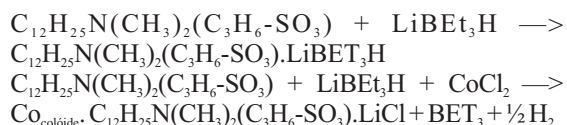
O cobalto é muito conhecido por apresentar duas estruturas cristalinas: hcp e hcc. Embora estas duas fases possam coexistir à temperatura ambiente, a estrutura hcc é termodinamicamente favorecida acima de 450 °C e a fase hcp é favorecida a baixas temperaturas [18]. A existência de estruturas hcc e hcp para o cobalto foi primeiramente reportada por Hull [19]. Krainer e Robitsch reportaram a observação de novos picos na difração de raios X de amostras

de cobalto, mas a estrutura nunca foi completamente esclarecida [20]. Kajwara e colaboradores observaram novas linhas no difratograma de raios X de nanoclusters do metal, porém atribuíram-nas a uma forma polimorfa das duas estruturas cristalinas até então conhecidas [21]. Resultados similares foram reportados por Leslie-Pelecky e colaboradores, com partículas de cobalto preparadas pela redução de solução de sais de cobalto com lítio metálico [22]. Com o desenvolvimento da nanotecnologia, alguns autores reportaram que o cobalto apresenta uma terceira forma cristalina, a forma ϵ , cuja obtenção está diretamente associada a metodologias de sínteses de nanoestruturas [10].

Neste contexto, este artigo tem o objetivo de apresentar e efetuar uma análise comparativa das mais significativas rotas sintéticas empregadas até o presente momento para se obter nanopartículas de cobalto.

Nanopartículas de Cobalto: Sínteses e Caracterizações

Song e colaboradores desenvolveram um método para a obtenção de nanopartículas de cobalto usando um reator microfluídico polimérico [23]. Os autores efetuaram uma variação nas condições experimentais tais como: velocidade do fluxo e tempo de reação. As nanopartículas de cobalto foram preparadas no micro-reator através da redução de CoCl_2 em tetrahidrofurano (THF) usando hidrotrietilborato de lítio ($\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) como agente redutor e 3-(N,N-dimetildodecilamônio)-proprano-sulfonato (SB12) como estabilizador para a reação química mostrada abaixo:



A formação do óxido de cobalto foi evitada efetuando a reação, em THF, sob atmosfera inerte.

Nanopartículas de cobalto com estruturas fcc foram formadas nas condições de reação com alto nível de energia cinética (ou seja, alta velocidade de reação). Nas condições de reação com baixa velocidade, as nanopartículas de cobalto com estruturas hcp foram obtidas. Quando as nanopartículas foram obtidas à baixa velocidade e com crescimento por um longo período, a forma metaestável, ϵ , do cobalto foi

obtida. Os resultados mostraram, portanto, um potencial uso do reator para a obtenção das nanopartículas com diferentes estruturas, as quais acarretam diferenças nas propriedades observadas, como por exemplo, nas propriedades magnéticas. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão mostrou formas esféricas para as partículas e diâmetros da ordem de 3 – 5 nm, dependendo da estrutura obtida. As propriedades magnéticas das nanopartículas mostraram diferenças significativas entre as amostras que são consistentes com as três diferentes estruturas cristalinas obtidas [23].

Sun e Murray utilizaram alta temperatura e uma fase de solução redutora de cloreto de cobalto na presença de agentes estabilizantes para produzir colóides magnéticos de nanocristais de cobalto [24]. No experimento, cloreto de cobalto anidro, ácido oléico e éter dioctílico foram misturados sob nitrogênio e aquecidos a 100 °C. Então, tributilfosfina foi adicionada e a mistura reacional foi aquecida a 200 °C. Uma solução de éter dioctílico e super – hidreto foi injetada sob vigorosa agitação. Uma mudança de cor de azul escuro para preto foi observada, indicando a redução do complexo de cobalto (II) azul para formar partículas de cobalto metálico. A solução foi agitada a 200 °C por 20 minutos e, então, esfriada à temperatura ambiente. As partículas foram precipitadas pela adição de etanol à dispersão. O sobrenadante foi descartado por decantação ou centrifugação. As partículas magnéticas precipitadas foram redispersas em hexano contendo ácido oléico para promover a estabilidade [24]. O experimento foi conduzido com diferentes surfactantes. Verificou-se que o tamanho de partícula pode ser controlado pelo tamanho dos surfactantes. Pequenas cadeias de alquilfosfinas permitiram rápido crescimento e resultaram em grandes partículas de cobalto, enquanto que cadeias de alquilfosfinas maiores reduziram o crescimento da partícula e favoreceram a formação de nanopartículas menores [24].

O procedimento descrito no parágrafo precedente conduz à formação de nanopartículas de cobalto na forma ϵ que foi convertida à forma β por aquecimento a 300 °C sob uma mistura de argônio (95%) e hidrogênio (5%) ou sob vácuo (0,2 mmHg). Obtiveram-se duas séries de partículas de cobalto, com diâmetros de 6 e 9 nm. Os resultados das medidas magnéticas mostraram que as partículas estão bem abaixo do tamanho crítico no qual as nanopartículas tornam-se um único magneto e são pequenas o suficiente para indicar superparamagnetismo.

Dumestre e Chaudret descrevem um método simples que não requer um procedimento especial ou seleção de tamanho para a preparação de nanopartículas de cobalto, nanohastes e nanofios de diâmetros uniformes [25]. A variação dos parâmetros de síntese propiciou preparar nanopartículas esféricas de tamanho uniforme e nanohastes. O principal aspecto envolvido foi o de selecionar a cadeia alquila do ligante. Tipicamente, a reação de decomposição de $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ foi conduzida a uma pressão de 3 bar de H_2 (com a pressão inicialmente à temperatura ambiente do reator) na presença dos ligantes. O uso de um ligante simples, tal como a hexadecilamina (relação molar de 1:1 Co/amina) conduziu à formação de nanopartículas pequenas e, inclusive, de aglomerados. De modo similar, o uso de oleilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ a 150 °C produziu nanopartículas com grande distribuição de tamanho. Todavia, com ácido oléico foram obtidas nanopartículas monodispersas com diâmetro médio de 5 nm. Quando ácido oléico e oleilamina foram usados conjuntamente como ligantes (1 equivalente de cada substância, 150 °C e 3 bar de H_2), a síntese inicialmente produz nanopartículas com dimensão média de aproximadamente 3 nm, as quais são as únicas espécies presentes após 3 horas de reação. Entretanto, após 48 horas, nanohastes regulares, de aproximadamente 9 x 40 nm, foram as únicas espécies em solução [25].

A importância do hidrogênio na obtenção de nanopartículas por esse método também foi verificada. Foram efetuados dois procedimentos idênticos em dois reatores diferentes. Após 3 horas de reação, os reatores foram evacuados. O primeiro reator foi pressurizado a 3 bar com H_2 e o segundo a 3 bar com argônio. Após 48 horas, nanohastes foram obtidas no primeiro e nanopartículas com diâmetro médio de 4 nm foram obtidas no segundo reator. Constatou-se também que a natureza do precursor foi importante. O uso de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ no lugar de $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ propiciou a formação de nanopartículas polidispersas com diâmetro médio de 10 nm. Verificou-se, também, que o tamanho da cadeia alquila do grupo amina afeta o tamanho e morfologia das nanopartículas obtidas [25].

Uma metodologia de síntese para a obtenção de nanoestruturas de metais de transição, entre as quais o cobalto, foi descrita por Murray e colaboradores [26]. Nesse método, denominado de processo polioli, álcool em ebulição é usado tanto como agente redutor como solvente. A obtenção de partículas de cobalto ocorreu pela combinação inicial de

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ácido oléico e éter difenílico. A mistura reacional foi aquecida a 200°C sob atmosfera de nitrogênio. Então, trioctilfosfina foi adicionada. Em um frasco separado, 1,2-dodecanodiol foi dissolvido em éter difenílico seco. Esta solução foi aquecida a 80°C sob vácuo por 15 minutos e, em seguida, adicionada à mistura reacional a 200°C . Ao redor de 2 minutos houve a mudança de cor, o que evidenciou a redução do cobalto. A solução resultante foi aquecida a 250°C por 15 – 20 minutos, obtendo-se, após resfriamento e separação, nanopartículas de cobalto, na estrutura hcp, com diâmetro médio de 6 – 8 nm [26]. O tamanho de partícula foi controlado por alterações nas concentrações seletivas do precursor e estabilizador. Por exemplo, quando uma relação molar de 1:1 de acetato de cobalto e ácido oléico foi usada na síntese, nanopartículas de cobalto com diâmetros de 6 – 8 nm foram produzidas, enquanto que aumentando a concentração do surfactante por um fator de dois, produziu-se nanopartículas menores, de 3 – 6 nm de diâmetro. O tamanho de partícula pode também ser variado pelo controle do tamanho estérico dos estabilizantes fosfinas. Por exemplo, usando tributilfosfina foram geradas nanopartículas de cobalto com diâmetro de 10 – 13 nm [26, 27].

O processo poliol também foi utilizado por Cha e colaboradores [28]. Os autores efetuaram a síntese de nanopartículas de cobalto através da reação de acetilacetato de cobalto (III), $\text{Co}(\text{acac})_3$ e 1,2-hexadecanodiol. Repetiram a síntese usando ora a oleilamina e ora o ácido oléico como agentes surfactantes. O diâmetro médio das partículas foi de 30 nm sem a presença dos surfactantes, sendo que a adição de oleilamina como surfactante diminuiu o tamanho da partícula e a adição de ácido oléico alterou a forma das partículas, sem, contudo, afetar o tamanho das mesmas. O processo poliol também foi utilizado por outros autores para a obtenção de nanopartículas de cobalto [29, 30].

Nanopartículas monodispersas de cobalto foram preparadas por um método no qual foi utilizada a decomposição de um precursor organometálico sob H_2 , na presença de um polímero como estabilizador. Neste método, descrito por Respaud e colaboradores [31], a reação de $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ com H_2 foi conduzida a 60°C na presença de polivinil-pirrolidona, com duas concentrações diferentes do organometálico de cobalto: 10 % de Co (Coll - I) e 20 % de Co (Coll - II) (% em peso). O produto formado, um material preto, foi separado por filtração e mantido novamente em THF ou CH_2Cl_2

para posterior uso. Os resultados obtidos com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostraram partículas de cobalto bem isoladas e regularmente dispersas no polímero e com distribuição de tamanho ao redor de 1,5 nm (Coll – I) e 2,0 nm (Coll – II) [31].

Uma reação semelhante usando o precursor organometálico $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$, todavia, com o reagente hidreto de diisobutil-alumínio foi descrita por Margeat e colaboradores [32]. Neste mesmo trabalho é descrita também a reação do hidreto de diisobutil-alumínio com outro precursor de cobalto, o $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Obtiveram-se nanopartículas esféricas de cobalto livres de óxido, nas três diferentes estruturas cristalinas, e com diâmetros médios da ordem de 2,5 – 3,0 nm. As diferenças nas estruturas do cobalto metálico e suas características magnéticas obtidas com cada síntese foram relacionadas aos diferentes ambientes químicos na superfície das nanopartículas obtidas.

A decomposição térmica de solução de octacarbonil de dicobalto, na presença de óxido de trioctilfosfano, foi o método empregado por Dinega e Bawendi para a obtenção de nanopartículas de cobalto com a estrutura ϵ [33]. No experimento, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ foi dissolvido em tolueno seco sob condições de atmosfera inerte. A solução foi filtrada e transferida para uma seringa. Então, óxido de trioctilfosfano foi colocado em um frasco e seco sob vácuo a 150°C . A temperatura foi abaixada para 50°C e, em seguida, a solução de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ foi rapidamente injetada no frasco sob agitação vigorosa e sob atmosfera de nitrogênio. A temperatura foi levemente elevada a 110°C . O produto formado foi isolado, lavado com hexano e metanol e seco sob nitrogênio [33]. A difração de raios X mostrou picos atribuídos à estrutura ϵ do cobalto. Esta estrutura é cúbica (grupo espacial P4₃2) com parâmetro de célula unitária, a , igual a 60,97 nm. A unidade de célula unitária é similar àquela da fase β do manganês e consiste de 20 átomos de carbono, os quais são divididos em dois tipos: doze átomos do tipo I e oito átomos do tipo II. Estes dois tipos de átomos diferem entre si pelo local de coordenação. É interessante notar que o mesmo método de preparação sem o óxido de trioctilfosfano conduz à obtenção da fase fcc do cobalto.

Um método similar ao descrito no parágrafo anterior foi utilizado para obter nanocristais ϵ de cobalto [34]. A pirólise de octacarbonil de dicobalto em 1,2-diclorobenzeno, na presença de surfactantes tais como o ácido oléico e óxidos fosfônicos, em atmosfera inerte, propiciou a obtenção de nanopartí-

culas esféricas de cobalto com tamanho variando de 3 a 17 nm. A distribuição do tamanho e a forma dos nanocristais foram controladas pela variação dos surfactantes [34].

Em outro procedimento, também utilizando a decomposição térmica do precursor metálico $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, Schällibaum e colaboradores obtiveram nanopartículas de cobalto, com a estrutura ϵ , em grande escala [35]. Na síntese, tal qual em [33], $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ foi dissolvido em tolueno. Então, ácido oléico foi adicionado a solução sob agitação e, na seqüência, adicionou-se tolueno contendo óxido de trioctilfosfina. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte e submetido a refluxo por 3 horas. Ao final, uma solução coloidal preta foi obtida. Para remover o excesso de ácido oléico e de óxido de trioctilfosfina foi adicionado etanol, ocorrendo a precipitação das nanopartículas de cobalto. O precipitado foi imediatamente redisperso em hexano. O procedimento com a adição de etanol foi repetido uma segunda vez no sobrenadante resultante da primeira adição. Igualmente, o precipitado formado foi redisperso em tolueno. As nanopartículas de ϵ -cobalto apresentaram diâmetro médio de 4,5 nm e comportamento superparamagnético [35].

As sínteses de nanopartículas de cobalto através da decomposição térmica do $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ foram refeitas por Shukla e colaboradores usando vários agentes surfactantes [36]. O procedimento sintético é análogo ao descrito em [33] e anteriormente mencionado. Os autores utilizaram uma mistura binária de surfactantes em cada síntese, a saber: octadecilamina e óxido de trifetilfosfina; octadecilamina e tridodecilamina; didodecilamina e óxido de trifetilfosfina e ácido 11-aminoundecanoico e óxido de trifetilfosfina.

A decomposição térmica do $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ também foi o ponto de partida para outras sínteses utilizando outros reagentes, a saber: ácido oléico e dioctilamina [37], ácido oléico [38], resorcinareno [39], trifetilfosfina e ácido oléico [40], ácido elaidico e ácido esteárico [41]. Como se trata de decomposição térmica, a temperatura exerceu papel importante para a obtenção das formas das partículas. As propriedades dos surfactantes amins exerceram influência nas formas das nanopartículas e conduziram à formação, principalmente, de partículas esféricas. Os resultados sugeriram que o uso do óxido de trifetilfosfina como o segundo surfactante propiciou a obtenção de nanopartículas monodispersas [36]. A decomposição térmica do $(\text{Co}(\text{HCOO})_2)$ foi também utilizada por Matveev e colaboradores para a obtenção de nanopartículas de

cobalto com a estrutura hcp dispersas em politetrafluoroetileno [42].

A decomposição térmica do octacarbonil de dicobalto em tolueno também foi empregada por Yin e Wang, entretanto, utilizando o bis(2-etilhexil)sulfocinato de sódio como agente para evitar a aglomeração das partículas. O procedimento sintético foi repetido aplicando um campo magnético externo à mistura reacional para promover a separação das nanopartículas de cobalto dos seus respectivos óxidos (CoO e Co_3O_4). Para o primeiro procedimento sintético, os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que as nanopartículas de cobalto apresentaram diâmetro médio de 4 - 9 nm e estruturas cristalinas do tipo fcc. Com a aplicação do campo magnético externo, partículas com diâmetro médio de 8 nm e estruturas fcc foram obtidas [43]. A decomposição térmica de precursores de cobalto foi, inclusive, utilizada por outros autores, como por exemplo, em [44-50].

O emprego de polímeros e co-polímeros como agentes surfactantes na decomposição térmica do octacarbonil de dicobalto para a obtenção de nanopartículas de cobalto foram descritas [51-55]. Os polímeros e co-polímeros substituem o óxido de trifetilfosfina e o ácido oléico nos procedimentos sintéticos. De um modo geral, nanopartículas de cobalto com estrutura hcc e diâmetro médio de 20 nm foram obtidas.

Micelas reversas, as quais são gotas de água em óleo estabilizadas por uma monocamada de surfactante, têm sido aplicadas como reatores em nanoescala para a síntese de várias nanopartículas. Chen e colaboradores reportaram a síntese de partículas relativamente uniformes de cobalto pela redução de sais de cobalto dentro das micelas reversas. A obtenção das nanopartículas foi efetuada pela redução de CoCl_2 com NaBH_4 na micela reversa formada usando brometo de dimetildodecilamônio. Colisões seguidas pelas mudanças entre as gotas micelares induziram a reação química de íons de cobalto e borohidreto de sódio para gerar nanopartículas de cobalto com diâmetro médio da ordem de 1,8 - 4,4 nm [56].

O uso de cloreto de cobalto (II) também foi empregado por Petit, Taleb e Pileni para a obtenção de cobalto com a estrutura fcc, através do método de micelas reversas. O procedimento empregou princípios da química coloidal para a obtenção das nanopartículas que apresentaram diâmetros da ordem de 13 a 20 nm [57]. A síntese envolveu uma mistura de uma solução contendo bis(2-etil-

hexil)sufosuccinato de sódio com uma solução contendo bis(2-etil-hexil)sufosuccinato de sódio e borohidreto de sódio, NaBH_4 , como agente redutor. O procedimento sintético foi conduzido na presença de ar. As partículas coloidais obtidas foram extraídas, sob atmosfera inerte, pela ligação covalente de triocetilfosfina e, então, redispersas em piridina. Este último procedimento produz nanopartículas de cobalto estáveis ao ar por, aproximadamente, uma semana [57].

Também o cloreto de cobalto (II) foi utilizado como precursor de cobalto na síntese elaborada por Lin e colaboradores. No método, denominado de “crescimento de germe”, diferentes tamanhos de nanopartículas de cobalto foram obtidos em micelas reversas. A síntese envolveu a dissolução de brometo de didodecildimetilamônio e cloreto de cobalto (II) em tolueno. Na seqüência, borohidreto de sódio (em solução aquosa) foi adicionado à solução para promover a redução dos íons de cobalto. A relação de $[\text{Co}^{2+}]:[\text{BH}_4^-]$ foi de 1:3. A reação foi promovida em atmosfera inerte e à temperatura abaixo de 15°C . Os diâmetros das nanopartículas foram da ordem de 3,8 – 8,8 nm [58].

Salavati – Niasari e colaboradores descreveram um método para a obtenção de nanopartículas de cobalto usando o complexo [bis(2-hidroxiacetofenato)cobalto (II)], $[\text{Co}(\text{aceto})_2]$, a partir da reação de termodecomposição. No experimento, o complexo $[\text{Co}(\text{aceto})_2]$ foi dissolvido em oleilamina a 140°C e a mistura foi adicionada à trifenilfosfina sob vigorosa agitação e sob atmosfera de argônio. A mistura reacional foi mantida a 240°C por 1 hora. Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se etanol anidro e efetuou-se a centrifugação. As nanopartículas foram redispersas em tolueno ou hexano. O difratograma de raios X mostrou picos atribuídos à fase hcp do cobalto metálico. O diâmetro médio de partícula, estimado usando a equação de Scherrer, foi da ordem de 13 nm. Já a análise dos resultados fornecidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão revelou um tamanho médio da ordem de 20 nm. As nanopartículas de cobalto exibem comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Após a exposição das nanopartículas ao ar, houve a formação de Co_3O_4 . Os autores afirmaram que o método proposto é não tóxico, de fácil execução e barato para a obtenção de nanopartículas de cobalto que são estáveis ao ar quando em solventes como hexano e tolueno [59].

Wang e colaboradores produziram nanocristais de cobalto a partir da irradiação γ da mistura

reacional homogênea e sob a aplicação de um campo magnético estático. No procedimento, acetato de sódio foi adicionado a uma solução de cloreto de cobalto (0,1 M; 0,05 M, respectivamente). Adicionou-se álcool isopropílico à mistura para limpar radicais oxidativos, tal como radicais hidroxilas, os quais são produzidos durante a irradiação. Então, a solução foi mantida sob condições redutoras. Gás nitrogênio foi borbulhado na solução final durante uma hora para promover a eliminação do oxigênio e, então, a solução foi irradiada com raios γ do ^{60}Co durante 27 horas. Ao término da irradiação, a solução foi colocada sob um campo magnético externo. Os precipitados produzidos foram lavados com água destilada e acetona por várias vezes para remover as impurezas e finalmente secos em ar. O procedimento foi repetido, todavia, sem a utilização do campo magnético externo. A difração de raios X mostrou picos atribuídos à estrutura hcp em ambos os casos, todavia, a mostra preparada com a presença do campo magnético apresentou nanocristais organizados longitudinalmente. Para esta mesma amostra, a microscopia eletrônica de transmissão mostrou que a morfologia é de nanofios, enquanto que a amostra preparada sem o campo magnético apresentou nanopartículas com formas irregulares [60].

O procedimento descrito por Liu e colaboradores envolveu a mistura de duas soluções. Uma, foi preparada pela dissolução de nitrato de cobalto em etanol anidro e a outra, pela dissolução de hidróxido de sódio em hidrato de hidrazina e etanol anidro. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação a 50°C , sendo obtidas partículas verde – escuras. O procedimento foi repetido utilizando – se diferentes alcoóis, a saber: metanol, etilenoglicol e 1,2-propanodiol. Para cada solução alcoólica, a reação também foi efetuada a outras três diferentes temperaturas: 0°C , 25°C e 80°C . Os autores efetuaram, ainda, a mesma reação com diferentes concentrações de nitrato (a 50°C e 10 mL de hidrato de hidrazina) e, em outros casos, variando a concentração de hidrato de hidrazina (5, 10, 20 e 30 mL) [61]. Os resultados de difração de raios X, das nanopartículas obtidas com concentração de nitrato de cobalto de $0,05\text{ g mL}^{-1}$ e com o volume de hidrazina de 20 mL, mostraram três estruturas cristalinas: hcc, hcp e ϵ . Não foram observados picos de óxidos de cobalto ou de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a diferentes temperaturas apresentaram várias morfologias para as nanopartículas. Os resultados de difração de raios X com a variação da concentração de

nitrito de cobalto mostraram que altas concentrações deste sal favorecem a formação da estrutura fcc para o cobalto metálico. A estrutura pura de hcp do cobalto metálico foi obtida com os volumes de 10 e 20 mL de hidrato de hidrazina. Nanopartículas de cobalto esféricas foram obtidas utilizando – se etilenoglicol e 1,2-propanodiol [61].

Utilizando uma solução de hidrazina à temperatura ambiente e sob o efeito de um campo magnético, Jia e colaboradores obtiveram partículas de cobalto na forma de nanofios com diâmetro médio de 80 nm e comprimento de 10 μ m [62].

Em um método semelhante ao descrito nos dois parágrafos precedentes, Guo e colaboradores obtiveram nanopartículas de cobalto nas estruturas hcc e hcp [63]. A redução por hidrato de hidrazina também foi o ponto de partida para a síntese de Zhu e colaboradores usando o agente quelante 2-hidroxi-4-(1-metilheptil) e cloreto de cobalto (II) [64].

A utilização do $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ como precursor organometálico de cobalto foi a base do procedimento descrito por Osuna e colaboradores. A reação envolveu a dissolução do precursor de cobalto em THF sob H_2 (3 bar) e na presença de polivinilpirrolidona. A reação foi conduzida em três temperaturas diferentes: 0, 20 e 60 °C. A proporção de cobalto foi de 10 % em massa em relação a de polivinilpirrolidona. Após o borbulhamento de hidrogênio por 10 horas, pentano foi adicionado à mistura reacional para precipitar as partículas, as quais foram redispersas em THF ou CH_2Cl_2 para posterior caracterização. Obtiveram – se nanopartículas de cobalto na estrutura fcc e com diâmetro médio de 1 nm (0 °C) e 1,5 nm (20 e 60 °C) [65].

A utilização de dimetilformamida (DMF) como solvente e como agente redutor para a obtenção de nanopartículas de cobalto com a estrutura hcp e estreita distribuição de tamanho foi descrita por Zhang e colaboradores. Na síntese, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é solubilizado em DMF contendo $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28% em massa) e a mistura reacional é aquecida a 160 °C por 12 horas [66].

Lu e colaboradores efetuaram a síntese de pós ultrafinos de cobalto usando a técnica de evaporação de plasma ativado. Encontraram que as condições adequadas para se obter cobalto com as duas estruturas cristalinas hcp e hcc foram: 50 – 60% de pressão parcial do hidrogênio para a pressão total de gás e 240 – 250 A para corrente do arco na pressão de gás quase atmosférica [67].

Aproveitando a versatilidade química e a estrutura regular de dendrímeros, Wu e colaborado-

res descreveram um procedimento sintético empregando essas moléculas para a obtenção de nanopartículas de cobalto. Justificaram o uso dessas macromoléculas pelo fato das mesmas, de modo diferente de polímeros, apresentarem pesos moleculares e tamanhos definidos e poderem, dentro de seus sítios de coordenação, incorporar substratos pequenos, como é o caso do cobalto. As sínteses envolveram a utilização de dendrímeros com pesos moleculares diferentes. Basicamente, determinada quantidade de cloreto de cobalto (II) foi dissolvida em água deionizada e a solução foi gotejada a outra solução aquosa contendo a macromolécula de dendrímero. A mistura reacional foi submetida à agitação por duas horas e, então, uma solução aquosa de borohidreto de sódio foi adicionada para promover a redução dos íons de cobalto (II). O sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco sob vácuo. Os resultados mostraram que na medida em que os pesos moleculares dos dendrímeros aumentaram, o diâmetro médio das partículas de cobalto elevou-se de 4,5, 5,6, 7,1 a 9,4 nm (para os pesos moleculares de 2.388, 5.124, 10.596, 21.540, respectivamente). Os autores argumentaram que embora a existência dos dendrímeros pudesse prevenir a oxidação do cobalto metálico, a proteção foi deficiente e a oxidação das superfícies das nanopartículas de cobalto metálico pôde ter ocorrido durante o procedimento sintético ou durante a caracterização dos materiais. As medidas magnéticas mostraram que os materiais apresentam superparamagnetismo à temperatura ambiente e posteriores estudos sugeriram que os materiais obtidos podem vir a ser utilizados em imagem de ressonância magnética [68].

Li & Liao obtiveram nanopartículas de cobalto ultrafinas pelo método orgânico – coloidal, no qual, formato de sódio agiu como agente redutor, o etilenoglicol foi utilizado como solvente, e o citrato de sódio atuou tanto como agente complexante quanto como agente estabilizante. O diâmetro médio das partículas foi de 2 nm (com uma fina distribuição de tamanho) e a estrutura obtida foi hcp [69].

A síntese de nanopartículas de cobalto através da condensação de vapor químico foi descrita [70]. O precursor metálico foi o octacarbonil de dicobalto. Foram obtidas nanopartículas com várias morfologias e tamanhos através do uso dos gases de arraste Ar e He. Os pós de cobalto produzidos em atmosfera de argônio apresentaram-se na forma de esferas e com as estruturas hcc e hcp. Já as nanopartículas obtidas com o He sendo o gás de arraste apresentaram-se na forma de núcleos finos de cobalto distribuídos

homogeneamente em uma massa de óxido de cobalto e somente a estrutura fcc foi encontrada [70].

O desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e a caracterização de nanopartículas de cobalto foram realizados por Landi. O gerador de nanopartículas foi uma adaptação ao sistema de "magnetron sputtering". As nanopartículas foram produzidas e codepositadas em matrizes dielétricas ou metálicas. A caracterização das nanopartículas de cobalto mostrou que o material obtido apresenta diâmetro médio de 10 nm com razoável dispersão [71].

Empregando de uma metodologia de síntese diferente, Reddy e colaboradores descreveram a obtenção de cobalto e do seu óxido empregando a eletroquímica. O processo de eletrólise foi investigado por voltametria cíclica que mostrou a formação de átomos de cobalto reduzidos, seguida pela formação de clusters. A redução eletroquímica de cátions de cobalto na presença de sais de tetra – alquilamônio produziu clusters metálicos estabilizados que não puderam ser oxidados reversivelmente durante o procedimento de voltametria cíclica. Uma posterior exposição do material ao oxigênio produziu nanopartículas de óxido de cobalto estabilizadas por sais de amônio [72].

Discussão

O princípio básico das sínteses químicas de nanopartículas de cobalto é iniciar a reação e controlar a nucleação e o crescimento das partículas. Este processo pode ser obtido pela condução dentro de ambiente confinado ou controlando o processo da reação através da dinâmica dos grupos que se ligam às superfícies dos materiais. Embora existam várias metodologias, duas aproximações gerais são mais utilizadas na obtenção de colóides estáveis com razoável dispersão de tamanho. Sínteses baseadas em micro-emulsão são comumente conduzidas a baixas temperaturas. Assim, possuem atrativos do ponto de vista industrial, contudo, sofrem a desvantagem de que as partículas são muitas vezes menos cristalinas e muito mais polidispersas por causa da lenta velocidade de nucleação. De outro modo, as sínteses baseadas em precursores organometálicos têm sido adaptadas para a obtenção de nanopartículas tanto com boa cristalinidade quanto dispersão. Estes métodos envolvem altas temperaturas de decomposição dos organometálicos contendo cobalto no estado de oxidação zero ou a redução de sais de cobalto em solventes em ebulição

na presença de agentes estabilizantes. As altas temperaturas facilitam a remoção dos defeitos de cristalinidade e resultam em nanopartículas magnéticas de alta qualidade.

As sínteses de nanopartículas magnéticas de cobalto vêm sendo realizadas com sucesso através de redução química por lítio, hidroboreto, decomposição de compostos organometálicos em solventes orgânicos na presença de estabilizadores tais como ácidos em combinação com aminas orgânicas ou fosfanos, polímeros ou surfactantes, bem como por meios eletroquímicos. Os ácidos agem como compostos estabilizantes enquanto que as aminas ou fosfanos controlam o crescimento da partícula. Surfactantes podem ser usados como estabilizantes para nanomateriais dispersos em solventes orgânicos ou como compostos formando micelas estáveis em sistemas heterogêneos água – óleo, por exemplo, dimetildodecilamônio. Outros surfactantes, por exemplo, bis(2-etil-hexil)sufosuccinato, formam uma emulsão estável em solventes hidrofóbicos (micelas reversíveis).

Metodologias usando vias químicas podem ser amplamente classificadas em co-precipitação e redução química, os quais podem ser conduzidos com técnicas tradicionais ou em processos microfluídicos. Entretanto, o desafio continua ser o controle do tamanho, distribuição do tamanho, forma, estrutura cristalina e modificações na superfície das nanopartículas. Estes diferentes parâmetros afetam ambas as propriedades físicas e químicas, tais como as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Os parâmetros-chaves que determinam o tamanho das nanopartículas em sínteses químicas são a proporção do estabilizante – surfactante para o precursor metálico, natureza química do surfactante e o controle da cinética da reação através da rápida nucleação seguida pelo crescimento dos cristais. Por outro lado, muitos esforços têm sido realizados para controlar as estruturas das nanopartículas. O controle sobre as estruturas é importante em sínteses de materiais nanoestruturados porque as propriedades físicas e químicas também dependem diretamente da estrutura cristalina. Isto é muito importante quando existem várias estruturas cristalinas com pequenas diferenças de energia, como é o caso do cobalto em que três estruturas cristalinas são conhecidas.

Do exposto neste trabalho, pode ser constatado que a maioria das preparações envolve as reações de decomposições térmicas pelo motivo supra mencionado. As reações que envolvem macromoléculas (como por exemplo, os dendrímeros) visam

estabilizar o cobalto através da interação deste com àquelas. Os dendrímeros oferecem uma "cavidade" em suas estruturas que possibilitam a estabilização do cobalto. Pode-se dizer que a visualização da química com dendrímeros está para o cobalto assim como os criptatos estão para os metais alcalinos (na química de entidades de coordenação). A estabilidade das nanopartículas de cobalto é importante devido à facilidade com que o cobalto se oxida, principalmente quando na forma de nanopartículas.

As sínteses precisam envolver agentes redutores. Acreditamos que a opção por agentes redutores mais brandos possa ser uma alternativa para a obtenção de nanopartículas com estreita distribuição de tamanho em decorrência da velocidade da reação de oxidação-redução.

Concernente a métodos que visem ser empregados industrialmente, é preciso que se mencione que a toxicidade dos solventes, dos ligantes e dos precursores são uma realidade que necessita ser considerada com cuidado. Tanto melhor a síntese quanto menos tóxicos forem as substâncias envolvidas para a sua execução. Isto não somente referente ao manuseio dos compostos, mas, inclusive, no que se refere ao descarte dos subprodutos das reações tendo em vista a preocupação com o meio ambiente. Tratar resíduo custa e encarece o produto final.

Apesar de diversos métodos sintéticos terem sido desenvolvidos, não há nenhum método de síntese que forneça uma possibilidade para preparar nanopartículas de cobalto sem que se recorra à variação significativa de circunstâncias experimentais ou de outras propriedades. Isto porque, de um modo geral, são raros os exemplos em que não se obtém nanopartículas esféricas. Além disso, a estrutura cristalina do cobalto é de fundamental importância e, nesse sentido, as preparações que conduzam a uma mistura de estruturas cristalinas levam desvantagem em comparação com os procedimentos que produzem somente uma estrutura. Outro fator importante é a distribuição das nanopartículas. A questão neste caso é que será raro obter nanopartículas com um tamanho homogêneo. Obtém-se na verdade uma distribuição de tamanhos, que, pode-se dizer, é uma distribuição gaussiana. Quanto mais estreita for a distribuição, melhor. Todavia, um método preparatório que permita obter sempre a mesma distribuição de partículas é difícil, o que acarreta dificuldades concernentes à sua aplicação em larga escala.

Embora os meios eletroquímicos possam ser utilizados para a obtenção de materiais de cobalto

nanoestruturados, acredita-se que um melhor controle das variáveis acima mencionadas pode ser feito satisfatoriamente através de rotas sintéticas via redução química que, inclusive, podem permitir a obtenção de nanopartículas em grande quantidade, o que é importante do ponto de vista de aplicação tecnológica.

Salienta-se aqui que o cobalto apresenta, em detrimento de sua alta susceptibilidade magnética, outras propriedades indesejáveis: oxida-se facilmente em condições ambientes (o que compromete seu uso em aplicações biomédicas e em gravações de dados) e é muito tóxico ao organismo humano (o que impede seu uso em aplicações *in vivo*). Assim, a superfície de uma nanopartícula de cobalto precisa ser modificada com outro tipo de material. Para a finalidade de cobrir a superfície do cobalto, o ouro é uma substância ideal, pois este metal é estável em condições ambientes (estabilidade que diminui na medida em que o tamanho das partículas de ouro diminui) e pode ser usado para estudos *in vivo*. Também, o ouro é o material nanoparticulado mais explorado e é comumente usado para efetuar ancoragens biomoleculares.

Outros metais podem atuar como escudo para o cobalto e, assim, obter sistemas com aplicações particulares, principalmente em processos catalíticos *in vitro*. É o caso, por exemplo, da platina, prata e do cobre.

De modo análogo ao ouro, a sílica pode atuar como escudo para o cobalto, evitando sua oxidação e propiciando a formação de um material que pode possuir aplicações biológicas.

Considerações Finais

Apesar de diversos métodos sintéticos terem sido desenvolvidos, não há nenhum método de síntese que forneça uma possibilidade para preparar nanopartículas de cobalto sem que se recorra à variação significativa de circunstâncias experimentais. Os métodos de sínteses através de redução química são mais promissores na obtenção de nanopartículas de cobalto, pois podem permitir a obtenção de nanocristais com propriedades e em quantidades adequadas para o emprego em nanotecnologia.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e CNPq.

Abstract: The development of nanoparticles has been intensively pursued because of their technological importance. The magnetic nanoparticulate materials exhibit a series of interesting properties between which are mentioned the electrical, optical, magnetic and chemical properties. Magnetic nanostructures can be used in microelectronic and in medicine as in: magnetic memory storage, magnetic transport of biochemical complexes, magnetic resonance imaging, among others. The magnetic properties of nanoparticles there are very sensitive to its size and form. In this direction, many efforts they have been carried through with the intention of to control the form and distribution of the size of the nanoparticles. In the last few decades nanoparticles constituted by iron oxides had been studied. However, more recently, the focus of the researches has come back to others transitions metals. Amongst these, the cobalt comes being investigated due to its high magnetic susceptibility. In this context, the present article has the aim of to presents and to effect a comparative analysis of the more significant synthetic ways utilized in the present moment to obtain cobalt nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles, cobalt. .

Referências

- [1] Y-w Jun, J-s Choi, J. Cheon, Chem. Commun. (12) (2007) 1203.
- [2] M. Giersig, M. Hilgendorff, Eur. J. Inorg. Chem. (8) (2005) 3571.
- [3] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (13) (2003) R167.
- [4] T. Hyeon, Chem. Commun. (8) (2003) 927.
- [5] A. Hutten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas, J. Biotechnol. 112 (1-2) (2004) 47.
- [6] S. Kajiwara, S. Ohno, K. Honna, M. Uda, Philosoph. Magaz. Lett. 55 (5) (1987) 215.
- [7] C. M. Lieber, Solid State Commun. 107 (11) (1998) 607.
- [8] S. J. Son, J. Reichel, B. He, M. Schuchman, S. B. Lee, J. Am. Chem. Soc. 127 (20) (2005) 7316.
- [9] A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B. 102 (12) (1998) 2214.
- [10] T. Hyeon, Chem. Commun. (8) (2003) 927.
- [11] J. M. Buriak, Science 304 (5671) (2004) 692.
- [12] S. Kapoor, H. G. Salunke, B. M. Pande, S. K. Kulshreshtha, J. P. Mittal, Mater. Res. Bull. 33 (10) (1998) 1555.
- [13] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, Inorg. Mater. 38 (11) (2002) 1085.
- [14] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas, J. Biotechnol. 112 (1-2) (2004) 47.
- [15] R. D. Gomez, M. C. Shih, R. M. H. New, R. F. W. Pease, R. L. White, J. Appl. Phys. 80 (1) (1996) 342.
- [16] L. Chitu, Y. Chushkin, S. Luby, E. Majkova, A. Satka, J. Ivan, L. Smrcek, A. Buchal, M. Giersig, M. Hilgendorff, Mater. Science Eng. C27 (1) (2007) 23.
- [17] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 124 (43) (2002) 12874.
- [18] Powder diffraction file PDF -2 database sets 1-44, 1994.
- [19] A. W. Hull, Phys. Rev. 17 (1921) 571.
- [20] E. Krainer, J. Robitsh, Z. Metallkd. 65 (11) (1974) 729.
- [21] S. Kajawara, S. Ohno, K. Honna, M. Uda, Philosoph. Mag. Lett. 55 (5) (1987) 215.
- [22] D. L. Leslie – Pelecky, M. Bonder, T. Martin, E. M. Kirpatrick, Y. Liu, X. Q. Zhang, S. H. Kim, R. D. Rieke, Chem. Mater. 10 (11) (1998) 3732.
- [23] Y. Song, H. Modrow, L. L. Henry, C. K. Saw, E. E. Doomes, V. Palshin, J. Hornes, C. S. S. R. Kumar, Chem. Mater. 18 (12) (2006) 2817.
- [24] S. Sun, C. B. Murray, J. Appl. Phys. 85 (8) (1999) 4325.
- [25] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M-C. Fromen, M-J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (22) (2002) 4286.
- [26] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, MRS Bull. 26 (12) (2001) 985.
- [27] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Bettley, C. R. Kagan, IBM J. Res. & Dev. 45 (1) (2001) 47.
- [28] S. I. Cha, C. B. Mo, K. T. K., S. H. Hong, J. Mater. Res. 20 (8) (2005) 2148.
- [29] R. J. Joseyphus, T. Matsumoto, H. Takahashi, D. Kodama, D. Tohji, B. Jeyadevan, J. Solid. State Chem. 18 (7) (2007) 3008.
- [30] F. Bozon-Verduraz, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, R. Brayner, K. El Kabouss, Y. Soumare, G. Viau, G. Shaféev, Braz. J. Phys. 39 (1A) (2009) 134.
- [31] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuma, T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, Phys. Rev. 57 (5) 1998 2925.
- [32] O. Margeat, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, Chem. Mater. 17 (1) (2005) 107.
- [33] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (12) (1999) 1788.
- [34] V. F. Puentes, K. M. Krishman, P. Alivisatos, App. Phys. Lett. 78 (15) (2001) 2187.

- [35] J. Schällibaum, F. H. Dalla Torre, W. R. Caseri, J. F. Löffler, *Nanoscale* 1 (3) (2009) 374.
- [36] N. Shukla, E. B. Svedberg, J. Ell, A. J. Roy, *Mater. Lett.* 60 (16) (2006) 1950.
- [37] Y. Bao, A. B. Pakhomov, K. Krishnan, *J. Appl. Phys.* 97 (10) (2005) 10J317.
- [38] W-W. Ma, Y. Yang, C-T Chong, A. Eggeman, S. N. Piramanayagam, T-J Zhou, T. Song, J-P Wang, *J. Appl. Phys.* 95 (11) (2004) 6801.
- [39] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (43) (2002) 7914.
- [40] H. T. Yang, Y. K. Su, C. M. Shen, T. Z. Yang, H. J. Gao, *Surf. Interface Anal.* 36 (2) (2004) 155.
- [41] Y. Lu, X. Lu, B. T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *J. Solid State Chem.* 181 (7) (2008) 1530.
- [42] V. V. Matveev, D. A. Baranov, G. Y. Urkov, N. G. Akatiev, I. P. Dotsenko, S. P. Gubin, *Chem. Phus. Lett.* 422 (4-6) (2006) 402.
- [43] J. S. Yin, Z. L. Wang, *NanoStructured Mater.* 11 (7) (1999) 845.
- [44] A. Y. Khodakov, *Braz. J. Phys.* 39 (1A) (2009) 171.
- [45] F. Michalek, A. Lagunas, C. Jimeno, M. A. Pericàs, *J. Mater. Chem.* 18 (39) (2008) 4692.
- [46] G. Cheng, R. D. Shull, A. R. H. Walker, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (10) (2009) 1351.
- [47] G. Cheng, C. L. Dennis, R. D. Shull, A. R. H. Walker, *Langmuir*, 23 (2007) 11740.
- [48] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta*, 350 (2003) 617.
- [49] H. D. Jang, D. W. Hwang, D. P. Kim, H. C. Kim, B. Y. Lee, I. B. Jeong, *Mater. Res. Bull.* 39 (1) (2004) 63.
- [50] E. Papirer, P. Horny, H. Balard, R. Anthore, C. Petipas, A. Martinet, *J. Colloid Interf. Science*, 94 (1) (1983) 207.
- [51] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hajipanayis, *J. Mater. Res.* 14 (4) (1999) 1542.
- [52] O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S.P. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid. Polym. Sci.* 275 (5) (1997) 426.
- [53] M. Rutnakornpituk, M. S. Thompson, L. A. Harris, K. E. Farner, A. R. Esker, J. S. Riffe, J. Conolly, T. G. St. Pierre, *Polymer* 43 (8) (2002) 2337.
- [54] E. H. Tadd, J. Bradley, R. Tannenbaum, *Langmuir* 18 (6) (2002) 2378.
- [55] F. S. Diana, S-H. Lee, P. M. Petroff, E. J. Kramer, *Nano Lett.* 3 (7) (2003) 891.
- [56] G. Cheng, D. Romero, G. T. Fraser, A. R. H. Walker, *Langmuir* 21 (26) (2005) 12055.
- [57] C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 103 (11) (1999) 1805. J. Legrand, C. Petit, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 105 (24) (2001) 5643.
- [58] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hajipanayis, *J. Mater. Res.* 14 (4) (1999) 1542
- [59] M. Salavati – Niasari, Z. Fereshteh, F. Daver, *Polyhedron* 28 (6) (2009) 1065.
- [60] F. Wang, H. Gu, Z. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2) (2003) 347.
- [61] Z-T Liu, Z. Li, Z-W Liu, J. Lu, *Powder Technol.* 189 (3) (2009) 514.
- [62] Y. Jia, Q. Chen, M. Wu, *Int. J. Modern Phys.* 19 (15-17) (2005) 2728.
- [63] F. Guo, H. Zheng, Z. Yang, Y. Qian, *Mater. Lett.* 56 (6) (2002) 906.
- [64] Y. Zhu, Q. Yang, H. Zheng, W. Yu, Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2-3) (2005) 293.
- [65] J. Osuna, D. Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J-M Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.* 100 (35) (1996) 14571.
- [66] Z. Zhang, X. Chen, X. Zhang, C. Shi, *Solid State Commun.* 139 (8) (2006) 403.
- [67] J. Lu, H. Yang, S. Yu, G. Zou, *Mater. Chem. Phys.* 45 (3) (1996) 197.
- [68] H.-X. Wu, C.-X. Zhang, L. Jin, H. Yang, S.-P. Yang, *Mater. Chem. Rev. in press* (2010), doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.49.
- [69] H. Li, S. Liao, *Solid State Commun.* 145 (3) (2008) 118.
- [70] X. L. Dong, C. J. Choi, B. K. Kim, *Scripta Materialia* 47 (12) (2002) 857.
- [71] Landi, L. T. "Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto". Dissertação de Mestrado. Instituto de Física – USP, 2009.
- [72] E. P. Reddy, T. C. Rojas, J. C. Sánchez-Lopez, M. Dominguez, E. Róldan, J. Cámpora, P. Palma, A. Fernández, *NanoStructured Mater.* 12 (1) (1999) 61.

