Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós – Graduação em Química

Germano Pereira dos Santos

**Estudo Eletroquímico de Micropartículas Individuais e Colisões de
Nanopartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia**

São Carlos
2014

Germano Pereira dos Santos

**Estudo Eletroquímico de Micropartículas Individuais e Colisões de
Nanopartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos
para obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Frank Nelson
Crespilho

São Carlos

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Santos, Germano Pereira dos

Estudo eletroquímico de micropartículas individuais e colisões de nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia. / Germano Pereira dos Santos. — São Carlos, 2014.
86 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho

1. Micromanipulação. 2. Micropartículas de Magnetita. 3. Nanopartículas de magnetita. 4. Azul da Prússia. 5. Colisões. I. Título.

Dedicatória

Dedico este trabalho as minhas avós Raimunda (*in memorian*) e Maria; aos meus pais Joaquim e Vicença; a minha esposa Elibethania; aos meus filhos e aos meus irmãos, que sempre me apoiaram nessa caminhada.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por sempre iluminar meu caminho e me dar força para alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Frank N. Crespilho, por quem tenho muito respeito e admiração;

Aos amigos do Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces: Andressa Pereira, Andressa Dancini, Antonio Francisco, Claudia, Danielle, Eduardo, Fernanda, João, Kamila, Marccus, Roberto, Rodrigo Iost, Rodrigo Carvalho e Vitor pelas conversas e por ter aprendido muito com todos vocês;

Ao Instituto de Química de São Carlos pela infraestrutura fornecida, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores deste instituto que muito contribuíram para minha formação acadêmica;

Ao grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos e aos técnicos Débora e Bruno pelo auxílio no uso de equipamentos de microscopia óptica;

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida e, também pelo apoio financeiro para a realização do trabalho e participação em congressos;

As secretarias de educação de estado do Piauí, do município de Altos (PI) e do município de Boqueirão do Piauí (PI), pela licença concedida;

Aos amigos que conquistei durante o mestrado: Amaury, Bott, Buana, Carlos, Edvan, Éverton, Flavinho, Graziela, Jairo, Maxsuelen, Otávio, Pablo, Regis e Vivane;

Enfim, a todos aqueles que de forma direta ou indireta colaboraram para minha formação acadêmica e pessoal. Muito obrigado!

Resumo

De acordo com a literatura recente, a eletroquímica de partículas magnéticas e fenômenos de colisões em superfícies eletródicas resultam em curvas voltamétricas e amperométricas com perfis completamente destoados do convencional. Alguns modelos teóricos propõem explicações, no entanto, ainda se observa a necessidade de aquisição de mais dados experimentais. Visando contribuir com esta área, esta Dissertação de Mestrado aborda a manipulação de micropartículas e nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$), bem como o estudo das propriedades eletroquímicas das partículas na presença de um campo magnético externo. Filmes constituídos por micropartículas sobre eletrodos de carbono (grafite) foram obtidos por duas técnicas distintas, *drop coating* e magneto-deposição. Para ambos os métodos, os filmes apresentaram dois picos nos voltamogramas, um de oxidação (0,12 V) e outro de redução (-0,05 V), que estão associados ao par redox azul da Prússia/branco da Prússia. Para o filme obtido via *drop coating*, observaram-se correntes de pico mais elevadas. Também, micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ individuais foram isoladas (*single particle*) com auxílio de um microscópio óptico e analisadas por voltametria, onde se verificou o aparecimento de picos com os mesmos valores de potenciais. Utilizando os dois estados de comutação de campo (0,2 Tesla), ligado e desligado, foi possível controlar a presença e a ausência da partícula no eletrodo. Também, observaram-se diferenças nos valores de densidade de corrente nos cronoamperogramas para cada micropartícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ e que a morfologia da micropartícula interfere significativamente na resposta eletroquímica. Por fim, e agora se tratando da eletroquímica de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ sobre um ultramicroeletrodo (UME) de ouro, controlaram-se as colisões das mesmas em diferentes condições experimentais, como na presença e na ausência de um campo magnético externo paralelo à superfície do eletrodo e com intensidades variadas (0,1 e 0,2 Tesla). Na ausência do campo, as nanopartículas que chegaram ao UME colidiram e se acumularam, gerando sinais eletroquímicos do tipo corrente *staircase*. Na presença de um campo de 0,1 T, observaram-se vários transientes de correntes (*spikes*) associados às colisões das nanopartículas, eventos esses não observados frequentemente na presença do campo de 0,2 T. Assim, esses resultados abrem a discussão da necessidade de se aperfeiçoarem os modelos que explicam os perfis das curvas voltamétricas e amperométricas para esses sistemas.

Palavras-chave: Micromanipulação. Micropartículas de magnetita. Nanopartículas de magnetita. Azul da Prússia. Colisões.

Abstract

According to recent literature, the electrochemistry of magnetic particles and collision phenomena on surfaces result in unconventional voltammetric and amperometric responses. Some theoretical models have been proposed; however, experimental data are required to improve that. In order to contribute to this research area, this Master's Dissertation describes the manipulation of microparticles and nanoparticles of magnetite modified with Prussian blue ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$), as well as the study of electrochemical properties of them in presence of an external magnetic field. Carbon (graphite) electrodes modified with microparticles were obtained by using two different techniques, (i) magneto-deposition and (ii) drop coating. For both, two peaks in the voltammograms were observed, related to oxidation (0.12 V) and reduction (-0.05 V), which are associated with redox couple Prussian blue / Prussian white. Higher peak currents were observed for the film obtained via drop coating. Also, individual $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ microparticles (single particles) were isolated by using an optical microscope and analyzed by voltammetry, where there was the appearance of peaks with the same potential values. However, using two commutations magnetic states, “switch on” and “switch off”, it was possible to monitor the presence and the absence of the particle on electrode. Also, there were differences in the values of current density in the chronoamperograms for each $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ microparticle, and the morphology of the microparticle significantly interfered in the electrochemical response. Finally, it was performed several electrochemical experiments regarding to collisions of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ nanoparticles on a gold ultramicroelectrode. Controlled collisions in different experimental conditions were carried out, such as in the presence and absence of an external magnetic field parallel to the surface electrode, and also with intensities fields of 0.1 and 0.2 Tesla. In the absence of the field, the nanoparticles reached the UME and collided, resulting in electrochemical signals of this type staircase, due to accumulation of them. On the other hand, in the presence of a 0.1 T, we observed several transient currents (spikes) associated with the collisions of the nanoparticles. These events were not observed in the presence of the field of 0.2 T. Thus, these findings allow us to the discussion for improvements on the models for these systems, in order to explain the profiles of voltammetric and amperometric responses.

Keywords: Micromanipulation. Magnetite microparticles. Magnetite nanoparticles. Prussian blue. Collisions.

Lista de ilustrações

Figura 1 - a) Estrutura cúbica de espinélio inverso da magnetita. b) Ampliação de um sítio tetraédrico e um octaédrico.....	24
Figura 2 - Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos da magnetita.....	25
Figura 3 - Representação das estruturas cúbicas do azul da Prússia: a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (insolúvel), em amarelo (Fe^{3+}), em vermelho (Fe^{2+}), em preto (C), em azul (N) e em roxo os locais intersticiais abertos; b) $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ (solúvel), em vermelho (Fe^{3+}), em verde (Fe^{2+}), em preto (C), em azul escuro (N) e em azul claro (K).	25
Figura 4 - A estrutura molecular: a) azul da Prússia; b) branco da Prússia.	26
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de uma micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia.	27
Figura 6 - Esquema ilustrativo da interação eletrostática entre o azul da Prússia e a superfície de uma partícula de magnetita: a) magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do nitrogênio; b) magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos presentes no PB; c) magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do carbono; d) magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos e férricos do PB.	28
Figura 7 - Esquema ilustrativo da síntese das micropartículas de magnetita pelo o método de coprecipitação.....	31
Figura 8 - Esquema ilustrativo da modificação das micropartículas de magnetita com azul da Prússia.....	31
Figura 9 - Representação esquemática do sistema com três eletrodos	34

Figura 10 - Representação esquemática: a) 10 μL da suspensão de micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia, sobre um eletrodo de carbono; b) filme formado via <i>drop coating</i> ; c) filme formado por magneto-precipitação.....	34
Figura 11 - Esquema ilustrativo das lâminas microscópicas: a) contendo micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia em eletrólito; b) com uma única de micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia em eletrólito.	35
Figura 12 - Esquema ilustrativo de uma única micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia em uma gota de eletrólito com aplicação do campo: a) desligado e b) ligado.	35
Figura 13 - Espectros de infravermelho: a) magnetita (linha preta); b) magnetita modificada (linha vermelha).....	37
Figura 14 - Imagens das micropartículas modificadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	38
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono (linha preta) e do filme de MPs- Fe_3O_4 -PB obtido via <i>drop coating</i> (linha vermelha). Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2), 25 °C.....	39
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos da suspensão contendo micropartículas modificadas na ausência do campo magnético (linha preta) e na presença do campo, filme obtido por magneto-deposição (linha vermelha). Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2), 25 °C.	40
Figura 17 - Imagens de microscopia óptica das micropartículas modificadas empregadas nos experimentos eletroquímicos. Tamanhos obtidos em um plano bidimensional.....	42
Figura 18 - a) Voltamograma cíclico de uma única micropartícula modificada no eletrodo (linha vermelha) e do eletrodo (linha preta). b) Voltamograma cíclico de uma única micropartícula no eletrodo com linha de base corrigida. Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB 0,1 mol L^{-1} (pH 7,2), 25 °C.	43

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos e linhas de base corrigidas das micropartículas modificadas: **a)** e **b)** micropartículas 9 e 10; **c)** e **d)** micropartículas 1 e 2; **e)** e **f)** micropartículas 7 e 8; **g)** e **h)** micropartículas 3 e 5; **i)** e **j)** micropartículas 4 e 6. Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C . Em todos os casos o voltamograma em preto corresponde ao experimento realizado no modo desligado.....44

Figura 20 - Controle magnético dos processos eletroquímicos da MP1. Dados: potencial aplicado: $0,12 \text{ V}$; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2); 25°C47

Figura 21 - Cronoamperograma: eletrodo de carbono (linha preta); MP1 (linha vermelha). Dados: Potencial aplicado: $-0,05 \text{ V}$ para redução e $0,12 \text{ V}$ para oxidação; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C48

Figura 22 - Cronoamperogramas de oxidação das micropartículas modificadas: **a)** micropartículas 9 e 10; **b)** micropartículas 1 e 2; **c)** micropartículas 7 e 8; **d)** micropartículas 3 e 5; **e)** micropartículas 4 e 6. Dados: Potencial aplicado: $0,12 \text{ V}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C . Em todos os casos o cronoamperograma em preto corresponde ao eletrodo de carbono.49

Figura 23 - Gráfico da massa de azul da Prússia que reagiu na superfície do eletrodo de carbono para as 10 micropartículas isoladas.51

Figura 24 - Imagem dos equipamentos e acessórios utilizados na síntese das nanopartículas de magnetita.60

Figura 25 - Representação esquemática da cubeta de quartzo com área delimitada, utilizada no estudo cinético de sedimentação das nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia.....62

Figura 26 - Imagem da microcélula e dos acessórios desenvolvidos nos estudos de colisões. 63

Figura 27 - Ilustração: **a)** nanopartículas modificadas sobre a superfície do ultramicroeletrodo na presença e ausência de campo magnético; **b)** suspensão com nanopartículas modificadas,

ampliação da distância entre a cavidade da microcélula e o ultramicroeletrodo e ampliação de uma única nanopartícula e a força que atua sobre a mesma. 64

Figura 28 - Imagens: **a)** nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia em suspensão; **b)** nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia após a aplicação do campo magnético. 65

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita (**a**) e das nanopartículas modificadas (**c**). Histogramas e ajustes gaussianos das distribuições de tamanhos para as nanopartículas de magnetita (**b**) e das nanopartículas modificadas (**d**). 66

Figura 30 - Imagens de MET e EDX *in situ* das nanopartículas modificadas. 67

Figura 31 - Experimentos realizados empregando-se o filme ITO/NPs-Fe₃O-PB: **a)** Voltamograma cíclico; **b)** Cronoamperogramas; Potencial aplicado ($E_{red} = 0,13$ V e $E_{oxd} = 0,34$ V). Dados: $\nu = 50$ mV s⁻¹, PPB 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2), 25 °C. 68

Figura 32 - **a)** Cronoamperograma de oxidação apresentado na Figura 31b; **b)** Integração do pico de oxidação do voltamograma cíclico da Figura 31a. Ambos com os valores de carga obtidos a partir da integração. 70

Figura 33 - Espectro de UV-vis da suspensão das nanopartículas de Fe₃O₄-PB. 71

Figura 34 - **a)** Estabilidade a longo de tempo das nanopartículas modificadas. **b)** Tempo de sedimentação para as nanopartículas de Fe₃O₄-PB em comprimento de onda fixo de 620 nm (seta azul). 72

Figura 35 - **a)** Cronoamperograma com os transientes de corrente, provenientes das colisões das nanopartículas de Fe₃O₄-PB. **b)** Cronoamperograma com a correção da linha de base obtido a partir do experimental (Figura 35a). **c)** Regressão linear (linha vermelha) mostrando a redução na intensidade dos transientes de corrente ao longo do tempo. Dados: $E = 0,12$ V; PPB 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2), 25 °C. 73

Figura 36 - Cronoamperograma com os transientes de corrente, provenientes das colisões das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ moduladas por um campo magnético externo (0,1 e 0,2 T) e ampliação do intervalo de tempo entre 1510 e 1560 segundos mostrando os transientes de corrente. Dados: $E = 0,12 \text{ V}$; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C75

Lista de tabelas

Tabela 1 - Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita.	24
Tabela 2 - Reagentes utilizados nesta etapa do trabalho.	30
Tabela 3 - Técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho.	32
Tabela 4 - Comparação entre os valores das densidades de correntes dos filmes de partículas de magnetita modificadas com azul da Prússia e a suspensão contendo a mesma quantidade em massa de partículas.	41
Tabela 5 - Potenciais dos picos de oxidação, valores da densidade de corrente e relação entre as correntes faradaica e capacitiva das micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia.	46
Tabela 6 - Técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho.	61

Lista de abreviaturas e siglas

FeCl₂·4H₂O – Cloreto ferroso tetraidratado

FeCl₃·6H₂O – Cloreto férrico hexaidratado

FeCl₃ – Cloreto férrico

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

ITO – Substrato de óxido de estanho dopado com índio (SnO₂:I)

ITO/NPs-Fe₃O₄-PB – Filme de nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia sobre ITO

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

K₃[Fe(CN)₆] – Hexacianoferrato (III) de potássio

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MPs – Micropartículas

MPs-Fe₃O₄ – Micropartículas de magnetita

MPs-Fe₃O₄-PB – Micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia

NdFeB – Neodímio ferro boro

NH₄OH – Hidróxido de amônio

NPs – Nanopartículas

NPs-Fe₃O₄ – Nanopartículas de magnetita

NPs-Fe₃O₄-PB – Nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia

PB – Azul da Prússia (*Prussian blue*)

PPB – Tampão fosfato de potássio (*Potassium Phosphate Buffer*)

PW – Branco da Prússia (*Prussian white*)

Pt_{C/Ref} – Fio de Platina utilizado como contra eletrodo e eletrodo de referência simultaneamente

R_h – Raio hidrodinâmico

Switch on – Modo ligado

Switch off – Modo desligado

UME – Ultramicroeletrodo

Lista de símbolos

A – Área do eletrodo

$\vec{B}$ – Força do campo magnético

E_f – Potencial final

E_i – Potencial inicial

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

F – Constante de Faraday

F_E – Força de empuxo

I_c – Corrente capacitiva

I_f – Corrente faradaica

J – Densidade de corrente

n – Número de elétrons

Q – Quantidade de carga

T – Tesla

σ – corrente máxima do ruído

Γ_{PB} – Quantidade de elétrons de azul da Prússia

v – Velocidade de varredura

$\varnothing$ – Diâmetro

λ – Comprimento de onda

[] – Sítios tetraédricos

{ } – Sítios octaédricos

Sumário

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS	18
CAPÍTULO I	19
<i>Estudo Eletroquímico e Manipulação de Micropartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia</i>	<i>19</i>
1. Introdução	20
1.1. Manipulação de partículas individuais	20
1.2. Micropartículas de magnetita isoladas: Eletroquímica e manipulação	21
1.3. Propriedades gerais da magnetita	23
1.4. Propriedades gerais do azul da Prússia	25
1.5. Modificação da magnetita com azul da Prússia	27
2. Objetivos.....	29
3. Parte experimental	30
3.1. Materiais e reagentes	30
3.2. Síntese das micropartículas de magnetita	30
3.3. Modificação das micropartículas de magnetita com azul da Prússia.....	31
3.4. Caracterização das micropartículas modificadas	32
3.4.1. Espectroscopia vibracional.....	32
3.4.2. Microscopia óptica	32
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura	33
3.4.4. Eletroquímica	33
4. Resultados e Discussão	36
4.1. Caracterização das micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$	37
4.2. Estudo eletroquímico das micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$	39
4.3. Voltametria cíclica das micropartículas individuais	41
4.4. Cronoamperometria das micropartículas individuais	47
5. Conclusão	53

CAPÍTULO II.....	54
<i>Estudo Eletroquímico: Colisões de Nanopartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia.....</i>	<i>54</i>
1. Introdução	55
1.1. Colisões partícula-eletródo em sistemas eletroquímicos	55
1.2. Nanopartículas de magnetita.....	57
2. Objetivos.....	59
3. Parte experimental	60
3.1. Síntese das nanopartículas de magnetita.....	60
3.2. Modificação das nanopartículas de magnetita com o azul da Prússia	61
3.3. Caracterização das nanopartículas de magnetita modificadas com o azul da Prússia ...	61
3.3.1. Determinação da velocidade de sedimentação	61
3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão	62
3.3.3. Eletroquímica	62
4. Resultados e Discussão	65
4.1. Caracterização das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$	65
4.2. Estudo eletroquímico de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ na forma de filme	68
4.3. Determinação da velocidade de sedimentação das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$	70
4.4. Estudo de colisões envolvendo nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$	72
5. Conclusão	77
Referências	78

APRESENTAÇÃO DOS CAPÍTULOS

Visando à continuidade de uma das linhas de atuação do Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces, esta Dissertação aborda, primeiramente, os processos de transferência de carga em micropartículas isoladas, neste caso, as micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia. Também, durante os experimentos realizados, observou-se que a presença de nanopartículas em suspensão mudava completamente o perfil de uma curva amperométrica. Assim, o autor desta dissertação se aprofundou mais sobre o tema, o que resultou na publicação do trabalho “*Magnetically controlled single-nanoparticle detection via particle-electrode collisions*” na revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP, v. 16 p. 8012-8018, 2014). Consequentemente, e para melhor organização dos resultados, a escrita deste documento foi dividida em dois capítulos, que abordam a eletroquímica de micropartículas (Capítulo I) e a eletroquímica de nanopartículas (Capítulo II). Os capítulos têm como tema central a utilização de campo magnético comutável para controlar os processos eletroquímicos de materiais a base de magnetita, seja na forma de micropartículas, quanto na forma de nanopartículas. Embora complementares, os capítulos podem ser lidos de maneira independentes.

CAPÍTULO I

Estudo Eletroquímico e Manipulação de Micropartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia

CAPÍTULO I

1. Introdução

1.1. Manipulação de partículas individuais

Atualmente, existe um crescente interesse na manipulação e no estudo de materiais em escalas reduzidas¹⁻⁵, como os micromateriais. Segundo a IUPAC, os microssistemas possuem ordem de grandeza de 10^{-6} metros⁶. Assim, a manipulação de pequenos objetos ou partes de matéria é realizada com o auxílio de um microscópio e eventualmente de outras ferramentas de precisão. Embora manipular e estudar micropartículas isoladamente represente um grande desafio, os benefícios são evidentes, como a possibilidade de compreender suas propriedades físicas e químicas sem a influência de agregados. Dessa forma, diversas técnicas têm sido propostas para manipular materiais em microescala¹⁻⁵. Pode-se citar o aprisionamento óptico, no qual as chamadas “pinças ópticas” são empregadas para aprisionar partículas individuais em um determinado espaço, utilizando um laser com um comprimento de onda específico³.

Em 1986, Ashkin e colaboradores demonstraram pela primeira vez a manipulação de uma única micropartícula empregando pinças ópticas³. Nesse trabalho, os autores reportaram o aprisionamento de partículas dielétricas com tamanho entre 10 μm e 25 nm contidas em dispersão aquosa, usando um feixe de laser com comprimento de onda de 514,5 nm. Os resultados mostraram que para soluções mais concentradas, o aprisionamento de partículas foi mais facilitado. No entanto, isto não foi constatado para soluções diluídas, devido à redução do número de micropartículas na solução e, conseqüentemente, ao movimento Browniano das mesmas ter sido mais acentuado. Alguns autores reportam que embora essa técnica ofereça excelente precisão e versatilidade, a formação de oxigênio *singlete* durante o experimento é difícil de ser evitada³. Mesmo assim, estudos mais recentes já reportam o uso das pinças ópticas para manipulação de materiais em nanoescala^{7,8}.

Embora o uso das pinças ópticas seja extensivamente relatado na literatura, outras técnicas também vêm sendo empregadas^{9,10}. No entanto, existem poucos relatos de técnicas de micromanipulação voltadas para estudos eletroquímicos¹⁰. No que concerne isolar uma única micropartícula e estudar suas propriedades eletroquímicas, nosso Grupo tem proposto uma nova abordagem, neste caso, envolvendo micropartículas ferrimagnéticas⁹. Em 2013,

Melo e colaboradores⁹ demonstraram a manipulação de uma única micropartícula de magnetita (MP-Fe₃O₄) modificada com azul da Prússia (PB), além estudar suas propriedades eletroquímicas por voltametria cíclica e a cronoamperometria. Essa técnica envolve o isolamento e manipulação de micropartículas ferrimagnéticas pela aplicação de um campo magnético comutável, como será detalhado no tópico a seguir.

1.2. Micropartículas de magnetita isoladas: Eletroquímica e manipulação

Antes de abordar sobre a micromanipulação de uma única partícula de magnetita (Fe₃O₄), julga-se importante apresentar brevemente a cronologia do tema aqui apresentado. A investigação das propriedades da magnetita em sistemas eletroquímicos comutáveis foi primeiramente reportada por Willner e colaboradores¹¹ no início do século XXI. Nesse trabalho, os autores demonstraram o controle magnético da reação catalisada pela enzima glicose oxidase (GOx) na presença de várias partículas de Fe₃O₄, as quais foram utilizadas para promover o contato entre eletrodo de trabalho e enzima dispersa em solução. Para esse propósito, partículas de Fe₃O₄ modificadas com ácido aminohexanóico *N*-metilferrocenil (derivado do ferroceno insolúvel) foram empregadas em dois estados de comutação, modos “ligado” e “desligado”. No modo “ligado”, um ímã foi posicionado abaixo do eletrodo de trabalho e, no modo desligado, o ímã foi posicionado acima desse eletrodo. A oxidação da glicose ocorreu no modo ligado, pois as partículas de Fe₃O₄ modificadas foram atraídas para a superfície do eletrodo. Quando o modo “desligado” foi empregado, as partículas de Fe₃O₄ modificadas foram removidas da superfície eletródica, fazendo com que a oxidação da glicose não ocorresse.

Após esse estudo pioneiro, vários pesquisadores vêm investigando as propriedades de partículas de Fe₃O₄ modificadas, na presença e na ausência de um campo magnético externo¹²⁻¹⁶. Recentemente, nosso Grupo realizou alguns estudos dessa natureza, em que partículas de Fe₃O₄ foram modificadas com ferroceno (Fe₃O₄-Fc) e azul da Prússia (Fe₃O₄-PB). Para isso, um campo magnético externo comutável foi empregado no controle dos processos eletroquímicos dos mediadores Fc e PB, adsorvidos fisicamente sobre a superfície das micropartículas.

Para o estudo do comportamento eletroquímico das partículas de Fe₃O₄-Fc frente ao campo magnético externo (0,24 Tesla), realizaram-se experimentos de voltametria cíclica na ausência e na presença de um campo aplicado perpendicularmente ao plano da superfície de

um eletrodo de ITO (óxido de estanho dopado com índio)¹². Quando o campo magnético foi empregado, observou-se um aumento na densidade de corrente de $1,63 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o pico anódico e $3,64 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o pico catódico, em comparação aos estudos realizados na ausência desse campo. Por cronoamperometria, constatou-se que as partículas de magnetita modificadas com Fc são estáveis, podendo atuar de forma reversível em relação ao estado de campo comutável aplicado. Já com as partículas de Fe_3O_4 modificadas com PB¹³, a aplicação do campo proporcionou um aumento de 59,4% e 40,2% nos valores de densidade de corrente para os picos de oxidação e redução do PB, respectivamente. Por cronoamperometria, não foi verificado um decréscimo significativo nos valores de corrente após vários estágios de comutação, indicando alta estabilidade do sistema. Diante disso, mostrou-se o controle de reações eletroquímicas no sistema de Fe_3O_4 -PB, modulado por ação de um campo magnético externo perpendicular à superfície eletródica.

Após a compreensão do comportamento eletroquímico dos sistemas contendo partículas de magnetita modificadas com Fc e PB, nosso Grupo apresentou pela primeira vez o estudo de uma única partícula de Fe_3O_4 -PB⁹. Para esse propósito, um método de isolamento de micropartículas de Fe_3O_4 -PB foi desenvolvido. Esse método consistiu em dispersar uma suspensão de micropartículas em uma lâmina de vidro de microscopia óptica. Com auxílio do microscópio óptico e de uma micropipeta de vidro, algumas micropartículas de Fe_3O_4 -PB foram isoladas sobre a lâmina. As partículas foram separadas por capilaridade em 20 μL de eletrólito, utilizando um capilar de vidro com raio de 250 μm . Em seguida, as propriedades eletroquímicas de uma única partícula de 120 μm de diâmetro foram investigadas utilizando-se uma microcélula eletroquímica, constituída por uma única micropartícula em 20 μL de eletrólito (tampão fosfato de potássio 0,1 mol L^{-1}) e um sistema de eletrodos serigrafados, sendo pseudo-prata como referência, carbono como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho ($\varnothing = 4 \text{ mm}$). Empregaram-se dois modos de comutação magnéticos, um ligado (*switch on*) e outro desligado (*switch off*). Esses modos indicaram a posição em que a partícula de Fe_3O_4 -PB se encontrava em relação ao eletrodo de carbono, modificada pela ação de um campo magnético de 0,2 T. No modo *switch on* a partícula foi posicionada sobre a superfície do eletrodo, enquanto que no modo *switch off*, essa partícula foi removida dessa superfície. Na voltametria cíclica, no modo *switch on*, observaram-se dois picos, um de oxidação (0,12 V) e outro de redução (0,05 V), que foram atribuídos ao par redox PB / PW (branco da Prússia). No modo *switch off*, nenhuma resposta eletroquímica foi observada. Por cronoamperometria, verificou-se que essa partícula gerou 40 nA cm^{-2} de corrente faradaica

em eletrodo de carbono, ou seja, uma considerável densidade de corrente para uma única micropartícula.

Assim, resultados importantes envolvendo a eletroquímica de uma única micropartícula foram obtidos. Neste capítulo mais alguns avanços nessa área serão apresentados. Por exemplo, será mostrado como isolar diferentes micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$, principalmente quanto ao aspecto morfológico, com auxílio de um microscópio óptico e um microcapilar. Também, determinou-se a massa das espécies eletroativas que reagiram na superfície do eletrodo carbono para cada micropartícula isolada. Os próximos tópicos apresentarão brevemente as propriedades da magnetita e do azul da Prússia, assim como, o processo de modificação da magnetita com azul da Prússia.

1.3. Propriedades gerais da magnetita

A magnetita é um óxido de ferro com uma estrutura cúbica de espinélio inverso^{6;17-19}. Essa estrutura contém íons ferro em dois estados de oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}), na qual os íons Fe^{2+} coordenam-se aos átomos de oxigênio em simetria octaédrica e, os íons Fe^{3+} se encontram coordenados aos átomos de oxigênio por meio das simetrias tetraédrica e octaédrica²⁰⁻²⁵, conforme ilustrado na Figura 1. Considerando a distribuição apresentada, os íons Fe^{3+} presentes em sítios octaédricos têm seu momento magnético anulado pelo momento magnético resultante dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos, por estarem alinhados antiparalelamente. A estrutura da Fe_3O_4 pode ser representada pela fórmula $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\}\text{O}_4$ e, o momento magnético resultante⁶ conforme a Tabela 1. Portanto, o comportamento ferrimagnético da Fe_3O_4 (Figura 2) deve-se aos momentos magnéticos dos íons Fe^{2+} , os quais contribuem significativamente para a magnetização do material mesmo na ausência de um campo magnético²⁴.

Figura 1 - a) Estrutura cúbica de espinélio inverso da magnetita. b) Ampliação de um sítio tetraédrico e um octaédrico.

Fonte: FRIAK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, v. 9, n 17 p. 1367-2630, 2007.

A Fe_3O_4 é um material ferrimagnético que vem sendo amplamente aplicada na área biomédica e em estudos bioeletroquímicos^{11;26;27}. Conforme abordado anteriormente para os trabalhos envolvendo $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fc}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$, partículas de Fe_3O_4 foram empregadas em estudos de magnetoeletroquímica, nos quais, as reações de transferência de elétrons são controladas por campo magnético externo^{9;12;13}. A facilidade de modificar a superfície da magnetita com mediadores de elétrons, como o azul da Prússia, tem proporcionado a sua utilização na eletroquímica para investigar os fenômenos de transferência e transporte de carga. As principais características desse composto de coordenação serão apresentadas com detalhes no próximo tópico.

Tabela 1 - Distribuição dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita.

Cátion	Sítio Octaédrico	Sítio Tetraédrico	Momento Magnético Resultante
Fe^{3+}	↑↑↑↑	↓↓↓↓	Cancelamento completo
Fe^{2+}	↑↑↑↑	—	↑↑↑↑

Fonte: Adaptação de SANTOS, G. P. (2015) a partir de CALLISTER, W. D., *et. al.*, 2012, p. 691.

Figura 2 - Ilustração do alinhamento dos momentos magnéticos da magnetita.

Fonte: CALLISTER, W.D.; RESTHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. 817p.

1.4. Propriedades gerais do azul da Prússia

O azul da Prússia é um complexo inorgânico denominado hexacianoferrato (II) de ferro (III). Esse composto de coordenação foi descoberto em 1704 por Diesbach e colaboradores, quando realizaram um trabalho de preparação de tintas e pigmentos^{28,29}. A primeira investigação da estrutura cristalina do PB foi proposta por Miles e colaboradores²⁹ em 1936. Nesse trabalho, os autores demonstraram que o composto de estrutura cúbica de face centrada era formado por íons férricos (Fe^{3+}) e ferrosos (Fe^{2+}), além disso, apresentavam duas estruturas diferentes^{29,30}, o $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ insolúvel (Figura 3a) e o $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ solúvel (Figura 3b). Para este caso, a classificação quanto à solubilidade está relacionada à presença ou ausência dos íons potássio na estrutura cristalina do azul da Prússia³¹.

Figura 3 - Representação das estruturas cúbicas do azul da Prússia: **a)** $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (insolúvel), em amarelo (Fe^{3+}), em vermelho (Fe^{2+}), em preto (C), em azul (N) e em roxo os locais intersticiais abertos; **b)** $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$ (solúvel), em vermelho (Fe^{3+}), em verde (Fe^{2+}), em preto (C), em azul escuro (N) e em azul claro (K).

Fonte: PINTADO, S.; GOBERNA-FERRÓN, S.; ESCUDERO-ADÁN, E.C.; GALÁN-MASCARÓS, J.R. Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co-Fe Prussian Blue Coordination Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 36, p. 13270-13273, 2013.

Os estudos que vêm sendo reportados sobre o azul da Prússia têm como foco principal a compreensão dos efeitos eletrônicos relacionados ao tamanho e a morfologia das partículas, além das propriedades eletroquímicas³², magnéticas³³, fotofísicas³⁴ e catalíticas³⁵ deste material. Neste contexto, diversas aplicações vêm sendo dadas ao PB, entre as quais podem ser destacadas aquelas com abordagem eletroquímica³⁶. Por ser um mediador redox com alta estabilidade eletroquímica, o azul Prússia tem sido eficaz para aplicação em biossensores³⁶. Para isso, o PB é comumente utilizado na modificação de eletrodos³⁸⁻⁴¹ e de superfícies de partículas magnéticas (via adsorção física)^{13,36}. A Equação 1 corresponde a reação eletroquímica deste composto, que normalmente ocorre devido a aplicação de um potencial de redução.

Essa reação ocorre quando íons, geralmente o K^+ ou outros cátions, com raio hidrodinâmico apropriado ($R_h < 1,6 \text{ \AA}$), são difundidos na rede cristalina do PB^{13,42}. Assim, o azul da Prússia passa para o estado reduzido dando origem ao branco da Prússia⁴³, devido à transferência de elétrons entre o composto (PB) e os íons K^+ , como mostrado pela Figura 4.

Figura 4 - A estrutura molecular: **a)** azul da Prússia; **b)** branco da Prússia.

Fonte: LIU, X.; NAN, Z.; QIU, Y.; ZHENG, L.; LU, X. Hydrophobic ionic liquid immobilizing cholesterol oxidase on the electrodeposited Prussian blue on glassy carbon electrode for detection of cholesterol. *Electrochimica Acta*, v. 90, p. 203-209, 2013.

1.5. Modificação da magnetita com azul da Prússia

O processo de modificação da magnetita com azul da Prússia vem sendo investigado por diversos pesquisadores, sendo que na maioria dos casos a principal forma de interação entre esses dois compostos ocorre por meio da atração eletrostática^{9;13;36;42-44}. Segundo Sasaki e colaboradores⁴², cristais de azul da Prússia são formados sobre a superfície da magnetita na forma de um revestimento (Figura 5), sendo que esse processo de modificação ocorre a partir da atração eletrostática entre os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ do azul da Prússia e Fe^{3+} da magnetita.

Figura 5 - Representação esquemática da estrutura de uma micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia.

Fonte: SASAKI, T.; TANAKA, S. Magnetic separation of cesium ion using prussian blue modified magnetite. *Chemistry Letters*, v. 41, n. 1, p. 32-34, 2012.

Arun e colaboradores³⁶ também mostraram que a interação entre o azul da Prússia e a magnetita ocorre pela atração eletrostática entre as cargas superficiais da Fe_3O_4 e as do PB. A Fe_3O_4 apresenta carga superficial devido aos íons ferrosos e férricos. A carga superficial do PB deve-se ao grupo ciano ligado aos íons de ferro nos estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , $[\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}]$. Diante disso, quatro diferentes situações foram consideradas: a) a magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do nitrogênio; b) a magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos presentes no PB; c) a magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do carbono; d) a magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos e férricos do PB. Esses quatro casos estão ilustrados na Figura 6. Os casos a) e b) foram sugeridos a partir do modelo de esfera externa em ambiente aquoso, enquanto que os casos c) e d) originaram-se a partir do modelo de esfera interna, devido à ligação direta do PB à superfície da magnetita por meio dos íons O^{2-} e Fe^{2+} presentes neste óxido. No geral, é possível afirmar que o PB liga-se à superfície da Fe_3O_4 por meio da ligação entre o cátion e o ânion, oriundos das cargas superficiais dos compostos.

Figura 6 - Esquema ilustrativo da interação eletrostática entre o azul da Prússia e a superfície de uma partícula de magnetita: **a)** magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do nitrogênio; **b)** magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos presentes no PB; **c)** magnetita carregada positivamente liga-se ao grupo ciano do PB por meio do carbono; **d)** magnetita carregada negativamente liga-se aos íons ferrosos e férricos do PB.

Fonte: Adaptação de SANTOS, G. P. (2015) a partir de ARUN, T., *et. al.*, 2013, p. 1767.

2. Objetivos

O principal objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico de micropartículas individuais de magnetita modificadas com azul da Prússia, com diferentes tamanhos. Para isso, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar partículas de Fe_3O_4 em microescala empregando o método de coprecipitação;
- Modificar a superfície das micropartículas de magnetita com azul da Prússia;
- Caracterizar as micropartículas de Fe_3O_4 -PB por meio da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR);
- Isolar partículas de Fe_3O_4 -PB em microescala (diferentes tamanhos) com auxílio de um microscópio óptico;
- Investigar as propriedades eletroquímicas de micropartículas Fe_3O_4 -PB individuais por meio de técnicas eletroquímicas convencionais, como a voltametria cíclica e a cronoamperometria;
- Controlar os processos eletroquímicos das micropartículas individuais empregando um campo magnético comutável;
- Determinar a massa das espécies eletroativas (PB) que reagiram na superfície eletródica, para cada micropartícula isolada, a partir dos valores de carga obtidos via eletroquímica.

3. Parte experimental

3.1. Materiais e reagentes

As vidrarias utilizadas nos procedimentos experimentais passaram por um processo de limpeza, utilizando solução de permanganato de potássio (KMnO_4) e solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ na proporção 3:1). Após este procedimento, todas as soluções empregadas neste trabalho foram preparadas usando água ultrapura (Mili-Q, Milipore), cuja resistividade é de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C . Os reagentes empregados encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nesta etapa do trabalho.

Reagente	Marca
Cloreto férrico (anidro)	Vetec-Brasil®
Fosfato de potássio monobásico (anidro)	Vetec-Brasil®
Hidróxido de amônio	Synth®
Cloreto ferroso tetraidratado	Sigma-Aldrich®
Hexacianoferrato (III) de potássio	Sigma-Aldrich®
Cloreto de potássio KCl	Vetec-Brasil®
Fosfato de potássio dibásico	Synth®

3.2. Síntese das micropartículas de magnetita

As micropartículas de magnetita ($\text{MPs-Fe}_3\text{O}_4$) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação^{9,13;45-47}. Esse método consiste em uma reação de alcalinização controlada, na qual o hidróxido de amônio P. A. (150 mL) foi adicionado lentamente a uma solução aquosa contendo a mistura dos sais de cloreto férrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e cloreto ferroso tetraidratado ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 2:1 respectivamente (25 mL de cada solução), até que o meio apresentasse pH 9,0. Neste valor de pH, observou-se a formação de um precipitado preto, correspondente a Fe_3O_4 . Durante esse procedimento, o sistema foi mantido em agitação magnética na temperatura de 25°C . Em seguida, as micropartículas em suspensão foram separadas com auxílio de um campo magnético e lavadas com água destilada até que o sobrenadante apresentasse um valor de pH de aproximadamente 6,4. Por fim, o precipitado foi seco numa estufa a 40°C por 24 horas. A representação esquemática da síntese está ilustrada na Figura 7.

Figura 7 - Esquema ilustrativo da síntese das micropartículas de magnetita pelo o método de coprecipitação.

Fonte: Autoria própria

3.3. Modificação das micropartículas de magnetita com azul da Prússia

A modificação das micropartículas de magnetita com azul da Prússia foi realizada com base na metodologia desenvolvida pelo nosso Grupo e descrita por Melo e colaboradores⁹. Para isso, 100 mg das MPs- Fe_3O_4 foram dispersas em 20 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e, em seguida, adicionou-se lentamente uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a esse meio, estas soluções foram utilizadas na proporção 1:1. Após este procedimento, a suspensão adquiriu uma coloração azul escuro, evidenciando a formação do azul da Prússia. A suspensão resultante foi mantida em agitação por 15 minutos. Em seguida, as micropartículas de magnetita modificadas (MPs- Fe_3O_4 -PB) foram lavadas com água destilada (para a remoção do excesso de PB não adsorvido) e secas em estufa durante 24 horas na temperatura de 40°C . A representação esquemática do processo de modificação das micropartículas está ilustrada na Figura 8.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da modificação das micropartículas de magnetita com azul da Prússia.

Fonte: Autoria própria

3.4. Caracterização das micropartículas modificadas

As micropartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. As especificações dos equipamentos empregados estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

TÉCNICA	EQUIPAMENTO
Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Bruker/Tensor 27
Microscopia óptica	Microscópio óptico, Olympus Bx41
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Microscópio eletrônico de varredura, ZEISS LEO 440
Metalização	Metalizador Coating System BAL-TEC MED 020
Eletroquímica	Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 128N acoplado ao Módulo ECD

3.4.1. Espectroscopia vibracional

Por FTIR, estudou-se a interação entre o PB e a superfície das MPs- Fe_3O_4 . Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio, confeccionadas com cerca de 1 mg das amostras para 99 mg de KBr, ambos homogeneizados e prensados. Cada espectro foi obtido após 32 varreduras na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.4.2. Microscopia óptica

A microscopia óptica foi empregada para auxiliar no isolamento de micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$. Para isso, utilizou-se a câmera com as objetivas nas resoluções de 4x, 10x, 20x, 40x e 100x. O tamanho de cada micropartícula foi medido traçando-se uma linha reta sobre a imagem da micropartícula selecionada, com auxílio do software básico *cell* B. É importante ressaltar que esse tamanho corresponde a maior distância entre as extremidades da

micropartícula, visualizada em um plano bidimensional. O equipamento foi calibrado com o auxílio de uma lâmina padrão com escalas.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada no estudo morfológico das micropartículas de Fe_3O_4 -PB. Para isso, 10 μL da amostra em suspensão foram depositados sobre um suporte de alumínio e, em seguida, a fase líquida da suspensão foi evaporada em um dessecador. Após secagem total, as micropartículas resultantes foram recobertas com uma fina camada de ouro (6 nm de espessura) por metalização, empregando as seguintes condições: pressão na câmara = $2,0 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição $0,60 \text{ nm s}^{-1}$; tempo de 10 segundos. O microscópio foi operado com feixe de elétrons de 20 kV.

3.4.4. Eletroquímica

O estudo eletroquímico das micropartículas de Fe_3O_4 -PB consistiu em duas etapas. A primeira etapa envolveu os experimentos para avaliação das propriedades eletroquímicas das MPs- Fe_3O_4 -PB na forma de filmes. A segunda etapa correspondeu ao estudo do comportamento eletroquímico das MPs- Fe_3O_4 -PB individuais.

Etapa I: Estudo eletroquímico dos filmes de micropartículas modificadas

Nesta etapa, obtiveram-se filmes de MPs- Fe_3O_4 -PB adsorvidos fisicamente na superfície de um eletrodo impresso de carbono (trabalho). Em seguida, os filmes foram analisados por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando-se uma microcélula eletroquímica invertida. Utilizaram-se 50 μL de tampão fosfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2) em forma de gota sobre um sistema contendo três eletrodos (adquiridos da DropSens[®]), sendo eles, pseudo-prata como eletrodo de referência e carbono (grafite) como trabalho ($A = 12,56 \text{ mm}^2$) e como contra eletrodo, conforme a configuração ilustrada na Figura 9. Os voltamogramas e os cronoamperogramas foram registrados em um computador equipado com o software Nova[®], versão 1.8. O programa Origin[®] 8.0 foi utilizado para o tratamento dos dados.

Figura 9 - Representação esquemática do sistema com três eletrodos

Fonte: Autoria própria

A Figura 10 ilustra os dois processos de formação dos filmes estudados aqui. No primeiro, obteve-se um filme via *drop coating*, por meio da evaporação de 10 μL da suspensão ($0,42 \text{ mg mL}^{-1}$) de MPs- Fe_3O_4 -PB, na superfície do eletrodo (Figura 10b). Após a deposição, o eletrodo foi mantido dentro do dessecador a vácuo até a evaporação do solvente. No segundo processo, o filme foi formado por magneto-deposição. Neste caso, as micropartículas foram dispersas em eletrólito suporte e o filme de MPs- Fe_3O_4 -PB foi formado na superfície do eletrodo pela deposição forçada (Figura 10c).

Figura 10 - Representação esquemática: **a)** 10 μL da suspensão de micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia, sobre um eletrodo de carbono; **b)** filme formado via *drop coating*; **c)** filme formado por magneto-precipitação.

Fonte: Autoria própria

Etapas II: Micromanipulação e estudo eletroquímico de micropartículas individuais

Para o estudo de uma única micropartícula Fe_3O_4 -PB, utilizou-se um procedimento previamente desenvolvido pelo nosso Grupo⁹. Em uma lâmina de vidro de microscopia óptica, dispersou-se aproximadamente 1 mg de MPs- Fe_3O_4 -PB em 1 mL de tampão fosfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 11a). Em seguida, com auxílio do microscópio óptico, algumas

micropartículas foram isoladas sobre a lâmina. O procedimento consistiu em separar cada micropartícula modificada por capilaridade em 20 μL de eletrólito (Figura 11b), utilizando um capilar com raio de aproximadamente 250 μm .

Figura 11 - Esquema ilustrativo das lâminas microscópicas: **a)** contendo micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia em eletrólito; **b)** com uma única micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia em eletrólito.

Fonte: Autoria própria

Em seguida, cada micropartícula isolada foi investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Para isso, utilizou-se um sistema de eletrodos semelhante ao ilustrado pela Figura 9. Neste caso, a área geométrica do eletrodo de trabalho foi de 1 mm². Como eletrólito, utilizaram-se 50 μL de tampão fosfato de potássio 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2), juntamente com uma única micropartícula. Um campo magnético de 0,2 T foi empregado para manipular a micropartícula, onde dois modos de comutação (ligado e desligado) foram utilizados. Na ausência do campo, ou no denominado **modo desligado** (Figura 12a), a micropartícula foi posicionada sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Quando o campo foi aplicado, a micropartícula foi mantida fora da superfície do eletrodo de trabalho, denominado **modo ligado** (Figura 12b).

Figura 12 - Esquema ilustrativo de uma única micropartícula de magnetita modificada com azul da Prússia em uma gota de eletrólito com aplicação do campo: **a)** desligado e **b)** ligado.

Fonte: Autoria própria

4. Resultados e Discussão

As micropartículas de magnetita foram obtidas pelo método de coprecipitação. Vários mecanismos têm sido propostos na literatura para a reação de alcalinização controlada⁴⁸⁻⁵³. De acordo com o procedimento de síntese empregado neste trabalho, o mecanismo de reação está baseado na formação de magnetita por meio da mistura dos sais de cloreto férrico e cloreto ferroso tetraidratado na proporção 2:1, seguida da adição de hidróxido de amônio (Equação 2). De acordo com a literatura^{50;54}, a precipitação completa da Fe₃O₄ ocorre no intervalo de pH 7,5-14, mantendo uma razão dos íons de ferro (Fe³⁺/Fe²⁺) 2:1. Na síntese realizada neste trabalho, o hidróxido de amônio foi adicionado até que a suspensão atingisse pH 9, pois neste pH observou-se uma mudança de coloração da “solução”, relacionada a formação da suspensão de micropartículas de magnetita. Após 20 minutos a 20 rpm, verificou-se claramente o aparecimento de um precipitado preto (Fe₃O₄), que foi separado magneticamente com o auxílio de um ímã⁹.

Assim, após essa etapa de síntese, as MPs-Fe₃O₄ foram modificadas com PB e denominadas de MPs-Fe₃O₄-PB. Segundo Zhao e colaboradores⁵⁵, o processo de modificação da magnetita com PB ocorre por interação eletrostática, pois a Fe₃O₄ adsorve os íons Fe³⁺ no seu retículo cristalino durante a coprecipitação e, assim, os íons Fe(CN)₆³⁻ do PB são atraídos para a superfície da magnetita. Pagnoncelli¹³ também mostrou a modificação das partículas de magnetita por meio de um revestimento com o azul da Prússia. Nesse processo, as partículas foram adicionadas a uma mistura das soluções de FeCl₂·4H₂O (0,1 mol L⁻¹) e K₃[Fe(CN)₆] (0,1 mol L⁻¹). Em seguida, essa suspensão foi homogeneizada por 10 minutos a fim de garantir a adsorção do azul da Prússia sobre a superfície das partículas de Fe₃O₄. Após a modificação verificou-se por microscopia óptica que as partículas apresentaram uma coloração azul escuro, característico do PB. Além disso, o espectro de FTIR das partículas modificadas mostrou uma banda em 2052 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C≡N presente na estrutura [Fe⁺²-CN-Fe⁺³] do azul da Prússia. Assim, observa-se que a modificação da magnetita com azul da Prússia pode ser realizada por diferentes metodologias. Por se tratar de um processo simples e eficiente, optou-se pela metodologia desenvolvida por Pagnoncelli¹³.

Assim, as MPs-Fe₃O₄-PB sintetizadas apresentaram resposta magnética frente a um campo comutável externo, ou seja, as mesmas foram atraídas na direção de um ímã de 0,2 T. No entanto, não se aprofundou no estudo das propriedades de magnetização, pois o foco desse trabalho foi compreender os processos de transferência de carga envolvendo MPs-Fe₃O₄-PB isoladas. Uma vez obtidas, as micropartículas modificadas foram caracterizadas por FTIR e MEV, como apresentado a seguir.

4.1. Caracterização das micropartículas de Fe₃O₄-PB

Após obtenção das micropartículas de Fe₃O₄-PB, verificou-se a eficácia do processo de modificação por FTIR (Figura 13). Para a magnetita (linha preta), observou-se uma banda de absorção em 580 cm⁻¹ correspondente à vibração da ligação Fe–O. O espectro da magnetita modificada (linha vermelha) apresentou uma banda em 2100 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C≡N presente na estrutura [Fe⁺²–CN–Fe⁺³] do azul da Prússia. Além disso, verificou-se uma banda em 1620 cm⁻¹ e uma banda em 3420 cm⁻¹, referentes ao estiramento O–H e a deformação angular H–O–H na molécula de água, respectivamente. Sasaki e colaboradores⁴² também observaram uma banda em 2082 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C≡N do azul da Prússia, uma banda em 1610 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo O–H e uma banda em 3400 cm⁻¹ correspondente a deformação angular da ligação H–O–H da molécula de água. Assim, as partículas de Fe₃O₄ foram eficientemente modificadas com PB e os dados experimentais corroboram os dados reportados na literatura^{36;56}.

Figura 13 - Espectros de infravermelho: **a)** magnetita (linha preta); **b)** magnetita modificada (linha vermelha).

As micropartículas de magnetita modificadas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. De acordo com a Figura 14, observa-se que as micropartículas apresentam formas e tamanhos bastante distintos. Dessa forma, o método de síntese empregado levou a formação de um sistema bastante polidisperso, com partículas de tamanhos variando entre 50 e 300 μm . Neste trabalho foi empregado NH_4OH , 6,9 mol L^{-1} , aspecto que pode está relacionado aos tamanhos das micropartículas apresentadas na Figura 14. De acordo como Chen e colaboradores⁵⁷, o tamanho e morfologia das partículas de magnetita dependem da concentração da base empregada durante o processo de síntese. Geralmente, maiores partículas de Fe_3O_4 são obtidas em sistemas contendo concentrações elevadas da base. Devido à polidispersão verificada para o sistema de MPs- Fe_3O_4 -PB, considera-se que o método de síntese empregado foi adequado para o estudo, pois uma das metas deste trabalho foi investigar micropartículas individuais com diferentes tamanhos, medidos bidimensionalmente, conforme descrito na parte experimental. Entretanto, as micropartículas não apresentam uma forma padrão (esfera, cubo, etc). Assim, a morfologia dessas micropartículas influencia na resposta eletroquímica, pois essa resposta depende de como cada micropartícula interage com a superfície do eletrodo.

Figura 14 - Imagens das micropartículas modificadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

4.2. Estudo eletroquímico das micropartículas de Fe_3O_4 -PB

O comportamento eletroquímico das micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia depende de como elas são empregadas. Por exemplo, na ausência de um campo magnético as partículas decantam em direção a superfície do eletrodo, podendo acomodar-se de diferentes formas, devido aos aspectos morfológicos. Isto influencia diretamente na resposta eletroquímica observada e, conseqüentemente, o emprego de um campo também pode influenciar a resposta. Assim, considerou-se importante avaliar o comportamento eletroquímico das micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia em suspensão (ausência de campo magnético), magneto-deposição (presença de um campo magnético externo) e na forma de filme fino (via *drop coating*) sobre a superfície do eletrodo de carbono.

A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos em tampão fosfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo de carbono (linha preta) e para o filme de MPs- Fe_3O_4 -PB (linha vermelha) depositado via *drop coating*. Como esperado, nenhum processo faradaico foi observado com o eletrodo de carbono não modificado no intervalo de potencial estudado. Para o filme de MPs- Fe_3O_4 -PB observaram-se dois picos, sendo um de redução em $-0,05 \text{ V}$ com densidade de corrente de $-17,55 \mu\text{A cm}^{-2}$ e outro de oxidação em $0,01 \text{ V}$ com $12,14 \mu\text{A cm}^{-2}$. Estes picos são atribuídos à conversão de branco da Prússia à azul da Prússia, conforme representada pela Equação 1.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono (linha preta) e do filme de MPs- Fe_3O_4 -PB obtido via *drop coating* (linha vermelha). Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

A Figura 16 mostra o perfil eletroquímico das MPs-Fe₃O₄-PB em suspensão na ausência do campo (linha preta) e do filme de MPs-Fe₃O₄-PB (linha vermelha), obtido quando o campo foi aplicado. No voltamograma da suspensão, verificou-se um pico de redução em 0,06 V com densidade de corrente de $-1,89 \mu\text{A cm}^{-2}$ e um pico de oxidação em 0,17 V com $2,11 \mu\text{A cm}^{-2}$. Para filme formado por magneto-deposição, o voltamograma cíclico apresentou um pico redução em 0,06 V e outro de oxidação em 0,17 V com densidades de corrente de $-2,63 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $2,98 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Dessa forma, tem-se um aumento de 30% nas correntes de pico para o eletrodo contendo filme formado por magneto-deposição. Esse aumento mostrou que a ação do campo magnético externo promoveu a deposição das micropartículas sobre o eletrodo de carbono, conforme mostrado na Figura 10c.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos da suspensão contendo micropartículas modificadas na ausência do campo magnético (linha preta) e na presença do campo, filme obtido por magneto-deposição (linha vermelha). Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

Vale ressaltar que a mesma concentração de Fe₃O₄-PB foi utilizada ($0,42 \text{ mg mL}^{-1}$) para a eletroquímica em suspensão, para o filme formado via *drop coating* e para o filme formado por magneto-deposição. Assim, podemos comparar os três sistemas em termos das densidades de corrente de pico de oxidação. Ao fazer isso, tomando por base as Figuras 15 e 16, observam-se significativas diferenças, sendo que a mais pronunciada delas revela que maiores correntes de pico são obtidas para o eletrodo contendo o filme formado via *drop coating*, conforme mostrado na Tabela 4. Isso sugere que algumas espécies eletroativas de PB não reagem em algumas condições. É de se esperar que para eletroquímica em suspensão, algumas partículas não reajam porque estão limitadas por difusão. No entanto, esperava-se

que para o filme formado por magneto-deposição, correntes similares fossem obtidas quando comparadas com o filme formado via *drop coating*, uma vez que, a mesma quantidade de material foi depositada nos dois casos. Outro fato interessante é o significativo deslocamento no potencial de oxidação, de 0,01 V (*drop coating*) para 0,17 V para o filme formado por magneto-deposição. Essa diferença de 0,16 V indica que um maior sobrepotencial é necessário para oxidar o PB; ou seja, PB presente em filmes formado por magneto-deposição são mais difíceis de serem oxidados. Um estudo para compreensão detalhada desses resultados ainda está em andamento no nosso Grupo. Por fim, mesmo o filme via *drop coating* tendo apresentado maiores valores de corrente, o principal interesse neste trabalho é o estudo de processos eletroquímicos em sistemas modulados por um campo magnético.

Tabela 4 - Comparação entre os valores das densidades de correntes dos filmes de partículas de magnetita modificadas com azul da Prússia e a suspensão contendo a mesma quantidade em massa de partículas.

Medidas	Potencial do pico anódico (V)	Potencial do pico catódico (V)	Corrente do pico anódico ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Corrente do pico catódico ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Filme obtido via <i>drop coating</i>	0,01	-0,05	12,14	- 17,55
Suspensão	0,17	0,06	2,11	- 1,89
Filme obtido por magneto-deposição	0,17	0,06	2,98	- 2,63

4.3. Voltametria cíclica das micropartículas individuais

O que pretendemos mostrar nesta parte do trabalho é que a morfologia das micropartículas influencia a resposta eletroquímica. O experimento proposto para verificar isso foi baseado no isolamento de uma única partícula modificada, comparando-a com um grupo de partículas semelhantes. Por exemplo, para um sistema bem comportado, espera-se que as partículas com tamanho semelhantes possuam aproximadamente a mesma magnitude de corrente. Com auxílio de um microscópio óptico, isolaram-se 10 micropartículas com tamanhos diferentes, utilizando o critério apresentado na parte experimental, ou seja, vale a pena ressaltar que esses valores de tamanho são qualitativos, determinados visualmente, utilizando as imagens em duas dimensões fornecidas pelo microscópio óptico. Até o presente momento não temos os valores de densidades das partículas, o que talvez nos trouxessem maiores informações. Durante o processo de isolamento, verificou-se que as micropartículas apresentavam formatos variados, conforme mostrado na Figura 17. Essa observação está em

concordância com a imagem de MEV (Figura 14). A Figura 17 apresenta as imagens de microscopia óptica das micropartículas modificadas empregadas nos experimentos eletroquímicos.

Figura 17 - Imagens de microscopia óptica das micropartículas modificadas empregadas nos experimentos eletroquímicos. Tamanhos obtidos em um plano bidimensional.

Obtiveram-se os voltamogramas para as 10 micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ ilustrada na Figura 17. A Figura 18a apresenta o voltamograma cíclico para a partícula número 1 (MP1) no modo desligado (linha vermelha), onde se observam os picos de redução e oxidação em 0,00 e 0,12 V, respectivamente. Como era de se esperar, quando o campo magnético foi empregado (modo ligado) nenhum processo faradaico foi observado. Vale a pena mencionar que, para esses experimentos, o modo ligado significa que o campo foi aplicado acima do eletrodo, com o objetivo de remover a partícula de sua superfície. A corrente do pico de oxidação foi de $69,85 \text{ nA cm}^{-2}$, mas esse valor incluiu a corrente capacitiva residual. A fim de se obter somente a corrente faradaica do PB presente na MP1, corrigiu-se a linha de base do voltamograma, conforme ilustrado na Figura 18b. Dessa maneira, obtiveram-se $28,95 \text{ nA cm}^{-2}$ em 0,12 V, correspondente ao processo de oxidação de PB. Considerando esse valor, tem-se a corrente capacitiva residual de $40,90 \text{ nA cm}^{-2}$, ou seja, aproximadamente 41% da corrente total está relacionado a transferência de elétrons entre a partícula e o eletrodo. A linha de base também foi corrida para os voltamogramas das outras 9 micropartículas isoladas, conforme será mostrado adiante.

Figura 18 - **a)** Voltamograma cíclico de uma única micropartícula modificada no eletrodo (linha vermelha) e do eletrodo (linha preta). **b)** Voltamograma cíclico de uma única micropartícula no eletrodo com linha de base corrigida. Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

A Figura 19 apresenta os voltamogramas das 10 micropartículas distribuídos em cinco gráficos, com intuito de obter uma melhor visualização. Comparando os voltamogramas da Figura 19a (MP9 e MP10) com os da Figura 19c (MP1 e MP2), verificou-se que as partículas maiores apresentaram picos de oxidação em torno de 0,18 V, enquanto que para as partículas menores os picos de oxidação foram observados em torno de 0,12 V. Esse significativo deslocamento no potencial de oxidação, de 0,12 V (MP1) para 0,18 V (MP10), indica que um maior sobrepotencial é necessário para oxidar o PB. Assim, em micropartículas menores, as espécies eletroativas acessam mais facilmente a superfície do eletrodo, facilitando a transferência de carga.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos e linhas de base corrigidas das micropartículas modificadas: **a)** e **b)** micropartículas **9** e **10**; **c)** e **d)** micropartículas **1** e **2**; **e)** e **f)** micropartículas **7** e **8**; **g)** e **h)** micropartículas **3** e **5**; **i)** e **j)** micropartículas **4** e **6**. Dados: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C . Em todos os casos o voltamograma em preto corresponde ao experimento realizado no modo desligado.

Com base nos voltamogramas ilustrados na Figura 19, especula-se que a morfologia das micropartículas possa estar interferindo a transferência de carga, pois, verificou-se que houve uma variação significativa na relação entre a corrente faradaica e a corrente capacitiva para a MP1 (41%) e MP10 (33%). Esta relação mostra que mais espécies eletroativas reagiram na superfície do eletrodo de carbono quando a MP1 foi empregada, em comparação com a MP10. Na Tabela 5 encontram-se os valores dos potenciais de pico de oxidação, as densidades de corrente capacitiva residual total e faradaica, assim como, a relação entre essas correntes para as 10 micropartículas.

Tabela 5 - Potenciais dos picos de oxidação, valores da densidade de corrente e relação entre as correntes faradaica e capacitiva das micropartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia.

Partículas	Potencial do pico anódico (V)	Densidade máxima de corrente anódica total (nA cm ⁻²)	Densidade máxima de corrente anódica faradaica (nA cm ⁻²)	I_f/I_c (%)
1	0,12	69,85	28,95	41,44
2	0,12	50,23	15,63	31,11
3	0,08	30,09	12,86	42,73
4	0,12	45,68	29,89	65,43
5	0,12	35,66	5,73	16,15
6	0,12	34,65	14,27	41,18
7	0,13	27,81	4,88	17,54
8	0,15	33,94	6,04	17,79
9	0,16	63,75	22,79	35,60
10	0,18	69,58	23,65	33,80

Assim, uma primeira informação relevante que podemos extrair desses resultados é que o método de coprecipitação, como utilizado aqui e como reportado na literatura^{9;13; 45-47}, não é a melhor opção para o estudo de partículas isoladas, não pela diferença nos tamanhos (sistema polidisperso), mas principalmente pela variação da morfologia das micropartículas. Até onde é possível observar, a resposta eletroquímica pode ser fortemente dependente de como a micropartícula está em contato com o eletrodo. Isso talvez indique o porquê os voltamogramas de filme formado por magneto-deposição não apresentam valores de correntes de pico similares ao filme formado via *drop coating*. O fato de como cada partícula se orienta no eletrodo, além de sua forma, pode estar interferindo na resposta eletroquímica. Obviamente que essa premissa considera que todas as partículas possuam diferentes quantidades de PB, mas proporcionalmente ao seu tamanho. Não se pode descartar, entretanto, que a quantidade de PB adsorvida também é influenciada pela morfologia das micropartículas de magnetita.

4.4. Cronoamperometria das micropartículas individuais

Micropartículas individuais de magnetita modificadas com azul da Prússia foram aplicadas em sistemas eletroquímicos em condição de campo magnético comutável, conforme descrito na parte experimental deste trabalho. A Figura 20 ilustra o cronoamperograma para MP1, no qual foi verificada uma elevação na corrente de aproximadamente $1,5 \text{ nA cm}^{-2}$ quando a partícula foi posicionada sobre a superfície do eletrodo, modo “desligado”. Por outro lado, não foi observada corrente faradaica quando a micropartícula foi removida da superfície do eletrodo. Os aumentos nos valores de corrente para o modo desligado também foram observados para as demais micropartículas. Estes resultados mostra que é possível controlar os processos eletroquímicos do PB presente nas micropartículas de magnetita utilizando um campo magnético comutável. Os experimentos de cronoamperometria para cada micropartícula foram realizados durante 600 segundos, aplicando-se um potencial de 0,12 V. Os estados de comutação foram alternados a cada intervalo de 100 segundos.

Figura 20 - Controle magnético dos processos eletroquímicos da MP1. Dados: potencial aplicado: 0,12 V; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2); 25°C .

Além da verificação do controle dos processos eletroquímicos nas condições de campo comutável, a cronoamperometria também possibilitou a determinação da quantidade de azul da Prússia que reagiu na superfície do eletrodo para cada micropartícula isolada. Para isso, a cronoamperometria foi empregada no modo desligado durante 4200 segundos. Cada experimento foi dividido em duas etapas, redução e oxidação. Na redução, aplicou-se um

potencial constante de -0,05 V por 2100 segundos; enquanto que na oxidação 0,12 V foi aplicado no mesmo intervalo de tempo (Figura 21). Os potenciais aplicados foram definidos a partir dos potenciais de pico obtidos nos experimentos de voltametria cíclica. É importante ressaltar que os cálculos foram realizados a partir dos cronoamperogramas de oxidação, ou seja, a redução foi realizada anteriormente a fim de garantir que todas as espécies estariam na forma reduzida para serem oxidadas.

Figura 21 - Cronoamperograma: eletrodo de carbono (linha preta); MP1 (linha vermelha). Dados: Potencial aplicado: -0,05 V para redução e 0,12 V para oxidação; PPB 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2), 25 °C.

Para realização dos cálculos, considerou-se a densidade de corrente (J) gerada pela oxidação que foi registrada em função do tempo. Assim, obteve-se a carga (Q) referente a esse processo por meio da integração do cronoamperograma. Sabendo-se que,

$$J(t) = \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

Q pode ser obtido pela integração da Equação 3, considerando-se à oxidação total das espécies eletroativas que reagiram na superfície do eletrodo, obtida no intervalo de tempo de 2100 segundos, de acordo com a Equação 4.

$$\int_{t=0}^t J dt = Q \quad (4)$$

A partir dos valores de carga associados às espécies de PB presentes na superfície da MP-Fe₃O₄, obteve-se a massa (m) de azul da Prússia adsorvido em cada micropartícula que reagiu na superfície do eletrodo. Por exemplo, para a micropartícula de número 1 (MP1), obteve-se Q igual a $8,64 \times 10^{-6}$ C, descontando a carga do eletrodo de carbono ($9,14 \times 10^{-7}$ C) resultou em $7,72 \times 10^{-6}$ C, valor correspondente a $4,82 \times 10^{13}$ elétrons das espécies de PB, de acordo com a Equação 5,

$$Q = n \cdot e^- \quad (5)$$

sendo, n o número de elétrons e e^- representa a carga de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). Sabe-se que 1 mol de elétrons corresponde a $6,022 \times 10^{23}$ elétrons, assim, o número de mols de elétrons de PB é de $8,01 \times 10^{-11}$. Como 1 mol de PB tem 859,23 g, a massa de PB para a MP1 foi de 68,83 ng. Da mesma forma como apresentado para a MP1, determinou-se a carga referente às espécies eletroativas que reagiram na superfície do eletrodo de carbono para as 10 micropartículas de Fe₃O₄-PB isoladas, a partir dos cronoamperogramas apresentados na Figura 22. Comparando estes cronoamperogramas verificou-se que as partículas maiores (MP9 e MP10) foram as que apresentaram menores valores de carga (Figura 22a), enquanto que, para as partículas menores (MP1 e MP2), obtiveram-se os maiores valores de carga (Figura 22b). Uma possível explicação para isso é que, para as partículas menores, mais espécies eletroativas interagem com a superfície eletródica e, conseqüentemente, mais espécies estão envolvidas no processo de transferência de carga entre a partícula e o eletrodo.

Figura 22 - Cronoamperogramas de oxidação das micropartículas modificadas: **a)** micropartículas 9 e 10; **b)** micropartículas 1 e 2; **c)** micropartículas 7 e 8; **d)** micropartículas 3 e 5; **e)** micropartículas 4 e 6. Dados: Potencial aplicado: 0,12 V, PPB 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,2), 25 °C. Em todos os casos o cronoamperograma em preto corresponde ao eletrodo de carbono.

A Figura 23 mostra o gráfico com os valores de massas referentes às espécies eletroativas (azul da Prússia) que reagiram na superfície eletródica para cada micropartícula isolada. Considerando os valores de massa apresentados, observou-se uma diferença significativa na quantidade de espécies eletroativas que reagiram na superfície do eletrodo, entre as MP1 (68,83 ng) e MP10 (0,97 ng).

Figura 23 - Gráfico da massa de azul da Prússia que reagiu na superfície do eletrodo de carbono para as 10 micropartículas isoladas.

Por fim, mesmo se tratando de um sistema composto por micropartículas individuais com diferentes morfologias, estes resultados corroboram outros estudos da literatura⁵⁸. Em um trabalho desenvolvido por Compton e colaboradores⁵⁸, os autores empregaram uma suspensão contendo 30 mg de partículas de grafite modificadas com moléculas eletroativas que foram adicionadas em uma célula eletroquímica contendo 20 mL de HClO_4 0,1 mol L^{-1} .

Essas partículas, aproximadamente esféricas e com diferentes tamanhos, colidiram com um eletrodo de platina promovendo um aumento na magnitude da corrente faradaica após a interação partícula/eletrodo. Foi observado que partículas menores que 30 μm se tornavam parte do eletrodo e, dessa forma, a área superficial das mesmas foi recoberta pela

dupla camada elétrica. No entanto, isso não foi verificado para as partículas com tamanho entre 30 e 300 μm de diâmetro, pois a interação entre as espécies eletroativas e o eletrodo ocorreu apenas em uma determinada área superficial da partícula, limitando o processo de transferência de carga.

Embora o sistema estudado por Compton e colaboradores⁵⁸ seja diferente do trabalho desenvolvido nesse Mestrado, podemos dizer que, de maneira análoga, observamos que a quantidade de espécies que acessavam o eletrodo estava relacionada com o tamanho da partícula. Ou seja, as correntes de oxidação e redução observadas para as partículas menores foram maiores quando comparadas com as partículas maiores.

5. Conclusão

A síntese pelo método de coprecipitação possibilitou a obtenção de micropartículas de magnetita em um sistema polidisperso e com morfologia não definida, conforme mostrado na imagem de microscopia eletrônica de varredura. Por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, confirmou-se a modificação da magnetita com o azul da Prússia. As micropartículas modificadas foram avaliadas na forma de filmes e partículas individuais. Utilizando uma microcélula com eletrodo de trabalho de área de $12,56 \text{ mm}^2$, filmes das micropartículas modificadas foram obtidos sobre a superfície desse eletrodo por meio de *drop coating* e magneto-deposição. Para os dois casos, a voltametria cíclica mostrou os processos eletroquímicos atribuídos ao par PB/PW, sendo que o filme obtido via *drop coating* apresentou correntes de pico mais elevadas.

Com auxílio de um microscópio óptico, micropartículas individuais de Fe_3O_4 -PB foram isoladas e, em seguida, selecionadas para estudo. Por voltametria cíclica, verificou-se o aparecimento de picos de redução e oxidação em torno de 0,00 V e 0,12 V, respectivamente, para todas as micropartículas analisadas. A cronoamperometria foi empregada nos dois estados de comutação de campo, mostrando uma diferença nos valores de corrente em função do tempo quando esses estados foram alternados. Este aspecto indicou que é possível obter o controle dos processos redox do PB presente nas micropartículas de magnetita, empregando um campo magnético comutável. Além disso, essa técnica permitiu a obtenção da carga associada às espécies de azul da Prússia que reagiram na superfície do eletrodo de carbono para cada micropartícula isolada. A partir dos valores de carga obtidos, determinou-se a massa de PB que reagiu na superfície eletródica em cada um dos casos. Observou que as partículas maiores apresentaram menores valores de massa, uma vez que, menos espécies eletroativas reagiram na superfície eletródica. Essa quantidade de massa de azul da Prússia que reagiu não está correlacionada com o tamanho, pois a morfologia de cada micropartícula é bem diferente. Assim, a área superficial da micropartícula que está em contato com o eletrodo depende da morfologia e, conseqüentemente, da maneira que esta se encontra posicionada sobre mesmo.

A abordagem aqui apresentada mostrou um estudo fundamental envolvendo micropartículas de Fe_3O_4 -PB, contribuindo para o aperfeiçoamento de técnicas de manipulação de materiais em microescala.

CAPÍTULO II

Estudo Eletroquímico: Colisões de Nanopartículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia.

CAPÍTULO II

1. Introdução

1.1. Colisões partícula-eletródo em sistemas eletroquímicos

O estudo de colisões de nanopartículas (NPs) em superfícies eletródicas tem atraído o interesse da comunidade científica nos últimos anos^{44;59-65}. Essas colisões promovem a transferência de carga entre nanopartículas e a superfície de um eletródo, podendo ser investigadas por técnicas eletroquímicas, como a cronoamperometria. Por meio desta técnica é possível verificar sinais do tipo *current staircase e spikes*⁶⁵, os quais serão definidos adiante.

A literatura reporta que os primeiros trabalhos sobre colisões de partículas em superfícies eletródicas foram propostos por Heyrovsky, em 1995⁶⁶. Entretanto, esses trabalhos mostraram apenas a eletroquímica de soluções coloidais de óxidos semicondutores de SnO₂, TiO₂, e Fe₂O₃ empregando eletródo de mercúrio, sem ênfase para os fenômenos de colisões⁶⁷⁻⁷⁰. Apesar desses estudos se basearem em impactos entre partículas e eletródo durante os experimentos eletroquímicos⁶⁵, o destaque para sinais eletroquímicos associados a esses impactos (colisões) foram investigados somente em 2004 por Compton e colaboradores⁷¹. Nesse trabalho os sinais eletroquímicos (transientes de corrente) gerados por colisões de micropartículas (grafite modificadas com moléculas eletroativas) em superfícies eletródicas foram registrados e, de acordo com o que foi reportado, os transientes de corrente indicaram a quantidade de carga gerada durante as colisões das partículas sobre o eletródo. No entanto, verificou-se que a transferência total de carga faradaica não ocorreu durante os eventos de colisões, devido ao tamanho das partículas (30 a 300 µm de diâmetro) limitarem a interação entre as espécies eletroativas e o eletródo, ou seja, o contato entre partícula e o eletródo se dava apenas em uma determinada área superficial da partícula⁵⁸. Posteriormente, Bard e colaboradores⁵⁹ investigaram pela primeira vez colisões de nanopartículas individuais de platina sobre um ultramicroeletródo de carbono com 8 µm de diâmetro, propondo que cada colisão possuía um sinal de perfil único e gerava um determinado valor de corrente faradaica, relacionados ao tamanho e o tempo de permanência da partícula sobre o eletródo.

Em outro trabalho, Bard e colaboradores⁶⁰ mostraram por cronoamperometria eventos de colisões de nanopartículas de platina (3,6 nm de diâmetro) em ultramicroeletródos (UMEs)

de platina, ouro e carbono. Durante a realização desses experimentos foi verificado que as reações de oxidação de hidrazina e a redução de prótons ocorreram com maior eficiência em UME de Pt, ou seja, os UMEs de Au e C foram menos sensíveis as colisões. Além disso, verificou-se que as colisões provenientes de suspensões de NPs em baixas concentrações produziram transientes de corrente com perfil associado à colisão de uma única nanopartícula. Assim, uma distribuição de tamanho pôde ser estimada pelo perfil dos transientes de corrente gerados a partir das colisões de uma única nanopartícula. No entanto, o fato de cada transiente está associado a colisão de uma única NP não ficou bem estabelecido, devido a fatores como: (i) algumas colisões podem não resultar em um transiente de corrente experimentalmente observável; (ii) algumas NPs podem sofrer colisões múltiplas; e (iii) a proporção de nanopartículas que experimentam múltiplas colisões tende a aumentar com o aumento da concentração de nanopartículas. Nesse contexto, os transientes de corrente oriundos de colisões de nanopartículas podem ser classificados de acordo com o perfil observado. Aqueles originados da adsorção irreversível de NPs sobre superfície do eletrodo ao longo do tempo são chamados de *current staircase*, enquanto que, os oriundos do contato entre a nanopartícula e a superfície eletródica por um curto período de tempo (menor que 1 segundo) são denominados de *spikes*^{65;61;62}.

Transientes de corrente dos tipos *spike* e *current staircase* associados a colisões de nanopartículas de óxido de irídio em um ultramicroeletrodo de platina (10 µm de diâmetro) foram observados durante a oxidação da molécula de água⁶³. A frequência desses *spikes* aumentava a medida que a concentração da suspensão de NPs foi sendo aumentada e, conseqüentemente, um aumento na corrente *staircase* também foi verificado. Um aspecto interessante associado a elevação da corrente *staircase* é que acúmulo de nanopartículas sobre a superfície eletródica após as colisões pode levar o bloqueio da mesma, impedindo que transientes do tipo *spike* sejam gerados. Esse aspecto foi observado em um trabalho realizado por Crooks e colaboradores⁶⁴, no qual o monitoramento das colisões de nanopartículas de poliestireno sobre a superfície de um ultramicroeletrodo de platina, com auxílio de um microscópio óptico, mostrou que após sucessivas colisões a área superficial do UME encontrava-se parcialmente bloqueada. Nesse sentido, fica evidente a necessidade de remover as partículas após as colisões para que as mesmas não se acumulem sobre a superfície eletródica e, conseqüentemente, as reações de oxi-redução não cessem. Diante disso, nanopartículas com propriedades magnéticas, como a magnetita (Fe₃O₄), são promissoras para

aplicação no estudo de colisões, pois podem ser manipuladas pela ação de um campo magnético, evitando o bloqueio da superfície eletródica.

1.2. Nanopartículas de magnetita

Nanopartículas de magnetita (NPs-Fe₃O₄) constituem uma classe de materiais cujas dimensões possuem ordem de grandeza de 10⁻⁹ metros⁶. Além do caráter magnético, as NPs-Fe₃O₄ possuem biocompatibilidade^{72;73} e baixa toxicidade⁷⁴, tornando-as promissoras para aplicações biomédicas⁷⁵. Por exemplo, na liberação controlada de fármacos⁷⁵⁻⁷⁷, na construção de biossensores⁷⁸⁻⁸⁰ e no diagnóstico e tratamento de doenças, como o câncer⁸¹.

O primeiro trabalho que reporta a síntese de nanopartículas de Fe₃O₄ foi de autoria de Elmore⁸², em 1938. As NPs-Fe₃O₄ foram preparadas por coprecipitação a partir da adição de hidróxido de sódio à uma mistura de soluções de FeCl₂·4H₂O e FeCl₃·6H₂O sob agitação constante. O precipitado formado (NPs-Fe₃O₄) após adição de NaOH foi lavado várias vezes com água e, em seguida, foi lavado uma única vez com uma solução de HCl diluído para neutralização das cargas anódicas na superfície das nanopartículas. Além da coprecipitação⁸²⁻⁸⁶, outros métodos de síntese, como a microemulsão⁸⁷, síntese hidrotérmica^{88;89} e sol-gel⁹⁰ têm sido empregados para obtenção de NPs-Fe₃O₄. No entanto, é importante ressaltar que as nanopartículas de Fe₃O₄ em atmosfera não inerte podem ser facilmente oxidadas, devido à presença de íons Fe²⁺ em sua estrutura cristalina e, consequentemente, alterações em sua propriedade magnética podem ocorrer⁹¹.

Nanopartículas de magnetita têm sido modificadas com mediadores de elétrons, como o ferroceno⁹² e o azul da Prússia⁴², para aplicação no estudo de reações bioeletrocatalíticas em sistemas eletroquímicos⁹³. Um exemplo disso foi o emprego de NPs-Fe₃O₄-PB na preparação de filmes sobre eletrodo de carbono e/ou eletrodo de ITO, para aplicação em biossensores eletroquímicos^{53;94;95}. Esses eletrodos modificados apresentaram elevada sensibilidade à glicose oxidase⁹⁴ e a colesterol oxidase⁹⁵, pois o mediador redox azul da Prússia facilitou transferência de elétrons entre o eletrodo e a enzima. Outro exemplo de aplicação de NPs de magnetita modificadas com PB foi o emprego destas no tratamento de câncer por terapia fototérmica, principalmente devido a sua biocompatibilidade e baixa toxicidade⁹⁶.

Assim, considerando o grande range de aplicação e as propriedades magnéticas das NPs-Fe₃O₄-PB, este capítulo traz uma nova abordagem no estudo de colisões de

nanopartículas, na qual, colisões de NPs-Fe₃O₄-PB sobre a superfície de um ultramicroeletrodo de ouro foram controladas pela ação de um campo magnético externo.

2. Objetivos

O objetivo principal desta etapa do trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico de nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia sobre a superfície de um ultramicroeletrodo de ouro. A seguir, têm-se destacados os objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 por coprecipitação;
- Modificar a superfície das nanopartículas de magnetita com azul da Prússia;
- Determinar a velocidade de sedimentação das nanopartículas de Fe_3O_4 -PB por meio da espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis);
- Controlar por meio de um campo magnético externo os eventos de colisões de nanopartículas de Fe_3O_4 -PB sobre um ultramicroeletrodo de ouro ($\varnothing = 10 \text{ } \mu\text{m}$).

3. Parte experimental

3.1. Síntese das nanopartículas de magnetita

A síntese das nanopartículas de magnetita foi realizada de maneira semelhante ao procedimento descrito para obtenção das partículas em microescala, método de coprecipitação⁸²⁻⁸⁶. A principal diferença foi à utilização das soluções precursoras de sais de ferro numa concentração adequada para obtenção das partículas em escala nanométrica. Além disso, o ácido clorídrico (HCl, Sigma-Aldrich 37%) foi empregado para neutralizar as cargas aniônicas na superfície das nanopartículas^{85;86}. Assim, 5,4 g de cloreto férrico hexaidratado e 2,0 g de cloreto ferroso tetraidratado foram dissolvidos em 25 mL de uma solução aquosa de HCl (0,01 mol L⁻¹). Em seguida, 250 mL de uma solução 1,5 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH, Sigma-Aldrich 98%) foram adicionados lentamente a solução de sais de ferro (mantida sob agitação de 20 rpm), levando a formação das NPs-Fe₃O₄ em suspensão aquosa. Durante o procedimento de adição da base, o sistema foi mantido em atmosfera de N₂ na temperatura de 80 °C, conforme ilustrado pela Figura 24. Posteriormente, as nanopartículas de Fe₃O₄ em suspensão foram decantadas magneticamente e lavadas com água deionizada até que o sobrenadante apresentasse pH 6,4. De posse das NPs-Fe₃O₄, deu-se início o processo de modificação das mesmas com o azul da Prússia⁴⁴.

Figura 24 - Imagem dos equipamentos e acessórios utilizados na síntese das nanopartículas de magnetita.

Fonte: Autoria própria

3.2. Modificação das nanopartículas de magnetita com o azul da Prússia

A modificação das nanopartículas de magnetita com o azul da Prússia foi realizada de acordo com a metodologia desenvolvida pelo grupo de Bioeletroquímica e Interfaces⁴⁴. Para isso, 10 mL da suspensão contendo as NPs-Fe₃O₄ foram adicionados em 5 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de FeCl₂4H₂O. Em seguida, 5 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] foram adicionados lentamente à este meio, até o aparecimento da coloração azul escura, evidenciando a formação do PB. As nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia (NPs-Fe₃O₄-PB) foram separadas magneticamente e lavadas para remoção do PB não adsorvido. Por fim, as NPs-Fe₃O₄-PB foram redispersas em 4 mL de água destilada e, em seguida, caracterizadas.

3.3. Caracterização das nanopartículas de magnetita modificadas com o azul da Prússia

Para caracterização das nanopartículas de Fe₃O₄-PB foram utilizadas as técnicas de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de transmissão (MET), além das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. As especificações dos equipamentos empregados estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Técnicas e equipamentos utilizados no desenvolvimento desta etapa do trabalho.

TÉCNICA	EQUIPAMENTO
Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	Espectrofotômetro UV-VIS/NIR, v-670/JASCO
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Microscópio eletrônico de transmissão, FEI TECNAI G ² F20 HRTEM
Eletroquímica	Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 128N acoplado ao Módulo ECD

3.3.1. Determinação da velocidade de sedimentação

A espectroscopia UV-vis foi empregada para determinar a velocidade de sedimentação das nanopartículas modificadas. Para esse estudo, 350 µL de tampão fosfato de potássio 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) juntamente com 50 µL de suspensão 0,42 mg mL⁻¹ de NPs-Fe₃O₄-PB foram adicionados a uma cubeta de quartzo com área delimitada, conforme ilustração da

Figura 25. Os espectros da suspensão foram obtidos empregando-se um comprimento de onda fixo (620 nm) num intervalo de tempo de 10000 segundos. Considerando o tempo de 10000 segundos, todas as NPs- Fe_3O_4 -PB percorreram uma distância de 12 milímetros, ou seja, distância entre o menisco e a área delimitada na cubeta (Figura 25), até decantarem. Assim, a velocidade média de sedimentação das NPs- Fe_3O_4 -PB foi obtida pela razão entre essa distância percorrida (12 mm) e o tempo gasto para esse deslocamento.

Figura 25 - Representação esquemática da cubeta de quartzo com área delimitada, utilizada no estudo cinético de sedimentação das nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia.

Fonte: Autoria própria

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada no estudo morfológico das nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -PB. Para esta análise, 1 mL da amostra em suspensão ($0,42 \text{ mg mL}^{-1}$) foi diluído em 5 mL de água. Em seguida, 30 μL dessa suspensão foram depositados sobre uma grade de cobre com 300 mesh, revestida com carbono. Após evaporação total da água contida na grade, realizou-se a análise no microscópio operando com feixe de elétrons de 200 kV.

3.3.3. Eletroquímica

A caracterização eletroquímica das nanopartículas de Fe_3O_4 -PB consistiu em duas etapas. A primeira etapa envolveu os experimentos para avaliação das propriedades eletroquímicas das nanopartículas modificadas na forma de filmes em eletrodo de ITO. A segunda etapa correspondeu ao estudo de colisões destas sobre a superfície de ultramicroeletrodo de ouro, em condição de um campo magnético comutável.

Etapa I: Estudo eletroquímico de filme de nanopartículas modificadas

O filme constituído por nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ suportadas sobre a superfície do eletrodo de ITO, obtido via *drop coating*, foi analisado por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Para formação deste filme, depositaram-se 50 μL da suspensão 0,42 mg mL^{-1} de nanopartículas sobre o eletrodo de ITO ($A = 1 \text{ cm}^2$). Após a deposição, o eletrodo foi mantido dentro do dessecador a vácuo até a evaporação total da água. Os experimentos foram realizados empregando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual utilizou-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra eletrodo ($A = 0,5 \text{ cm}^2$).

Etapa II: Estudo de colisões de nanopartículas modificadas controladas magneticamente

O estudo de colisões das nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia sobre a superfície de um ultramicroeletrodo de ouro foi realizado na microcélula eletroquímica desenvolvida especialmente pra esse fim, como mostra a Figura 26. Empregou-se um fio de platina ($\varnothing = 0,50 \text{ mm}$) como eletrodo de referência e contra eletrodo e um UME de ouro como eletrodo de trabalho ($\varnothing = 10 \mu\text{m}$). O estudo das colisões foi realizado por cronoamperometria, empregando-se um campo magnético comutável.

Figura 26 - Imagem da microcélula e dos acessórios desenvolvidos nos estudos de colisões.

Fonte: Autoria própria

Levando-se em consideração a possibilidade do acúmulo das nanopartículas sobre a superfície do UME, o que impossibilitaria a ocorrência de novas colisões, a microcélula (Figura 26) foi desenvolvida de maneira que um campo magnético pudesse ser aplicado para

evitar esse acúmulo. Assim, empregou-se um campo magnético com intensidades de 0,1 e 0,2 T, conforme ilustrado na Figura 27a. De acordo com a Figura 27b, as nanopartículas modificadas dirigiram-se à superfície do UME por ação da força gravitacional (g). Além dessa, outras forças, como a de arraste (F) e a de empuxo (F_E), atuaram sobre as NPs de massa (m) que moviam-se com velocidade vertical (v). Neste caso, a força gravitacional sobre as NPs foi maior que a soma das forças de arraste e empuxo, fazendo com que as NPs-Fe₃O₄-PB adquirissem uma velocidade para atingir a superfície eletródica e, assim, ocasionando os eventos de colisão.

Figura 27 - Ilustração: **a)** nanopartículas modificadas sobre a superfície do ultramicroeletrodo na presença e ausência de campo magnético; **b)** suspensão com nanopartículas modificadas, ampliação da distância entre a cavidade da microcélula e o ultramicroeletrodo e ampliação de uma única nanopartícula e a força que atua sobre a mesma.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação⁸²⁻⁸⁶, empregando-se as soluções aquosas de cloreto férrico hexaidratado e cloreto ferroso tetraidrado. Diferentemente da síntese de micropartículas, a utilização de concentrações mais baixas dos sais de ferro garantiu a formação de partículas em nanoescala. Em seguida, as nanopartículas foram modificadas com azul da Prússia. A Figura 28 mostra as NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ em suspensão, antes (Figura 28a) e após terem sido atraídas pela aplicação de um campo magnético (Figura 28b).

Figura 28 - Imagens: **a)** nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia em suspensão; **b)** nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia após a aplicação do campo magnético.

De acordo com a Figura 28a, a coloração azul da suspensão indicou que as NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ estavam dispersas de forma homogênea em todo o solvente (água), enquanto que, na Figura 28b observou-se o acúmulo das nanopartículas na região em que o campo magnético (0,2 Tesla) foi aplicado. A mudança na coloração após aplicação desse campo evidenciou que o azul da Prússia encontrava-se adsorvido sobre a superfície das nanopartículas de magnetita. Entretanto, a eficácia da modificação foi investigada por EDX *in situ*, realizado juntamente com a microscopia de transmissão, conforme discutido adiante.

Uma vez que se tem um sistema formado por nanopartículas em suspensão, informações relativas à forma e o tamanho dessas nanopartículas são extremamente relevantes. Nesse sentido, tanto as nanopartículas de Fe_3O_4 como as de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ foram

caracterizadas por MET. A contagem e a determinação do diâmetro médio das nanopartículas foram realizadas utilizando os softwares Image J e Origin (versão 8.0).

A Figura 29 apresenta as imagens de MET das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$, além dos histogramas com as distribuições de tamanhos. De acordo com a Figura 29a observou-se que as nanopartículas de magnetita não apresentaram morfologia completamente esférica. No entanto, aproximando o sistema para um modelo composto por nanopartículas esféricas, o diâmetro médio das NPs- Fe_3O_4 foi estimado em 10,9 nm, conforme a distribuição gaussiana ilustrada na Figura 29b. Além disso, verificou-se um grau de polidispersão de 2,3%, indicando um sistema monodisperso. As NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ (Figura 29c) apresentaram morfologia muito semelhante a observada para as NPs- Fe_3O_4 . Dessa forma, o mesmo critério foi utilizado para estimar o diâmetro médio. Segundo o histograma da Figura 29d, o diâmetro médio estimado para as nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia também foi de 10,9 nm, indicando a presença de uma fina camada de PB sobre a superfície das NPs- Fe_3O_4 . Para o sistema de NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ o grau de polidispersão foi de 3,6%, ou seja, sistema monodisperso.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita **(a)** e das nanopartículas modificadas **(c)**. Histogramas e ajustes gaussianos das distribuições de tamanhos para as nanopartículas de magnetita **(b)** e das nanopartículas modificadas **(d)**.

De posse da imagem de microscopia das nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia, realizou-se o experimento de EDX (Figura 30). Durante a realização desse experimento, o mapeamento da amostra mostrou uma distribuição homogênea dos elementos ferro e oxigênio. Além disso, como era de se esperar, observou-se um pico atribuído ao nitrogênio, evidenciando que o azul da Prússia estava presente na superfície das nanopartículas de magnetita, uma vez que, o nitrogênio compõe a estrutura $[\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}]$ desse composto. Assim, o processo de modificação das nanopartículas de magnetita aqui apresentado mostrou-se eficiente.

Figura 30 - Imagens de MET e EDX *in situ* das nanopartículas modificadas.

4.2. Estudo eletroquímico de nanopartículas de Fe_3O_4 -PB na forma de filme

A eletroquímica de nanopartículas de magnetita modificadas com azul da Prússia foi realizada por meio da voltametria cíclica e da cronoamperometria. Para isso, as nanopartículas foram suportadas sobre um eletrodo de ITO ($A = 1 \text{ cm}^2$) na forma de um filme. Este filme (ITO/NPs- Fe_3O_4 -PB) foi preparado via *drop coating* pela adição de $50 \mu\text{L}$ de uma suspensão de nanopartículas de Fe_3O_4 -PB, na concentração de $0,42 \text{ mg mL}^{-1}$ sobre o ITO. O estudo foi realizado com o intuito de verificar o comportamento eletroquímico das NPs- Fe_3O_4 -PB, ou seja, o aparecimento dos processos redox referentes ao PB. Além disso, determinou-se a quantidade de espécies eletroativas (PB) que reagiram sobre a superfície eletródica. A Figura 31 mostra o voltamograma cíclico e os cronoamperogramas do filme ITO/NPs- Fe_3O_4 -PB.

Figura 31 - Experimentos realizados empregando-se o filme ITO/NPs- Fe_3O_4 -PB: **a)** Voltamograma cíclico; **b)** Cronoamperogramas; Potencial aplicado ($E_{\text{red}} = 0,13 \text{ V}$ e $E_{\text{oxd}} = 0,34 \text{ V}$). Dados: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

Por voltametria cíclica, observou-se o aparecimento dos processos redox em $0,34$ e $0,13 \text{ V}$, associados à oxidação e a redução do PB, respectivamente (Figura 31a). A partir dos potenciais de pico observados no voltamograma, realizou-se a cronoamperometria, Figura 31b. Este experimento foi dividido em duas etapas, redução e oxidação, totalizando um tempo de 2000 segundos. Na redução, aplicou-se um potencial constante de $0,13 \text{ V}$ por 1000 segundos para de garantir que todas as espécies eletroativas de PB passassem para a forma reduzida PW (Figura 31b, linha preta), enquanto que, na oxidação foi aplicado $0,34 \text{ V}$ no mesmo intervalo de tempo, para que as espécies PW fossem oxidadas a PB (Figura 31b, linha vermelha).

É importante ressaltar que a quantidade de azul da Prússia que reagiu na superfície do eletrodo, presente no filme ITO/NPs-Fe₃O₄-PB, foi calculada a partir da integração do cronoamperograma de oxidação, Figura 32a. Dessa integração, obteve-se a carga de 2×10^{-4} C, valor correspondente a $2,07 \times 10^{-9}$ elétrons das espécies PB que reagiram sobre eletrodo de ITO, conforme Equação 6,

$$\Gamma_{PB} = \frac{Q}{neFA} \quad (6)$$

sendo, Γ_{PB} a quantidade de elétrons de azul da Prússia; Q a carga de PB obtida pela integração do cronoamperograma de oxidação no tempo de 1000 segundos; ne o número de elétron envolvido no processo redox (1 elétron); F a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e A a área do eletrodo de ITO (1 cm^2). Portanto, a massa de PB eletroativo presente na área superficial do eletrodo pode ser obtida de acordo com a Equação 7,

$$n = \frac{m}{M} \quad (7)$$

onde, n representa a quantidade de matéria (mol); m a massa de PB que reagiu na superfície do eletrodo de ITO (g); e M a massa molar do azul da Prússia (g/mol). Assim, a massa de azul da Prússia que reagiu em 1 cm^2 de ITO, foi de $0,71 \text{ } \mu\text{g}$. Essa massa também foi obtida pela integração da área do pico de oxidação (Figura 32b), observado por voltametria cíclica (Figura 31a). Resolvendo as Equações 6 e 7 com os dados mostrados na Figura 32b, obteve-se $0,70 \text{ } \mu\text{g}$ de PB eletroativo, valor muito próximo do valor obtido pelo outro tratamento.

Considerando a concentração da suspensão ($0,42 \text{ mg mL}^{-1}$) e o volume ($50 \text{ } \mu\text{L}$) utilizado para obtenção do filme de NPs-Fe₃O₄-PB, tem-se que a massa total do filme foi $21 \text{ } \mu\text{g}$. Assim, a massa de PB que reagiu na superfície do eletrodo correspondeu a apenas aproximadamente 3,4 % da massa do filme. Isso sugere que as nanopartículas de magnetita foram revestidas apenas por algumas camadas de PB adsorvido.

Figura 32 - **a)** Cronoamperograma de oxidação apresentado na Figura 31b; **b)** Integração do pico de oxidação do voltamograma cíclico da Figura 31a. Ambos com os valores de carga obtidos a partir da integração.

4.3. Determinação da velocidade de sedimentação das nanopartículas de Fe₃O₄-PB

Os fenômenos de colisões que serão apresentados no próximo tópico ocorreram devido à decantação das nanopartículas de Fe₃O₄-PB. Assim, as NPs que foram adicionadas na microcélula desenvolvida para os estudos de colisões, percorreram o seio da solução eletrolítica com uma velocidade vertical (v) até atingirem a superfície do ultramicroeletrodo de ouro. Para determinar essa velocidade de sedimentação das nanopartículas, elaborou-se um procedimento de espectroscopia na região do UV-vis, conforme detalhado na parte experimental. Neste procedimento, apenas uma pequena área na parte inferior da cubeta foi irradiada, empregando-se um comprimento de onda fixo de 620 nm durante 10000 segundos.

O comprimento de onda foi determinado a partir do espectro de UV-vis da suspensão de NPs-Fe₃O₄-PB (0,42 mg mL⁻¹), conforme mostrado na Figura 33. De acordo com o espectro, observou-se uma banda de intervalência em 620 nm, relacionada à absorção do azul da Prússia⁹⁷. Essa banda originou-se da transferência de carga entre as espécies Fe²⁺ e Fe³⁺ presentes nesse composto.

Figura 33 - Espectro de UV-vis da suspensão das nanopartículas de Fe₃O₄-PB.

Considerando-se que em meio aquoso a facilidade de decantação das nanopartículas de Fe₃O₄-PB está relacionada ao tamanho das partículas, embora o tempo de dispersão da sedimentação seja rápido, as NPs menores permaneceram em suspensão durante um tempo considerável, cerca de 100 minutos, conforme mostrado na Figura 34a. Para determinação da velocidade média de sedimentação das nanopartículas modificadas, duas regiões foram analisadas no espectro da Figura 34a: i) Etapa do processo inicial de sedimentação das nanopartículas modificadas; ii) Etapa em que as partículas permaneceram suspensas por um longo período de tempo (estado de estabilidade). Essas duas regiões indicaram a dinâmica de sedimentação das NPs-Fe₃O₄-PB. A Figura 34b mostra o espectro da cinética de sedimentação das nanopartículas de Fe₃O₄-PB, no qual, observou-se que após 120 segundos a absorção foi sendo intensificada devido à presença das nanopartículas de Fe₃O₄-PB na área da cubeta que recebeu o feixe de luz (Figura 25). A distância que as NPs-Fe₃O₄-PB percorreram até a área delimitada na cubeta, durante a sedimentação, foi de 12 milímetros. Assim, a velocidade média de sedimentação obtida foi de 6 mm mim⁻¹, conforme a Equação 8.

$$v_m = \frac{\Delta S(mm)}{\Delta t(s)} \quad (8)$$

Figura 34 - **a)** Estabilidade a longo de tempo das nanopartículas modificadas. **b)** Tempo de sedimentação para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ em comprimento de onda fixo de 620 nm (seta azul).

4.4. Estudo de colisões envolvendo nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$

As colisões de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ sobre a superfície de um ultramicroeletrodo de ouro foram controladas pela ação de um campo magnético comutável. Para esse estudo, alíquotas da suspensão de NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ ($0,42 \text{ mg mL}^{-1}$) foram adicionadas em uma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), o ultramicroeletrodo de ouro ($\varnothing = 10 \mu\text{m}$), além de um fio de platina ($\varnothing = 0,50 \text{ mm}$), empregado como contra eletrodo e eletrodo de referência. Os resultados discutidos a seguir são oriundos dos fenômenos de colisões, os quais culminaram em diferentes respostas eletroquímicas (corrente *staircase* e *spikes*), dependendo da magnitude do campo magnético aplicado.

Inicialmente, o estudo de colisões foi realizado na ausência do campo magnético e, neste caso, as nanopartículas presentes nas alíquotas de 5 μL , colidiram e se acumularam sobre a superfície do ultramicroeletrodo. A Figura 35 apresenta o cronoamperograma experimental, no qual observam-se os transientes de corrente oriundos das colisões das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ sobre a superfície do UME, o cronoamperograma teórico obtido a partir do experimental e um gráfico de regressão linear da corrente em função do tempo para os 76 transientes considerados após o tratamento estatístico.

Figura 35 - a) Cronoamperograma com os transientes de corrente, provenientes das colisões das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$. b) Cronoamperograma com a correção da linha de base obtido a partir do experimental (Figura 35a). c) Regressão linear (linha vermelha) mostrando a redução na intensidade dos transientes de corrente ao longo do tempo. Dados: $E = 0,12 \text{ V}$; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

De acordo com a Figura 35a, os transientes considerados foram atribuídos à transferência de um elétron entre o azul da Prússia e o UME, sendo formado o branco da Prússia (PW). Além dos transientes de corrente, observou-se um aumento na corrente faradaica após sucessivas adições de alíquotas (5 μL) da suspensão contendo NPs- Fe_3O_4 -PB, conforme indicado pelas setas azuis. Esse aumento está associado ao acúmulo das nanopartículas que colidiram na superfície do UME. Analisando os tempos de duração dos transientes de corrente (a partir do início de uma colisão até o final do registro da corrente) durante os primeiros 300 segundos, verificou-se que cada transiente foi registrado em um intervalo de tempo de aproximadamente 0,3 segundo. Assim, pode-se inferir que esse período de tempo (Δt) está associado a cada colisão.

Ainda na Figura 35a, observou que a frequência de colisões estava relacionada com o aparecimento de um transiente de corrente a cada 13 segundos, no entanto, o número de transientes diminuiu no decorrer do tempo. Essa diminuição foi mais acentuada após 300 segundos, sugerindo que o ultramicroeletrodo encontrava-se menos sensível as colisões, devido ao acúmulo das NPs- Fe_3O_4 -PB em sua superfície. Embora o número de transientes tenha sido reduzido em função do tempo (0 a 600 segundos), observou-se que a corrente total continuava aumentando, aspecto relacionado à permanência das nanopartículas sobre a superfície do UME. A linha vermelha na Figura 35a evidencia esse aumento da corrente em função do tempo e as linhas azuis representam a corrente de estado quase estacionário, oriunda das sucessivas adições de NPs- Fe_3O_4 -PB, semelhantemente à um cronoamperograma convencional. Crooks e colaboradores⁷¹ também demonstraram que as colisões e o acúmulo de nanopartículas na superfície de um ultramicroeletrodo estavam relacionados com a magnitude das correntes resultantes, esses fenômenos foram observados por monitoramento óptico e simulações experimentais.

Devido a baixa relação sinal-ruído observada no cronoamperograma da Figura 35a, a correção da linha de base foi utilizada para subtrair a corrente total originada do acúmulo de nanopartículas na superfície do UME e, apenas os transientes com intensidade de corrente superiores a 3σ foram considerados, sendo σ a corrente máxima do ruído (Figura 35b). Dessa forma, consideraram-se aproximadamente 76 transientes de alta intensidade no intervalo de tempo de 600 segundos. De acordo com o cronoamperograma, é possível observar que a intensidade dos transientes diminui ao longo do tempo, isso foi confirmado por meio de uma

regressão linear mostrada no gráfico de corrente em função do tempo para os 76 transientes considerados, Figura 35c.

A Figura 36 ilustra o cronoamperograma com os transientes de corrente provenientes das colisões das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$, moduladas por um campo magnético externo. O campo, com intensidades de 0,1 e 0,2 T, foi aplicado paralelamente ao plano do eletrodo de trabalho.

Figura 36 - Cronoamperograma com os transientes de corrente, provenientes das colisões das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ moduladas por um campo magnético externo (0,1 e 0,2 T) e ampliação do intervalo de tempo entre 1510 e 1560 segundos mostrando os transientes de corrente. Dados: $E = 0,12 \text{ V}$; PPB $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), 25°C .

Considerando esse experimento, três situações distintas foram observadas:

I) Quando o campo com intensidade de 0,1 T foi aplicado, as NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ colidiram, mas não se acumulam na superfície do UME. Portanto, os transientes de corrente observados foram resultantes apenas das colisões e a corrente total não apresentou aumento durante o período de 630 segundos.

II) Quando o campo magnético de 0,1 T foi removido, as NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PB}$ acumularam-se sobre a superfície do eletrodo até o tempo de 1341 segundos. Consequentemente, observou-se o aparecimento de vários transientes de corrente, de maneira

semelhante à situação mostrada anteriormente (Figuras 35a e 35b). Além disso, verificou-se o aumento da corrente associada às colisões, bem como da corrente total, devido o acúmulo de nanopartículas na superfície eletródica.

III) Quando o campo com intensidade de 0,2 T foi aplicado, as partículas não atingiram a superfície do UME. Dessa forma, não havia corrente faradaica relacionada com a ocorrência dos processos de oxidação devido aos eventos de colisões.

Ainda na Figura 36, observou-se que a mudança do campo magnético de 0,2 T para 0,1 T promoveu um aumento significativo na corrente faradaica, enquanto que, o retorno para o campo 0,2 T não ocasionou uma inversão desse efeito (*inset* da Figura 36). Isso indica que com esse retorno, apenas uma fração de nanopartículas ainda estava reagindo sobre o eletrodo, porém transientes de corrente não eram produzidos. As situações I, II e III foram impostas por várias vezes e resultados obtidos foram condizentes. Dessa forma, pode-se inferir que foi possível obter o controle dos processos eletroquímicos das NPs-Fe₃O₄-PB por meio da aplicação de um campo magnético externo durante os eventos de colisões.

Um ponto importante a ser considerado é a possibilidade de que uma porção de nanopartículas chegue à superfície do ultramicroeletrodo, produzindo um transiente com maior valor de corrente do que o esperado para um transiente relacionado à colisão de uma única nanopartícula. Entretanto, é mais plausível que a chegada de uma porção de nanopartículas à superfície do UME produza eventos aleatórios de colisão, gerando mais de um transiente. Neste trabalho, transientes únicos foram observados, sendo que cada um deles indicou a corrente associada à colisão de uma única nanopartícula. A possibilidade de que a colisão de um grupo de nanopartículas pode gerar um único transiente, constitui um tema interessante para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5. Conclusão

A síntese pelo método de coprecipitação também foi eficaz para obtenção de partículas de magnetita em nanoescala (diâmetro médio de 10 nm) e, além disso, estas constituíram um sistema monodisperso, conforme observado na microscopia eletrônica de transmissão. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, confirmou que o azul da Prússia encontrava-se adsorvido sobre a superfície das nanopartículas de magnetita. Por espectroscopia UV-vis determinou-se a velocidade média de sedimentação das NPs-Fe₃O₄-PB, 6 mm min⁻¹.

As nanopartículas modificadas foram avaliadas na forma de filmes e em suspensão por técnicas eletroquímicas convencionais. Por voltametria cíclica observaram-se os processos eletroquímicos do par PB/PW para o filme de NPs-Fe₃O₄-PB obtido via *drop coating*, suportado em eletrodo ITO (A = 1,0 mm²). As nanopartículas de Fe₃O₄-PB em suspensão foram analisadas por cronoamperometria, na qual, observou-se um aumento nos valores de corrente devido ao acúmulo destas na superfície do ultramicroeletrodo de ouro. Além disso, constatou-se que as nanopartículas produziram sinais eletroquímicos ao colidirem com a superfície do UME.

As colisões observadas quando as nanopartículas atingiam o UME foram controladas magneticamente. Na ausência de um campo magnético externo, as nanopartículas colidiam e se acumulavam sobre a superfície do ultramicroeletrodo, gerando sinais eletroquímicos do tipo corrente *staircase*. Quando um campo no valor de 0,1 T foi aplicado, observou-se o aparecimento de vários transientes de corrente (*spikes*) associados às colisões de nanopartículas individuais. Por outro lado, sob ação de um campo de 0,2 T, as NPs-Fe₃O₄-PB não atingiram a superfície do UME e nenhum sinal eletroquímico foi observado. Dessa forma, as colisões de NPs-Fe₃O₄-PB podem ser controladas por um campo magnético externo e, conseqüentemente, tem-se o controle dos sinais eletroquímicos (transientes de corrente) de nanopartículas de Fe₃O₄-PB. Portanto, a abordagem apresentada é promissora para o fino controle de colisões de nanopartículas individuais sobre superfícies eletródicas.

Referências

1. SASAKI, K.; KOSHIOKA, M.; MISAWA, H.; KITAMURA, N.; MASUHARA, H. Pattern-formation and flow-control of fine particles by laser-scanning micromanipulation. **Optics Letters**, v. 16, n. 19, p. 1463-1465, 1991.
2. CHIOU, P. Y.; OHTA, A. T.; WU, M. C. Massively parallel manipulation of single cells and microparticles using optical images. **Nature**, v. 436, n. 7049, p. 370-372, 2005.
3. ASHKIN, A.; DZIEDZIC, J. M.; BJORKHOLM, J. E.; CHU, S. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. **Optics Letters**, v. 11, n. 5, p. 288-290, 1986.
4. DING, X.; LIN, S. C. S.; KIRALY, B.; YUE, H.; LI, S.; CHIANG, I. K.; SHI, J.; BENKOVIC, S. J.; HUANG, T. J. On-chip manipulation of single microparticles, cells, and organisms using surface acoustic waves. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 28, p. 11105-11109, 2012.
5. COMISKEY, B.; ALBERT, J. D.; YOSHIZAWA, H.; JACOBSON, J. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. **Nature**, v. 394, p. 253-255, 1998.
6. CALLISTER, W. D.; RESTHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. 817p.
7. GRIGORENKO, A. N.; ROBERTS, N. W.; DICKINSON, M. R.; ZHANG, Y. Nanometric optical tweezers based on nanostructured substrates. **Nature Photonics**, v. 2, n. 6, p. 365-370, 2008.
8. MANDAL, S.; SEREY, X.; ERICKSON, D. Nanomanipulation using silicon photonic crystal resonators. **Nano Letters**, v. 10, n. 1, p. 99-104, 2010.
9. MELO, A. F. A. A.; CARVALHO, V. A. N.; PAGNONCELLI, K. C.; CRESPILO, F. N. Single microparticle applied in magnetic-switchable electrochemistry. **Electrochemistry Communications**, v. 30, p. 79-82, 2013.
10. HAMELMANN, T.; LOHRENGEL, M. M. Electrochemical investigations of single microparticles. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 117-120, 2001.

11. HIRSCH, R.; KATZ, E.; WILLNER, I. Magneto-switchable bioelectrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 48, p. 12053-12054, 2000.
12. MELO, A. F. A. A. **Magneto eletroquímica de Partículas de Magnetita Modificadas com Quitosana e Ferroceno para Aplicação em Bioeletrocatalise**. 2012. 53 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, São Paulo, 2012.
13. PAGNONCELLI, K. C. **Magneto eletroquímica: Efeito do Campo Magnético na Eletroquímica de Suspensão com Partículas de Magnetita Modificadas com Azul da Prússia**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, São Paulo, 2013.
14. KATZ, E.; WILLNER, I. Magnetic control of chemical transformations: application for programmed electrocatalysis and surface patterning. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 2, p. 201-204, 2002.
15. KATZ, E.; WILLNER, I. Magneto-controlled quantized electron transfer to surface-confined redox units and metal nanoparticles. **Sensors**, v. 6, n. 4, p. 420-427, 2006.
16. RISKIN, M.; BASNAR, B.; HUANG, Y.; WILLNER, I. Magnetoswitchable charge transport and bioelectrocatalysis using maghemite-Au core-shell nanoparticle/polyaniline composites. **Advanced Materials**, v. 19, n. 18, p. 2691-2695, 2007.
17. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions occurrences and uses**. New York: Weinheim, 1991. 137 p.
18. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527 p.
19. GUIMARAES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; QUEIROZ, P. F.; RAMALHO, T. C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: evidence of heterogeneous fenton process. **Applied Catalysis a-General**, v. 347, p. 89-93, 2008.
20. PENG, X.; YU, H.; WANG, X.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; GENG, L.; SUN, J.; CAI, Z. Enhanced performance and capacitance behavior of anode by rolling Fe₃O₄ into activated carbon in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 450-453, 2012.

21. LI, F.; WANG, Y.; WANG, T. Synthesis of Fe_3O_4 particle-chain microwires in applied magnetic field. **Journal of Solid State Chemistry**, v.180, p. 1272-1276, 2007.
22. SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.
23. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
24. FRIAK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, v. 9, art. 5, 2007.
25. ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA Jr.; O. N.; SILVA, W. C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 34, p. 12817-12821, 2007.
26. MELO, A. F. A. A.; LUZ, R. A. S.; IOST, R. M.; NANTES, I. L.; CRESPILO, F. N. Highly stable magnetite modified with chitosan, ferrocene and enzyme for application in magneto-switchable bioelectrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 285-294, 2013.
27. KATZ, E.; SHEENEY-HAJ-ICHIA, L.; WILLNER, I. Magneto-switchable electrocatalytic and bioelectrocatalytic transformations. **Chemistry-A European Journal**, v. 8, n.18, p. 4138-4148, 2002.
28. ROBIN, M. B. The color and electronic configurations of Prussian blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337-342, 1962.
29. KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, v. 137, p. 577-578, 1936.
30. PINTADO, S.; GOBERNA-FERRON, S.; ESCUDERO-ADAN, E. C.; GALAN-MASCAROS, J. R. Fast and persistent electrocatalytic water oxidation by Co-Fe Prussian blue coordination polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 36, p. 13270-13273, 2013.
31. ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, n. 2, p. 117-123, 2005.

32. ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition-metal cyanides - Prussian blue and its analogs. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986.
33. MINGOTAUD, C.; LAFUENTE, C.; AMIELL, J.; DELHAES, P. Ferromagnetic langmuir-blodgett film based on Prussian blue. **Langmuir**, v. 15, n. 2, p. 289-292, 1999.
34. KANEKO, M.; HARA, S.; YAMADA, A. A photoresponsive graphite electrode coated with Prussian blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 165-168, 1985.
35. RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian blue modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 389-407, 2005.
36. ARUN, T.; PRAKASH, K.; KUPPUSAMY, R.; JOSEPHYS, R. J. Magnetic properties of Prussian blue modified Fe_3O_4 nanocubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 12, p. 1761-1768, 2013.
37. YI, I. J.; KIM, J. H.; CHOI, Y. J.; KANG, C. J.; KIM, Y. S. A disposable biosensor with Prussian blue deposited electrode. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 4-9, p. 1594-1597, 2006.
38. BANERJEE, S.; SARKAR, P.; TURNER, A. P. F. Amperometric biosensor based on Prussian blue nanoparticle-modified screen-printed electrode for estimation of glucose-6-phosphate. **Analytical Biochemistry**, v. 439, n. 2, p. 194-200, 2013.
39. CISTERNAS, R.; MUNOZ, E.; HENRIQUEZ, R.; CORDOVA, R.; KAHLET, H.; HASSE, U.; SCHOLZ, F. Irreversible electrostatic deposition of Prussian blue from colloidal solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 11-12, p. 2461-2468, 2011.
40. ZHANG, W.; JIA, S.; WU, Q.; RAN, J.; WU, S.; LIU, Y. Convenient synthesis of anisotropic Fe_3O_4 nanorods by reverse co-precipitation method with magnetic field-assisted. **Materials Letters**, v. 65, n. 12, p. 1973-1975, 2011.
41. KARLIN, K. D. **Progress in inorganic chemistry**. New York: John Wiley, 1990. 510 p.
42. SASAKI, T.; TANAKA, S. Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetite. **Chemistry Letters**, v. 41, n. 1, p. 32-34, 2012.

43. LIU, X.; NAN, Z. H.; QUI, Y.; ZHENG, L. C.; LU, X. Hydrophobic ionic liquid immobilizing cholesterol oxidase on the electrodeposited prussian blue on glassy carbon electrode for detection of cholesterol. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 203-209, 2013.
44. SANTOS, G. P.; MELO, A. F. A. A.; CRESPILO F. N. Magnetically controlled single-nanoparticle detection via particle–electrode collisions **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 8012-8018, 2014.
45. WEI, X.; VIADERO, R. C., JR. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1-3, p. 280-286, 2007.
46. SILVA, A. K. A.; EGITO, E. S. T.; NAGASHIMA, T. Jr.; ARAÚJO, I. B.; SILVA, E. L.; SOARES, L. A. L.; CARRIÇO, A.S. Development of superparamagnetic microparticles for biotechnological purposes. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 34, n. 10, p. 1111-1116, 2008.
47. ATAEEFARD, M.; GHASEMI, E.; EBADI, M. Effect of micro and nanomagnetite on printing toner properties. **Scientific World Journal**, v. 7, n. 706367, p. 1-7, 2014.
48. PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 177, n. 5, p. 421-427, 2012.
49. KANG, Y. S.; RISBUD, S.; RABOLT, J. F.; STROEVE, P. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 9, p. 2209-2211, 1996.
50. KIM, D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K. V.; MUHAMMED, M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1-2, p. 30-36, 2001.
51. KIM, D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K. V.; MUHAMMED, M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 8, p. 1617-1627, 2003.
52. GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.

53. VAGO, E. R.; CALVO, E. J. Electrocatalysis of oxygen reduction at Fe_3O_4 oxide electrodes in alkaline-solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, n. 1-2, p. 41-67, 1992.
54. RAMADAN, W.; ZAKI, M. I.; FOUAD, N. E.; MEKHEMER, G. A. H. Particle characteristics and reduction behavior of synthetic magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 246-253, 2014.
55. ZHAO, G.; FENG, J. J.; ZHANG, Q. L.; LI, S. P.; CHEN, H. Y. Synthesis and characterization of Prussian blue modified magnetite nanoparticles and its application to the electrocatalytic reduction of H_2O_2 . **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3154-3159, 2005.
56. ARUN, T.; JOSEYPHUS, R. J. Prussian blue modified Fe_3O_4 nanoparticles for Cs detoxification. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 20, p. 7014-7022, 2014.
57. CHEN, R.; CHENG, J.; WEI, Y. Preparation and magnetic properties of Fe_3O_4 microparticles with adjustable size and morphology. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 266-271, 2012.
58. CLEGG, A. D.; REES, N. V.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrafast chronoamperometry of single impact events in acoustically agitated solid particulate suspensions. **Chemphyschem**, v. 7, n. 4, p. 807-811, 2006.
59. XIAO, X.; BARD, A. J. Observing single nanoparticle collisions at an ultramicroelectrode by electrocatalytic amplification. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 9610-9612, 2007.
60. XIAO, X.; FAN, F. R. F.; ZHOU, J. P.; BARD, A. J. Current transients in single nanoparticle collision events. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 49, p. 16669-16677, 2008.
61. CHENG, W.; COMPTON, R. G. Electrochemical detection of nanoparticles by 'nano-impact' methods. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 58, p. 79-89, 2014.
62. BARD, A. J.; ZHOU, H.; KWON, S. J. Electrochemistry of single nanoparticles via electrocatalytic amplification. **Israel Journal of Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 267-276, 2010.
63. KWON, S. J.; FAN, F. R. F.; BARD, A. J. Observing iridium oxide (IrOx) single nanoparticle collisions at ultramicroelectrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 38, p. 13165-13167, 2010.

64. FOSDICK, S. E.; ANDERSON, M. J.; NETTLETON, E. G.; CROOKS, R. M. Correlated electrochemical and optical tracking of discrete collision events. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 16, p. 5994-5997, 2013.
65. REES, N. V.; ZHOU, Y.G.; COMPTON, R. G. Making contact: charge transfer during particle-electrode collisions. **Rsc Advances**, v. 2, n. 2, p. 379-384, 2012.
66. REES, N. V. Electrochemical insight from nanoparticle collisions with electrodes: a mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 43, p. 83-86, 2014.
67. HEYROVSKY, M.; JIRKOVSKY, J.; MULLER, B. R. Polarography and voltammetry of aqueous colloidal SnO₂ solutions. **Langmuir**, v. 11, n. 11, p. 4293-4299, 1995.
68. HEYROVSKY, M.; JIRKOVSKY, J.; STRUPLOVABARTACKOVA, M. Polarography and voltammetry of aqueous colloidal TiO₂ solutions. **Langmuir**, v. 11, n. 11, p. 4300-4308, 1995.
69. HEYROVSKY, M.; JIRKOVSKY, J.; STRUPLOVABARTACKOVA, M. Polarography and voltammetry of mixed titanium(IV) oxide iron(III) oxide colloids. **Langmuir**, v. 11, n. 11, p. 4309-4312, 1995.
70. HEYROVSKY, M.; JIRKOVSKY, J. Polarography and voltammetry of ultrasmall colloids-introduction to a new field. **Langmuir**, v. 11, n. 11, p. 4288-4292, 1995.
71. REES, N. V.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrafast chronoamperometry of acoustically agitated solid particulate suspensions: Nonfaradaic and faradaic processes at a polycrystalline gold electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18391-18394, 2004.
72. CHENG, F. Y.; SU, C. H.; YANG, Y. S.; YEH, C. S.; TSAI, C. Y.; WU, C. L.; WU, M. T.; SHIEH, D. B. Characterization of aqueous dispersions of Fe₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 7, p. 729-738, 2005.
73. VEISEH, O.; GUNN, J. W.; ZHANG, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, n. 3, p. 284-304, 2010.
74. CHAN, D. C. F.; KIRPOTIN, D. B.; BUNN, P. A. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron-oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 122, n. 1-3, p. 374-378, 1993.

75. PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R167-R181, 2003.
76. SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1252-1265, 2008.
77. NASONGKLA, N.; BEY, E.; REN, J.; AI, H.; KHEMTONG, C.; GUTHI, J. S.; CHIN, S. F.; SHERRY, A. D.; BOOTHMAN, D. A.; GAO, J. Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, MRI-ultrasensitive drug delivery systems. **Nano Letters**, v. 6, n. 11, p. 2427-2430, 2006.
78. WANG, S.; TAN, Y.; ZHAO, D.; LIU, G. Amperometric tyrosinase biosensor based on Fe₃O₄ nanoparticles-chitosan nanocomposite. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 23, n. 12, p. 1781-1787, 2008.
79. OZDEMIR, C.; AKCA, O.; MEDINE, E. I.; DEMIRKOL, D. O.; UNAK, P.; TIMUR, S. Biosensing applications of modified core-shell magnetic nanoparticles. **Food Analytical Methods**, v. 5, n. 4, p. 731-736, 2012.
80. LI, J.S.; HE, X. X.; WU, Z. Y.; WANG, K. M.; SHEN, G. L.; YU, R. Q. Piezoelectric immunosensor based on magnetic nanoparticles with simple immobilization procedures. **Analytica Chimica Acta**, v. 481, n. 2, p. 191-198, 2003.
81. BJORNERUD, A.; JOHANSSON, L. The utility of superparamagnetic contrast agents in MRI: theoretical consideration and applications in the cardiovascular system. **NMR in Biomedicine**, v. 17, n. 7, p. 465-477, 2004.
82. ELMORE, W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. **Physical Review**, v. 54, n. 4, p. 309-310, 1938.
83. JIANG, W.; YANG, H.C.; YANG, S.Y.; HORNG, H.E.; HUNG, J.C.; CHEN, Y.C.; HONG, C. Y. Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 283, n. 2-3, p. 210-214, 2004.
84. MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **Ieee Transactions on Magnetism**, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, 1981.

85. PANG, L. L.; LI, J. S.; JIANG, J. H.; LE, Y.; SHEN, G. L.; YU, R. Q. A novel detection method for DNA point mutation using QCM based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ core/shell nanoparticle and DNA ligase reaction. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 127, n. 2, p. 311-316, 2007.
86. LIANG, W.; YI, W.; LI, Y.; ZHANG, Z.; YANG, M.; HU, C.; CHEN, A. A novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ gold composite nanomaterial: synthesis and application in regeneration-free immunosensor. **Materials Letters**, v. 64, n. 23, p. 2616-2619, 2010.
87. ZHANG, D.; TONG, Z.; LI, S.; ZHANG, X.; YING, A. Fabrication and characterization of hollow Fe_3O_4 nanospheres in a microemulsion. **Materials Letters**, v. 62, n. 24, p. 4053-4055, 2008.
88. MA, F. X.; SUN, X. Y.; HE, K.; JIANG, J. T.; ZHEN, L.; XU, C. Y. Hydrothermal synthesis, magnetic and electromagnetic properties of hexagonal Fe_3O_4 microplates. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 361, p. 161-165, 2014.
89. YOU, L. J.; XU, S.; MA, W. F.; LI, D.; ZHANG, Y. T.; GUO, J.; HU, J. J.; WANG, C. C. Ultrafast hydrothermal synthesis of high quality magnetic core phenol-formaldehyde shell composite microspheres using the microwave method. **Langmuir**, v. 28, n. 28, p. 10565-10572, 2012.
90. HASHIMOTO, T.; YAMADA, T.; YOKO, T. Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3184-3190, 1996.
91. LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
92. QIU, J. D.; XIONG, M.; LIANG, R. P.; PENG, H. P.; LIU, F. Synthesis and characterization of ferrocene modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Au magnetic nanoparticles and its application. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 24, n. 8, p. 2649-2653, 2009.
93. LIANG, C.; JING, L.; SHI, X.; ZHANG, Y.; XIAN, Y. Magnetically controlled bioelectrocatalytic system based on ferrocene-tagged magnetic nanoparticles by thiol-ene reaction. **Electrochimica Acta**, v. 69, p. 167-173, 2012.
94. LI, J.; WEI, X.; YUAN, Y. Synthesis of magnetic nanoparticles composed by Prussian blue and glucose oxidase for preparing highly sensitive and selective glucose biosensor. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 139, n. 2, p. 400-406, 2009.

95. SHARMA, R.; SINHA, R. K.; AGRAWAL, V. V. Electroactive Prussian blue encapsulated iron oxide nanostructures for mediator-free cholesterol estimation. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, p. 1551-1559, 2014.
96. FU, G.; LIU, W.; LI, Y.; JIN, Y.; JIANG, L.; LIANG, X.; FENG, S.; DAI, Z. Magnetic Prussian blue nanoparticles for targeted photothermal therapy under magnetic resonance imaging guidance. **Bioconjugate Chemistry**, v. 25, n. 9, p. 1655-1663, 2014.
97. SCHMIDT, D. J.; CEBECI, F.C.; KALCIOGLU, Z. I.; WYMAN, S. G.; ORTIZ, C.; VAN VLIET, K. J.; HAMMOND, P. T. Electrochemically controlled swelling and mechanical properties of a polymer nanocomposite. **Acs Nano**, v. 3, n. 8, p. 2207-2216, 2009.