Herbert Rodrigo Neves

SÍNTESE E ESTUDO DA AUTO-ORGANIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
SUPERREDES BINÁRIAS BASEADAS EM NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Laudemir C.
Varanda

SÃO CARLOS

- 2017 -

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: *Herbert R. Neves*
Data: *22/02/2018*

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

Neves, Herbert Rodrigo

Síntese e estudo da auto-organização de membranas de superredes binárias baseadas em nanopartículas de ferritas / Herbert Rodrigo Neves. — São Carlos, 2017.

94 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2017.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. 3. Auto-organização. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

*Dedico à minha mãe,
Nilva, e ao meu pai,
Hernandes, por apoio
que nunca hesitaram
em me oferecer*

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pela amizade, oportunidade de trabalho, paciência e por todo o conhecimento proporcionado.
- Aos companheiros do Grupo de Materiais Coloidais pela amizade, companheirismo e convivência diária.
- Aos meus pais e irmãos pelo incentivo, afeto, paciência e compreensão.
- À todos os amigos que fiz em São Carlos desde 2006 pelo momentos de diversão, de estudo e por todas as histórias compartilhadas.
- À todos os professores que já tive, mesmo aqueles que nem sequer lembro o nome, por tudo o que me ensinaram.
- Aos amigos que tenho desde antes de ingressar à universidade, porque mesmo distantes sempre permaneceram ao meu lado.
- Aos novos amigos que fiz em Joinville e no IFC – *campus* Araquari.
- À minha namorada Maria Carolina, por todo o afeto, carinho e apoio em todos os momentos.
- A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Instituto de Química de São Carlos – USP, por toda a infra-estrutura disponibilizada, aos docentes e funcionários do IQSC, pelo trabalho de excelente qualidade prestado, os quais muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao IFC – *campus* Araquari, por me dar condições, dentro das possibilidades institucionais, de continuar meu doutorado e pela oportunidade de trabalho.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida.

“No problem is too small or too trivial if we can really do something about it.

(...)

Know your place in the world and evaluate yourself fairly, not in terms of your naïve ideals of your own youth, nor in terms of what you erroneously imagine your teacher’s ideals are.”

(Richard P. Feynman – 1966)

RESUMO

O estudo do ordenamento de nanopartículas em estruturas bi e tridimensionais, também conhecidas como superredes, é de grande interesse científico e tecnológico, tanto pelo interesse em se explicar a origem e as consequências deste fenômeno, quanto pelas possibilidades de aplicação oriundas das propriedades observadas nestes sistemas. Quando são utilizados dois tipos de nanomateriais diferentes em tamanho e/ou composição química, tem-se a formação de superredes binárias. Estas estruturas apresentam propriedades que são resultado das propriedades individuais de seus constituintes e, além disso, do conjunto de interações que existem no sistema. Graças a este conjunto de propriedades e interações coletivas, o princípio de se empregar nanopartículas como "*building blocks*" para a criação ou aprimoramento de dispositivos funcionais. Assim, neste trabalho são discutidas as sínteses de óxidos magnéticos do tipo MFe_2O_4 (com $M = Co, Fe$ ou Mn) e as características necessárias para o emprego destes na formação de superredes de nanopartículas. Os materiais foram sintetizados procurando-se alcançar uma estreita distribuição de tamanho e homogeneidade quanto à forma. Foram empregados sistemas de nanopartículas nos estudos para a formação de superredes que apresentaram polidispersividade entre 6 e 20%, de forma a discutir o efeito desta propriedade no ordenamento das nanopartículas. Observou-se que o ordenamento em escala macroscópica é fortemente influenciado pela tensão de superfície da subfase, enquanto que o arranjo local das nanopartículas em relação aos seus vizinhos mais próximos é mais influenciado pela taxa de evaporação do solvente e pelas interações interpartículas. Para a formação de superestruturas binárias foram empregadas as nanopartículas de $CoO/CoFe_2O_4$ com 9,6 nm ou de Fe_3O_4 de 10,7 nm, com nanopartículas de $CdSe$ de 3,6 nm. Os sistemas de nanopartículas binárias apresentaram arranjos do tipo AlB_2 e tiveram, em sua maioria, crescimento na forma de supercristais facetados. A formação de estruturas bidimensionais com crescimento ao longo do plano da membrana foi favorecida pelo aumento na proporção das nanopartículas de maior diâmetro em relação às menores. A compreensão do fenômeno de auto-organização em membranas de superredes binárias possibilita a obtenção de novos materiais nanoestruturados e que apresentem propriedades moduladas.

ABSTRACT

Self-assembly nanoparticles into superlattices array have attracted significant attention both for the scientific understanding of nanocrystals ordering process and the development of new functional devices using bottom up techniques. The co-assembly of two types of nanoparticles in binary nanoparticles superlattices provides a new way to design metamaterials with unusual and modulated properties. These unusual properties arise from interparticle interactions in the superlattice structure, and from nanoparticles physical properties. To obtain highly ordered structures, it is required that nanocrystals have narrow size distribution. This thesis presents the synthesis of oxide magnetic nanoparticles (MFe_2O_4 ; $M = Co, Fe, \text{ or } Mn$) and their application as building blocks in nanocrystal superlattices. Nanoparticles presented size distribution from 6% to 20%, and their assemblies has shown amorphous structure when samples have size distribution above 10%. Self-assembled nanoparticles superlattices in the liquid-air interface were obtained using either single or binary components. Single component superlattices were used as model for the understand of self-assembly process, which depends on subphase surface tension and dispersion evaporation rate. Nanocrystals superlattices were obtained from CdSe nanoparticles, with average size of 3,6 nm, and $CoO/CoFe_2O_4$ with size of 9,6 nm, and was observed a AlB_2 -type superstructure. The same superlattice structure was obtained for CdSe and Fe_3O_4 , with average size of 10,7 nm, which indicate that AlB_2 is the equilibrium phase for a rage of radii ratios and nanoparticles stoichiometry. These findings enable to better understand self-assembled binary nanocrystal superlattices formation and how to manipulate interparticle interactions in order to synthesize highly ordered structures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma dispersão coloidal de nanopartículas recobertas por cadeias orgânicas (a) e representação dos principais métodos de auto-organização de nanopartículas em superestruturas. b) Aparato experimental para a auto-organização por desestabilização ao se adicionar um não solvente à dispersão. Abordagem de auto-organização por evaporação c) sobre um substrato; d) em um porta amostra inclinado; e e) sobre a superfície de um líquido imiscível.. 15

Figura 2 - Processo de formação de membranas de superrede por evaporação de uma dispersão em um porta amostra inclinado. O ordenamento da estrutura segue a orientação do substrato inclinado, como representado a esquerda..... 18

Figura 3 - Magnitude das contribuições energéticas para a interação entre duas nanopartículas (direita) comparativamente com a interação entre íons ou moléculas (esquerda). 22

Figura 4 - Fluxograma indicando as principais etapas da síntese por decomposição térmica. 31

Figura 5 - Representação esquemática do aparato experimental e das etapas para a formação de superredes de nanopartículas a partir da auto-organização em interfaces líquido-ar. Adaptado da referência 15. 33

Figura 6 - Difratomogramas das amostras de nanopartículas de magnetita sintetizadas: a) na ausência de diol; na presença de b) 1,2-dodecanodiol; c) 1,2-tetradecanodiol; e d) 1,2-hexadecanodiol. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629 37

Figura 7 - Imagens representativas das amostras de magnetita sintetizadas: a) e b) na ausência de diol; e na presença de c) e d) 1,2-dodecanodiol; e) e f) 1,2-tetradecanodiol; g) e h) 1,2-hexadecanodiol..... 38

Figura 8 - Difratomograma da amostra de magnetita sintetizada utilizando mistura de 1-octadeceno e ácido oleico. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629. 39

Figura 9 - Imagens representativas das nanopartículas de magnetita sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno..... 40

Figura 10 - Difratomogramas das amostras de nanopartículas de ferritas de manganês sintetizadas empregando-se: a) dois patamares de temperatura; b) um patamar; e c) hot-injection. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629..... 41

Figura 11 - Imagens representativas das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês obtidas: a) e b) com patamar de temperatura intermediário em 200 °C; c) e d) sem a presença de patamar intermediário; e) e f) via hot-injection. 42

Figura 12 - Difratoograma da amostra de ferrita de manganês sintetizada utilizando mistura de ácido oleico e 1-octadeceno. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629.....	43
Figura 13 - Imagens representativas das nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno.	44
Figura 14 - Difratoograma da amostra de ferrita de cobalto (superior) e padrão JCPDS: 19-629 (inferior).....	45
Figura 15 - Imagens representativas da amostra de ferrita de cobalto.	45
Figura 16 - Difratoograma da amostra de óxido misto de cobalto e ferro sintetizada utilizando mistura de ácido oleico e 1-octadeceno. Na parte inferior os padrões de difração para a magnetita, JCPDS 19-629, em azul, para a fase wustita do FeO, JCPDS 73-2144, em verde, e em vermelho para a fase wustita do CoO, JCPDS 74-2391.	46
Figura 17 - Imagens representativas das nanopartículas do óxido misto de ferro e cobalto sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno.....	47
Figura 18 - Fotografia do sistema utilizado para a formação de membranas de superredes, utilizando-se como subfase: a) e b) água; ou c) e d) acetonitrila.	48
Figura 19 - Imagens representativas de membranas de superredes formadas por nanopartículas de $MnFe_2O_4$ com aproximadamente 4,0 nm e empregando-se como subfase acetonitrila. a) Região onde é possível notar uma monocamada e uma segunda camada de nanopartículas. b) Região onde ocorreu quebra da membrana e é possível observar a presença de uma monocamada de nanopartículas.....	51
Figura 20 - a) e b) Imagens representativas de membranas de superredes formadas por nanopartículas de magnetita de aproximadamente 6,0 nm e empregando-se dietilenoglicol como subfase.....	52
Figura 21 - Imagens representativas de membranas de superredes de $MnFe_2O_4$ com tamanho médio de 6,7 nm. Dispersão com concentração de aproximadamente 6 mg/mL	53
Figura 22 - Imagens representativas de membranas de superredes de óxido misto de cobalto e ferro com tamanho médio de 8,2 nm. Dispersão com concentração de aproximadamente 4 mg/mL.....	55
Figura 23 - a) Imagem representativa de membrana de superrede de nanopartículas de magnetita com tamanho médio de 12 nm a partir de 20 μ L de dispersão. b) Região no quadro em vermelho com dimensões laterais 200 nm por 200 nm na qual se observa o empacotamento das nanopartículas em estruturas hexagonais e a formação de arranjos A-B-A ou A-B-C, triângulo e hexágono na parte inferior da imagem.....	56

Figura 24 - Imagens representativas de membranas de superredes de magnetita, tamanho médio de 10,7 nm, auto-organizadas utilizando como solvente a) hexano e b) octano..... 58

Figura 25 - Imagens representativas de membranas de superredes de nanopartículas de óxido misto de ferro e cobalto, tamanho médio de 8,2 nm, auto-organizadas utilizando como solvente a) hexano e b) octano. 58

Figura 26 - Espectro de FTIR obtido para as amostras de Fe_3O_4 (vermelho), CoFe_2O_4 (azul) e MnFe_2O_4 (verde) sintetizadas em 1-octadeceno e ácido oleico. Os diâmetros médios de partículas são, respectivamente, de 10,7 nm, 8,2 nm e 6,7 nm. 60

Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de membranas formadas a partir de dispersão com concentração de 4,0 mg/mL e empregando-se nanopartículas com tamanhos médios de 6,7 e 8,2 nm. 62

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e $\text{CoO} \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 9,6 nm, na proporção de 3:1. Auto-organização realizada a partir de uma dispersão com concentração total de partículas de 2,0 mg/mL. 64

Figura 29 - Imagens de microscopia de transmissão obtidas para membranas de superredes formadas a partir de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e $\text{CoO} \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 9,6 nm mostrando a presença de arranjos auto-organizados ao longo da membrana de superredes. Amostras auto-organizadas empregando-se concentração de nanopartículas de 6,0 mg/mL (a) e (c) ou de 8,0 mg/mL (b) e (d). 66

Figura 30 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão, superior esquerdo, representativa da amostra auto-organizada de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e $\text{CoO} \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 9,6 nm, empregando-se dispersão com concentração de 8,0 mg/mL. FFT das regiões da imagem representadas no quadro em amarelo (a), em vermelho (b); ou em azul (c). 68

Figura 31 - Representação esquemática de uma estrutura do tipo AlB_2 . a) Rede hexagonal das nanopartículas de maior diâmetro, em cinza, b) com a ocupação de prismas trigonais pelas partículas menores (em vermelho)..... 69

Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada a partir de CdSe de 3,6 nm e $\text{CoO} \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 9,6 nm, empregando-se 30 μL de dispersão com concentração total de partículas de 5,5 mg/mL..... 70

Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-organização de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e $\text{CoO} \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ de 9,6 nm, com proporção estequiométrica 1:1. 72

Figura 34 - a), b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-

organização de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm, com proporção estequiométrica 5:1. d) FFT da região da imagem mostrada no quadro em amarelo.73

Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-organizada de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e de Fe₃O₄ de 10,7 nm com proporção estequiométrica de 2:1.77

Figura 36 - Imagem representativa da amostra de membrana de superrede de CdSe:Fe₃O₄ mostrando uma região de crescimento de supercristais. FFT realizada a partir a) da imagem toda; b) da região no em amarelo; e c) da região no quadro em azul.....78

Figura 37 - a), b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas de regiões da amostra de superrede de CdSe de 3,6 nm e de Fe₃O₄ de 10,7 nm com arranjo do tipo AlB₂ e d) FFT da imagem (c).80

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Métodos de auto-organização de nanopartículas em superestruturas	14
2.2 Cinética de auto-organização e mecanismos de formação de superestruturas..	19
2.3 Interações interpartículas e a sua contribuição para os potenciais termodinâmicos no processo de auto-organização	21
1.3.1 Interações de van der Waals	23
1.3.2 Forças eletrostáticas	25
1.3.3 Interações de origem magnética e efeito da presença de campo magnético ..	26
2.4 Efeitos entrópicos sobre o processo de auto-organização	27
3 OBJETIVOS	29
3.1 Objetivos específicos	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Síntese de Nanopartículas.....	30
4.2 Auto-organização em interfaces líquido-ar	33
4.3 Caracterização das amostras	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Síntese de nanopartículas	36
5.1.1 Síntese Fe_3O_4	36
5.1.2 Síntese de MnFe_2O_4	40
5.1.3 Síntese de CoFe_2O_4	44
5.2 Formação de membranas de superredes	47
5.2.1 Efeito da subfase e do volume de dispersão	47
5.2.2 Efeitos de tamanho e de distribuição de tamanho	50
5.2.3 Efeito da taxa de evaporação do solvente	57
5.3 Auto-organização em superredes binárias	59
5.3.1 Caracterização da superfície das nanopartículas e determinação das proporções interpartículas	59
5.3.2 Estudo da auto-organização em sistemas de nanopartículas binárias	61
6 CONCLUSÕES	82
PERSPECTIVAS	84
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais em escala nanométrica tem se intensificado nas últimas décadas, tanto pelo caráter fundamental quanto pelas suas diversas possibilidades de aplicações. O interesse em nanomateriais advém das propriedades físicas e químicas diferenciadas que estes apresentam, as quais são intermediárias às dos átomos ou moléculas isoladas e dos sólidos estendidos.^{1, 2} Nesses materiais se observa uma forte dependência das propriedades com o tamanho das nanopartículas, dando origem aos materiais denominados de "*size-tunable*".³ A obtenção de nanoestruturas, com elevado controle morfológico e de composição química, tem possibilitado o emprego dos nanomateriais nos mais variados campos da ciência, como a biomedicina,⁴⁻⁶ e da tecnologia, como nos sistemas de gravação magnética de ultra alta densidade.⁷⁻¹⁰

Nas últimas décadas foram desenvolvidos diversos métodos para a obtenção de nanopartículas com rígido controle sobre tamanho e forma, possibilitando a obtenção de materiais com distribuições de tamanho inferiores a 10%.¹¹⁻¹³ Essas características possibilitaram um maior entendimento sobre as propriedades observadas na escala nanométrica, bem como a aplicação dos nanomateriais nas mais diversas áreas. Ademais, com o aumento da homogeneidade morfológica e do controle sobre a composição química, estenderam-se as possibilidades de aplicações de nanopartículas ao emprego como "*building blocks*" – blocos de construção – no desenvolvimento de materiais funcionais.¹⁴⁻¹⁷

Os materiais nanoparticulados ainda podem ser auto-organizados em estruturas bi- e tridimensionais denominadas de superestruturas ou superredes,¹⁸ nas quais as posições atômicas em uma estrutura cristalina são ocupadas por nanopartículas ao invés do átomo individual. As superestruturas, quando obtidas de dois tipos de nanopartículas, diferentes em tamanho e/ou composição química, apresentam propriedades distintas daquelas observadas para as nanopartículas individuais e para os sólidos estendidos,¹⁹ conferindo às superredes uma série de funcionalidades¹⁹⁻²² e comportamentos, muitas vezes, ainda não observados.²³

A formação de uma superestrutura é regida por um complexo balanço de interações interpartículas envolvido no processo de auto-organização, compreendendo interações coulômbicas, de van der Waals e intermoleculares do tipo dipolo-dipolo.²⁴ Quando são utilizadas nanopartículas magnéticas, sejam

superparamagnéticas ou ferromagnéticas, ainda é necessário levar em consideração as interações entre os momentos magnéticos das partículas, que podem ser de acoplamento de troca e de dipolo-dipolo magnético.^{24, 25} A estrutura cristalina de superredes binárias depende também da razão entre os raios das partículas e das proporções utilizadas de cada partícula (estequiometria).^{20-22, 26, 27}

A manipulação das contribuições energética e entrópica no processo de auto-organização e o desenvolvimento das técnicas de caracterização de superredes tem permitido a obtenção de uma grande variedade de superestruturas de nanopartículas binárias.^{22, 28-31} Apesar disto, a aplicação de superestruturas em dispositivos tecnológicos ainda é limitada pela grande dificuldade em se obter e manipular superestruturas com dimensões macroscópicas.^{30, 31}

Os principais métodos de auto-organização para a formação de superredes binárias ainda se baseiam na evaporação de uma dispersão contendo os nanocristais sobre a superfície de um substrato sólido.^{26, 28-31} Nestes sistemas, a evaporação de um solvente de alto ponto de ebulição, como tetracloroetileno, leva à formação da superestrutura, demandando várias horas para que o processo se finalize.^{26, 27, 32} Outro fator a se destacar é a forte influência da molhabilidade do substrato sobre a formação da superrede, limitando o crescimento de superestruturas apenas em substratos hidrofóbicos, tais como redes de microscopia eletrônica de transmissão recobertas com carbono.²⁷

Mesmo em condições otimizadas de crescimento das superredes, o que se observa é a formação de ilhas com dimensões micrométricas espalhadas pela rede de microscopia, as quais acarretam em baixo recobrimento do substrato.^{30, 31} Assim, a obtenção de membranas de superredes de nanopartículas binárias em escala macroscópica ainda se mostra desafiadora, sendo que poucos métodos são conhecidos para a síntese destas estruturas.²¹ Outro fator a se destacar é a necessidade de um melhor entendimento das propriedades advindas do arranjo de nanopartículas em superredes, o que pode permitir o desenvolvimento e o aprimoramento de dispositivos tecnológicos.¹⁹ Neste trabalho são reportadas sínteses de materiais magnéticos a serem estudados como "*building blocks*" para a formação de membranas de superredes de nanopartículas. São discutidos também aspectos quanto as condições para que sejam formados arranjos que apresentem correlação de posição entre nanopartículas de diferentes tamanhos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O processo de auto-organização ocorre espontaneamente na natureza e pode ser observado em diversos fenômenos. A auto-organização pode ser definida como o processo pelo qual um conjunto de componentes, sejam estes componentes átomos, moléculas ou partículas, se arranjam em uma estrutura ordenada. Este fenômeno é observado na formação de micelas, no enovelamento proteico, na formação da dupla hélice do DNA, dentre outros exemplos. Uma característica importante dos sistemas auto-organizados é a formação de estruturas ordenadas a partir de interações intermoleculares sem que se estabeleça uma ligação covalente entre os constituintes da estrutura.³³

Nas próximas seções são apresentados os fundamentos do processo de auto-organização envolvidos na obtenção de superestruturas de nanopartículas, sendo apresentados os aspectos cinéticos e termodinâmicos necessários para que um conjunto de partículas leve à formação de um arranjo ordenado.

2.1 MÉTODOS DE AUTO-ORGANIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SUPERESTRUTURAS

A auto-organização de nanopartículas em superestruturas pode ser realizada a partir da desestabilização de uma dispersão coloidal ou pela evaporação do solvente da dispersão,^{34, 35} representados na Figura 1. Nos métodos em que se emprega a desestabilização de uma dispersão o processo pode ser realizado pela adição lenta e gradual de um não solvente ao coloide de nanopartículas, Figura 1b, que é responsável por favorecer as interações interpartículas de origem atrativa e, assim, promover a nucleação do supercristal.³⁶

Figura 1 - Representação esquemática de uma dispersão coloidal de nanopartículas recobertas por cadeias orgânicas (a) e representação dos principais métodos de auto-organização de nanopartículas em superestruturas. b) Aparato experimental para a auto-organização por desestabilização ao se adicionar um não solvente à dispersão. Abordagem de auto-organização por evaporação c) sobre um substrato; d) em um porta amostra inclinado; e) sobre a superfície de um líquido imiscível.

Fonte: Autoria própria.

A adição de metanol ou etanol em um tubo de ensaio contendo uma dispersão coloidal em tolueno, por exemplo, sem que ocorra uma mistura efetiva entre o álcool e a dispersão, promove a difusão lenta e gradual do não solvente para a dispersão, processo este responsável pela quebra da estabilidade do coloide de nanopartículas.³⁷ O material disperso tende a formar flocos conforme o álcool difunde da superfície para o interior da dispersão, ocorrendo a formação simultânea de vários núcleos pela dispersão, o que caracteriza a etapa de nucleação das superestruturas. Já o crescimento se dá pela migração de nanopartículas do seio da dispersão para o núcleo.³⁵ Para que sejam formadas superestruturas por desestabilização são necessários vários dias, dando origem a supercristais tridimensionais e facetados, que, ao atingir dimensões da ordem de micrômetros, podem sedimentar no fundo do recipiente.^{36, 37}

Superestruturas tridimensionais também podem ser produzidas por desestabilização a partir do rompimento de bicamadas de surfactantes. Nanopartículas recobertas com cadeias orgânicas podem ser hidrofilizadas

empregando-se brometo de n-dodeciltrimetilamônio,³⁸ que forma uma bicamada pelas interações de van der Waals entre as cadeias alifáticas sobre as nanopartículas e as do surfactante. A adição de polímeros derivados de etileno glicol a solução aquosa e seu posterior aquecimento a 80 °C faz com que a bicamada se rompa, sendo formadas superestruturas com arranjo interno do tipo cúbico de face centrada, quando utilizadas nanopartículas esféricas, ou ainda superestruturas em forma de agulhas, quando utilizados nanobastões.³⁹

Uma alternativa aos métodos de desestabilização é a formação de superestruturas a partir da evaporação do solvente de uma dispersão coloidal. Nestes métodos o que se observa é o crescimento, normalmente, de uma membrana bidimensional que se estende ao longo de um substrato. A espessura da membrana de superrede formada depende tanto da concentração de partículas da dispersão quanto da área na qual esta foi espalhada, sendo observado grau de recobrimento da superfície inferior a monocamada, até a várias celas unitárias.³⁵ A formação de superestruturas por evaporação pode ser realizada por diferentes abordagens: (i) ao depositar uma gota de uma dispersão de nanopartículas diluída, Figura 1c, usualmente de um solvente orgânico volátil como hexano ou octano, sobre um substrato hidrofóbico;^{2, 40, 41} (ii) ao empregar um substrato em porta amostras inclinado, Figura 1d, e realizar a evaporação de um solvente orgânico, como tolueno, sob pressões reduzidas e com temperaturas entre 40 e 80 °C;^{22, 32, 42} ou ainda (iii) pela deposição da dispersão sobre a superfície de um líquido imiscível, Figura 1e.^{21, 43-45}

Nos métodos baseados na evaporação do solvente e compreendidos nos dois primeiros casos, o processo de ordenamento é dependente não apenas do conjunto de interações interpartículas, mas também sofre influência das interações entre as nanopartículas e o substrato. Assim, uma característica de grande importância é a molhabilidade do substrato pela dispersão, restringindo a aplicabilidade destes métodos a substratos hidrofóbicos.

A auto-organização a partir da evaporação de uma gota de dispersão diluída é uma forma simples e rápida de obtenção de estruturas ordenadas. Nesta abordagem, a auto-organização de nanopartículas esféricas pode promover a formação tanto de estruturas com elevado grau de empacotamento, como as estruturas cúbicas de face centrada e hexagonal compacta,^{42, 46} quanto estruturas mais abertas, como as do tipo honeycomb.^{2, 44} Por se tratar de uma dispersão diluída, a evaporação da gota de dispersão dá origem a ilhas espalhadas pelo substrato, sem que ocorra o

recobrimento completo da superfície. Além disso, a formação de superestruturas de nanopartículas anisotrópicas, como nanobastões e nanofios, pode levar à diferentes orientações das partículas em relação ao substrato, dependendo do agente espaçador utilizado. No caso de nanobastões de FePt o alinhamento das partículas ocorre paralelamente ao plano de orientação do substrato hidrofóbico, quando na presença de oleilamina, ou de forma perpendicular ao plano se a oleilamina for substituída por hexadecilamina.⁴⁷

O processo de auto-organização por evaporação pode ser dividido em quatro estágios subsequentes: dispersão diluída; dispersão concentrada; nucleação e crescimento da superestrutura; e rearranjo da superestrutura.^{45, 48} No primeiro estágio o que se observa é um regime de partículas não interagentes, enquanto que o segundo as interações interpartículas passam a direcionar o sistema para a nucleação e crescimento da superestrutura.

O mecanismo de crescimento de superestruturas por evaporação pode variar de acordo com as características de sistema, tendo como variáveis importantes o solvente da dispersão, o tamanho das partículas dispersas e os agentes de superfície.^{41, 49} Além disso, a nucleação da superestrutura pode ocorrer de forma homogênea dentro da dispersão ou ainda de modo heterogêneo, pelo direcionamento do processo de crescimento pelas interações entre partículas e substrato. Na nucleação homogênea é necessário que as interações entre partículas e substrato sejam minimizadas para que se maximize o crescimento das superestruturas,³⁵ favorecendo a formação de ilhas com diferentes orientações de crescimento. Em contrapartida, o processo heterogêneo pode ser manipulado de modo a auxiliar o crescimento da superestrutura, levando à formação de diferentes arranjos auto-organizados e possibilitando um maior recobrimento da área sobre a qual o processo ocorre,^{22, 27} o que é feito com o auxílio de um substrato inclinado.

A formação de superestruturas mediadas por substrato inclinado favorece que se tenha um direcionamento do crescimento da membrana. A medida que o solvente da dispersão evapora aumentam-se as interações interpartículas e entre partículas e substrato, o que acarreta em um acúmulo de partículas na superfície da fase líquida. Conforme se dá o processo de evaporação do solvente, o movimento do menisco ao longo da superfície auxilia no empacotamento das partículas sobre o substrato,³² figura 2, favorecendo que ocorra o crescimento de estruturas ordenadas. A mudança no ângulo de inclinação do porta amostra pode favorecer o ordenamento da estrutura

pelo alinhamento entre o plano do substrato com a direção de crescimento do supercristal. Esta abordagem estende a possibilidade de auto-organização de superestruturas para a formação de membranas de superredes binárias, que são arranjos formados por dois tipos distintos de nanopartículas, seja em tamanho e/ou forma.^{27, 42}

Figura 2 - Processo de formação de membranas de superrede por evaporação de uma dispersão em um porta amostra inclinado. O ordenamento da estrutura segue a orientação do substrato inclinado, como representado a esquerda.

Fonte: Autoria própria.

Muito embora a evaporação sobre um substrato possibilite a obtenção de superredes com uma grande variedade de arranjos cristalinos, a área recoberta tem dimensões de micrômetros, não sendo uniforme ao longo de toda a superfície. Ademais, tem-se uma impossibilidade de transferência da superrede de um substrato para outro, inviabilizando o seu emprego em dispositivos tecnológicos.

Com o intuito de contornar as limitações dos métodos de evaporação sobre substratos, apenas recentemente foi desenvolvida uma abordagem de auto-organização empregando-se como suporte um líquido imiscível.²¹ Neste método, a dispersão de nanopartículas em um solvente orgânico volátil, como hexano, é depositada em uma cuba de politetrafluoretileno (PTFE) contendo um líquido imiscível, normalmente etilenoglicol ou dietilenoglicol, e a evaporação do solvente da dispersão promove a auto-organização em superestruturas de nanopartículas. Após a evaporação completa do solvente, a membrana de superrede fica sobre a superfície da subfase, podendo ser transferida para um substrato arbitrário. Ao empregar esta

abordagem de auto-organização, foi possível observar as propriedades que emergem em superestruturas que utilizam nanopartículas como “*building blocks*”.^{23, 50-53}

O arranjo cristalino formado em membranas de superredes binárias depende das proporções entre as nanopartículas utilizadas, do tamanho e da forma das partículas, das distribuições de tamanho, além do conjunto de interações interpartículas presentes no sistema. Nas próximas sessões são discutidas as considerações cinéticas e termodinâmicas envolvidas no processo de auto-organização, sendo apresentadas as contribuições de cada tipo de interação interpartículas para o direcionamento do sistema para a auto-organização em superestruturas.

2.2 CINÉTICA DE AUTO-ORGANIZAÇÃO E MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SUPERESTRUTURAS

O processo de auto-organização pode ser considerado como uma transição de fase de um coloide desordenado para uma superestrutura com elevado grau de ordenamento, o que ocorre por etapas de nucleação e crescimento. Para entender como o sistema evolui ao longo do tempo é necessário distinguir os processos de nucleação homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea se dá em solução e necessita superar uma barreira de potencial para se iniciar, sendo um mecanismo possível de formação de superestruturas tanto por desestabilização quanto por evaporação. Quando a evaporação ou desestabilização ocorre rapidamente, podem ser observados processos de não equilíbrio, como a decomposição espinodal da fase.⁵⁴ Esta decomposição do sistema é responsável pelo surgimento de regiões ricas em nanopartículas, em detrimento da formação de regiões com baixas concentrações. A ocorrência deste e de outros processos distantes do equilíbrio promovem a formação de agregados desordenados,⁵⁵ de modo que a evaporação ou desestabilização deve ser controlada para a formação de arranjos ordenados de nanopartículas.⁵⁶⁻⁵⁹

Na desestabilização de uma dispersão, as nanopartículas tendem a minimizar a área de contato com o não solvente, promovendo a nucleação em solução. Muito embora a formação de apenas um supercristal levasse à menor área de contato entre as nanopartículas e o não solvente,⁵⁹ a barreira de energia para a formação de núcleos é suficientemente menor que a necessária para promover a coalescência entre dois arranjos ordenados de partículas, favorecendo que ocorram vários núcleos a partir de

um conjunto de nanopartículas.³⁵ Já a etapa de crescimento poderia ocorrer tanto pela difusão de partículas do seio da fase para a núcleo formado, quanto pela coalescência entre núcleos. Contudo, os agregados maiores se movem mais lentamente que as partículas individualmente, inibindo que o crescimento se dê por coalescência.³⁷

A estrutura tridimensional do supercristal depende fortemente de como ocorre a etapa de crescimento e do tamanho das nanopartículas empregadas. Durante o crescimento do agregado ocorre o alinhamento das partículas entre si e um processo de densificação da estrutura, pela liberação de moléculas de solvente presas entre as partículas.³⁷ A densificação favorece a precipitação do agregado de partículas e, mesmo após a sedimentação, o crescimento da superestrutura pode prosseguir, assim como a densificação do supercristal.⁵⁹ Para nanopartículas maiores, a precipitação ocorre mais rapidamente e grande parte da etapa de crescimento decorre após a sedimentação, favorecendo a formação de estruturas bidimensionais, enquanto que nanopartículas menores tendem a precipitar quando já apresentam maior alinhamento entre as partículas, formando estruturas facetadas. Além disso, caso empreguem-se dois conjuntos de partículas diferentes em tamanho, a diferença na velocidade de sedimentação faz com que ocorra uma segregação por tamanho,⁵⁹ inviabilizando-se a obtenção de superredes binárias.

A nucleação homogênea nos processos envolvendo a evaporação do solvente da dispersão é análoga à nucleação por desestabilização, sendo necessário que se favoreça as interações interpartículas para que este seja o mecanismo de auto-organização observado. Contudo, a nucleação heterogênea, seja pela interação com um substrato ou nas fronteiras de interfaces líquido-ar e líquido-líquido, apresenta menor barreira de potencial pelo natural ordenamento do coloide nas proximidades de interfaces, o que torna este um processo significativamente mais rápido que a nucleação em solução.⁵⁶ Na evaporação de uma gota de dispersões diluídas, à medida que o solvente evapora as nanopartículas tendem a se acumular na interface líquido-ar, em decorrência do aumento de interações interpartículas. Nestes casos, a natureza e concentração dos agentes de superfície podem direcionar o sistema tanto a formação de ilhas ao longo do substrato, quanto, se suficientemente diluídas, direcionar o sistema para a formação de monocamadas,^{55, 60} pelo aumento das interações atrativas entre a interface e as nanopartículas.

Nos casos de nucleação heterogênea, durante o crescimento da estrutura, as partículas alinham-se em relação aos seus vizinhos mais próximos, formando arranjos

organizados. Como o alinhamento interpartículas é muito mais rápido que a densificação da estrutura, conforme transcorre a evaporação do solvente, o ordenamento interno da superestrutura se altera sem que ocorra a perda no alinhamento interpartículas.⁶¹ Na auto-organização de nanopartículas alongadas na forma de bastões, o alinhamento na interface se inicia longitudinalmente à superfície, maximizando as interações laterais entre as partículas, mesmo que na estrutura final o alinhamento venha a ser perpendicular ao plano da superfície.⁴⁵

A velocidade da etapa de crescimento, independentemente do tipo de nucleação, é limitada pela concentração de nanopartículas no meio e pelas energias de formação de defeitos de empacotamento na superfície da superestrutura. Em sistemas com interações interpartículas apenas atrativas, a velocidade de crescimento é maior em defeitos que promovam um maior número de interações partícula-partícula, como em vacâncias.³⁵ Como a adsorção de partículas em terraços e degraus promove a formação de menor número de interações, nessas regiões o crescimento da superestrutura é mais lento e, assim, é favorecido que o supercristal tenha estrutura facetada ou ainda que cresça bidimensionalmente.^{35, 57}

Enquanto que a forma da superestrutura tem grande dependência com o método empregado para a auto-organização, o arranjo interno final é controlado pelas contribuições termodinâmicas das interações interpartículas e pelos efeitos entrópicos.⁶²⁻⁶⁶ A seguir serão apresentadas as considerações relativas ao papel das interações interpartículas no ordenamento de nanopartículas em superestruturas, tendo como principal enfoque a auto-organização por evaporação.

2.3 INTERAÇÕES INTERPARTÍCULAS E A SUA CONTRIBUIÇÃO PARA OS POTENCIAIS

TERMODINÂMICOS NO PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO

A maioria das abordagens sobre a auto-organização em nanoescala parte da premissa que o conjunto das interações deve orientar a formação das estruturas de equilíbrio correspondentes aos mínimos de potenciais termodinâmicos.²⁴ Muito embora a formação de superestruturas por evaporação seja um processo intrinsicamente fora do equilíbrio,⁵⁵ havendo favorecimento para a formação de estruturas ordenadas, a configuração final do arranjo é determinada termodinamicamente.³² Nesta abordagem, pode-se obter a configuração de equilíbrio para um grande conjunto de partículas utilizando-se a energia livre de Helmholtz (F),

que é expressa em um sistema fechado em termos da energia interna (U), da entropia (S) e da temperatura (T) da seguinte forma:

$$F = U - T.S$$

As contribuições para a energia livre, no estado de equilíbrio do conjunto de partículas, podem ser subdivididas em energética e entrópica. A energia interna é determinada pelas diversas interações presentes no sistema de partículas, mas ainda não existe consenso sobre as reais escalas das energias que atuam no decorrer do processo de auto-organização em superredes binárias.³² Diferente do observado para a interação entre átomos ou pequenas moléculas, estimativas predizem que as interações de van der Waals, coulômbicas e dipolares entre as nanopartículas devem apresentar mesma ordem de magnitude, como representado na Figura 3.⁵³

Além das forças citadas, a auto-organização também pode ser assistida pelo estabelecimento de interações de natureza covalente, o que pode direcionar o sistema para o ordenamento em estruturas supramoleculares ou em superestruturas.⁶⁷⁻⁶⁹ Contudo, este tipo de ligação tem maior relevância quando do emprego de métodos de auto-organização assistidos por *template*,⁷⁰ normalmente, não apresentando efeito sobre as estruturas de equilíbrio formadas a partir da auto-organização por evaporação.

Figura 3 - Magnitude das contribuições energéticas para a interação entre duas nanopartículas (direita) comparativamente com a interação entre íons ou moléculas (esquerda).

Para se prever qual é a estrutura de equilíbrio a ser formada é necessário levar em conta cada uma das interações, sendo necessário conhecer ou determinar experimentalmente cada contribuição com grande precisão. Sob a perspectiva de modelagem do sistema, nenhuma das contribuições poderia ser negligenciada e todos os termos necessitariam ser determinados, dificultando em grande parte o desenvolvimento de métodos teóricos para a predição de superestruturas por auto-organização.⁷¹⁻⁷⁴ Desse modo, é necessário entender como cada interação pode contribuir individualmente para a formação de estruturas ordenadas e, assim, ter uma melhor compreensão sobre como se dá a auto-organização em superestruturas.

1.3.1 Interações de van der Waals

As forças de van der Waals são oriundas das flutuações eletromagnéticas devido ao movimento contínuo de cargas positivas e negativas nos átomos, nas moléculas e mesmo nos sólidos estendidos.⁷⁵ Estas forças estão presentes entre quaisquer corpos que interajam, atuando normalmente de forma atrativa. A magnitude das interações atrativas pode ser considerável, chegando até a algumas centenas de vezes maior que a energia térmica, kT (onde k é a constante de Boltzmann), mesmo para componentes com dimensões nanométricas.²⁴ Por causa disto, forças de van der Waals muitas vezes são consideradas indesejáveis, promovendo, por exemplo, a precipitação de nanopartículas em uma dispersão.

A energia potencial atrativa relacionada às interações de van der Waals pode ser subdividida em três tipos, em escala decrescente de magnitude, as forças de Keesom, as forças de Debye e as dispersões de London. As forças de Keesom são oriundas das interações entre os diversos modos rotacionais na interação entre dois dipolos permanentes, enquanto que as forças de Debye ocorrem pela interação de um dipolo permanente com dipolos induzidos. Nestes dois casos a existência de ao menos um dipolo permanente é condição essencial para que se observem essas interações.⁶⁶ Em contrapartida, as dispersões de London são oriundas das constantes flutuações da nuvem eletrônica nos átomos e moléculas, que levam à formação de dipolos instantâneos.

Os potenciais atrativos para as interações de Keesom, Debye e London tem diferentes magnitudes, mas em todas a dependência do potencial com a distância intermolecular (r) é proporcional a r^{-6} . Contudo, o tratamento do potencial de atração

para partículas em um coloide deve considerar não apenas a distância média das partículas, mas também as dimensões e forma do material disperso. No caso da interação entre duas partículas esféricas, de raios a_1 e a_2 , a energia potencial, U , associada as interações de van der Waals pode ser calculada utilizando a aproximação de Hamaker,⁷⁶ resultando na expressão a seguir, onde A é a constante de Hamaker para a interação entre duas partículas no vácuo.

$$U_{vdW}(r) = \frac{A}{3} \left[\frac{a_1 \cdot a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{a_1 \cdot a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right]$$

Essa aproximação permite estimar a ordem de grandeza da energia de atração interpartículas, mas apresenta limitações quando aplicada à sistemas nanoparticulados.²⁴ As imprecisões na determinação da energia potencial estão relacionadas as interações entre os átomos mais internos de uma partícula e outra, além de não apresentarem o comportamento de esferas rígidas, em virtude da presença de cadeias orgânicas sobre a superfície do material.

Quando o sistema é direcionado para o predomínio das forças de van der Waals sobre outros tipos de interações, a auto-organização de nanopartículas esféricas monodispersas dirigida por estas forças resulta na formação de estruturas compactas, como arranjos hexagonais em duas dimensões,^{2, 40} e em três dimensões em superestruturas hexagonal compacta ou cúbica de face centrada.^{2, 18} Quando são utilizadas partículas aciculares, como nanobastões, o ordenamento em superestruturas torna-se fortemente dependente da natureza dos espaçadores presentes na superfície do material, acarretando na orientação dos nanobastões de forma longitudinal ou transversal em relação ao plano do substrato.⁴⁷ As diferentes orientações são decorrentes das mudanças nas interações da superfície das partículas com a superfície do substrato.

Nos exemplos citados, o ordenamento é obtido gradualmente com o aumento da fração volumétrica das partículas, devido à evaporação do solvente, até que se atinja um limiar de dispersibilidade, a partir do qual ocorre a nucleação e o crescimento da superestrutura de nanopartículas em sua configuração de equilíbrio²⁴ Nesses sistemas, entretanto, é difícil se determinar qual é a real atuação das forças de van der Waals no ordenamento, isto porque comportamento similar também pode ser observado mesmo quando o sistema não é regido por estas forças.²⁷

1.3.2 Forças eletrostáticas

Diferente das interações de van der Waals, que são principalmente atrativas, as interações eletrostáticas podem ser tanto atrativas, entre partículas com cargas opostas, quanto repulsivas, entre partículas com mesma carga, e até mesmo direcionais, nos casos em que se observa distribuição não uniforme de carga ao longo de uma partícula.²⁴ A magnitude das interações coulômbicas podem ser controladas pela modificação do solvente, correspondendo a mudança da constante dielétrica do meio, ou pela modificação da concentração e/ou natureza de contra-íons presentes no meio, alterando a força iônica da solução.^{75, 77} Graças a estas características, as interações eletrostáticas são muito úteis para a estabilização de partículas em uma dispersão⁷⁷⁻⁷⁹ e para o direcionamento do sistema no sentido da auto-organização em superredes de nanopartículas binárias.^{27, 80}

O surgimento de cargas em uma superfície pode ocorrer pela adsorção de espécies carregadas em uma superfície eletricamente neutra, ou ainda, pela dissociação iônica de grupos presentes na superfície (por exemplo, desprotonação de grupos ácidos em um meio básico). Em solventes com baixa constante dielétrica a estabilização de cargas sobre a superfície de nanopartículas é bastante limitada, possibilitando apenas interações eletrostáticas relativamente fracas.⁷⁵ A auto-organização de nanopartículas carregadas, a partir da evaporação de um solvente de baixa polaridade, pode levar a arranjos cristalinos distintos dos sistemas compactos.²⁷ Nos sistemas com nanopartículas apresentando cargas opostas 1:1 e com dimensões próximas, intuitivamente esperar-se-ia a formação de estruturas do tipo NaCl ou CsCl. Entretanto, nesses sistemas também é observada a formação de estruturas do tipo diamante,⁸⁰ denominada de ZnS, que apresenta baixo fator de empacotamento. A formação da estrutura mais estável está relacionada à interação das partículas com seus vizinhos mais próximos, de carga oposta, e com os segundos vizinhos, que apresentam mesma carga. Quando a carga sobre a partícula é relativamente alta, as interações repulsivas com os segundos vizinhos são consideráveis, favorecendo a formação de estruturas com baixo fator de empacotamento, no caso a estrutura ZnS.⁸⁰ A diminuição de carga sobre a nanopartícula acarreta em diminuição drástica nas interações repulsivas, enquanto que as interações atrativas com os vizinhos mais próximos pouco são afetadas, favorecendo energeticamente a formação das estruturas com maior grau de empacotamento, NaCl e CsCl.⁸⁰

1.3.3 Interações de origem magnética e efeito da presença de campo magnético

A auto-organização de nanopartículas magnéticas tende a formar estruturas nas quais os momentos magnéticos estejam alinhados com o campo magnético local devido às partículas vizinhas ou a um campo externo aplicado.²⁴ Este alinhamento dá origem a interações com orientações específicas, possibilitando que as nanopartículas magnéticas formem agregados micrométricos de estruturas bi-dimensionais^{2, 18} ou ainda superestruturas tridimensionais.^{22, 47} Dentre as interações de origem magnética, as do tipo dipolo-dipolo são as principais em sistemas auto-organizados, sendo que estas interações são essencialmente direcionais, apresentando caráter repulsivo ou atrativo em virtude da orientação dos dipolos magnéticos.²⁴ As interações do tipo acoplamento de troca são, em superestruturas de nanopartículas binárias, desprezíveis quando comparadas as dipolares.²⁵

Para entender o ordenamento de nanopartículas magnéticas é necessário compreender o comportamento magnético dos materiais em escala nanométrica. As propriedades magnéticas dependem fortemente do tamanho do material, sendo que um material tipicamente ferromagnético macroscópico é constituído de várias regiões nas quais os momentos magnéticos estão orientados em uma mesma direção, denominadas de domínios magnéticos.⁸¹ Em partículas com dimensões inferiores a um domínio magnético, a estrutura de multidomínios não é energeticamente favorável e o material comporta-se como um monodomínio. Os monodomínios são caracterizados pela presença de um eixo de "fácil" magnetização, que depende da estrutura cristalina do material, bem como da forma da partícula.⁸¹ A energia, E , associada a magnetização do monodomínio na direção de fácil magnetização é dada, em termos da constante anisotrópica, K , e do volume da partícula, V , por:

$$E = K.V$$

Esta energia permite a diferenciação entre o comportamento ferromagnético e o comportamento superparamagnético. Para esta finalidade, considerando uma escala de tempo, τ , em que a magnetização da partícula inverte espontaneamente devido às flutuações térmicas, as flutuações na escala de tempo podem ser aproximadas utilizando-se a equação de Arrhenius (τ_0 é aproximadamente 10^{-9} s para partículas magnéticas da ordem de 10 nm), demonstrada a seguir:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$$

Quando a escala de tempo para que ocorra a flutuação é relativamente longa, o momento magnético permanece fixo e a partícula apresenta o comportamento ferromagnético.²⁴ Em contraste, quando as escalas de tempo são muito pequenas, as flutuações dos momentos magnéticos são muito rápidas e o que se observa é uma magnetização nula, caracterizando o comportamento superparamagnético.²⁴

A auto-organização de nanopartículas ferromagnéticas sem o auxílio de outros tipos de interações é dificultada, geralmente levando à formação de agregados desordenados em decorrência da intensidade das interações atrativas, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Em contrapartida, o ordenamento de nanopartículas superparamagnéticas apresenta pouca influência das interações dipolares, sendo sobreposta pela presença de outros efeitos, como interações de van der Waals.⁴⁷

Mesmo não sendo responsável pelo processo de auto-organização, o emprego de nanopartículas magnéticas para a formação de superredes é de grande interesse para as técnicas de gravação magnética de ultra-alta densidade^{2, 47} e para o potencial desenvolvimento de dispositivos magnetorresistivos baseados em superredes de nanopartículas binárias.²¹

O processo de auto-organização de nanopartículas superparamagnéticas também pode ser realizado na presença de um campo magnético externo. A presença do campo faz com que as partículas se alinhem seus momentos magnéticos em relação ao campo e em relação umas às outras. No caso de materiais anisotrópicos, como nanocubos, ocorre um alinhamento do eixo de fácil magnetização das partículas, ao longo da diagonal de corpo da estrutura, e um posicionamento face-a-face das partículas.^{82, 83} O alinhamento promove a formação de estruturas helicoidais, com o eixo de crescimento da hélice no sentido do campo externo.

2.4 EFEITOS ENTRÓPICOS SOBRE O PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO

Todas as interações descritas estão relacionadas a componente energética da energia livre, tendo sua origem em efeitos eletromagnéticos estáticos, interações coulômbicas e entre dipolos magnéticos, ou flutuantes, tipicamente forças de van der Waals. No entanto, mesmo na ausência de potenciais atrativos, a auto-organização

pode ser observada devido ao aumento da entropia no decorrer do processo.⁸⁴ As contribuições para a entropia podem estar relacionadas à repulsão estérica entre moléculas adsorvidas sobre as nanopartículas, impedindo que as interações atrativas levem à formação de agregados desordenados,²⁹ e ao aumento de volume livre na dispersão, ocasionando aumento da entropia translacional e rotacional.²⁷

Nos casos em que a superestrutura é formada a partir da evaporação de um solvente, a evaporação acarreta em um aumento da concentração de nanopartículas em decorrência da perda de moléculas de solvente, as quais constituem um ambiente favorável à dispersão. Nesse processo, ocorre diminuição da mobilidade das partículas, o que ocasiona perda de graus de liberdade nos movimentos rotacionais e translacionais. A auto-organização das nanopartículas passa a ser favorável quando se alcança uma concentração limite, a partir da qual a diminuição da entropia configuracional devido ao ordenamento das partículas seja compensada pelo aumento de volume livre associado à liberação de moléculas do solvente, acarretando em aumento do espaço livre local para que cada partícula realize movimentos rotacionais e translacionais.³² A auto-organização dirigida por fatores entrópicos tende a formar estruturas com maior grau de empacotamento,⁸⁴ podendo variar desde estruturas cúbicas de face centrada e hexagonal compacta,²⁷ até arranjos com simetria mais complexa, como os quasicristais.²⁹

3 OBJETIVOS

Sintetizar membranas de superredes binárias baseadas em nanopartículas de ferritas e estudar os parâmetros envolvidos no fenômeno de auto-organização interfacial líquido-ar para a obtenção de estruturas ordenadas, correlacionando as propriedades de cada material aos arranjos ordenados.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de ferritas do tipo MFe_2O_4 , onde $M = Co, Fe$ ou Mn , rígido controle sobre tamanho, forma e distribuição de tamanho;
- Caracterizar as amostras quanto as suas propriedades físicas e químicas;
- Realizar a auto-organização das nanopartículas sintetizadas em membranas de superredes;
- Caracterizar as membranas de nanopartículas quanto ao seu ordenamento a curtas e longas distâncias;
- Estudar os parâmetros envolvidos no processo de auto-organização para a obtenção de superestruturas binárias;
- Correlacionar os arranjos ordenados com as propriedades dos materiais constituintes das dispersões de nanopartículas binárias.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Os reagentes, para a síntese de nanopartículas: os precursores, tensoativos, solventes de síntese e dióis; e subfases para formação de superestruturas, foram comprados da *Sigma-Aldrich*, enquanto que os solventes utilizados na lavagem e purificação das nanopartículas foram comprados da *Synth*, a saber: acetilacetonato de Fe(III), acetilacetonato de Co(II), acetilacetonato de Mn(II), ácido oleico, oleilamina, dibenziléter, octadeceno, dietileno glicol, acetonitrila, etanol, hexano e isopropanol. As dispersões utilizadas para a formação das membranas de superredes foram a partir de octano e hexano adquiridos da J.T. Baker.

4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Em todas as sínteses foram utilizados sistemas em refluxo, no qual os reagentes foram adicionados a um balão de três bocas conectado a um condensador de Graham. A temperatura foi controlada utilizando-se um termopar imerso na solução e acoplado a um controlador de temperatura, sendo este o responsável pela potência fornecida à manta para o aquecimento do sistema. Todas as sínteses foram realizadas sob fluxo de N₂. Na Figura 4 é representado um fluxograma representativo das etapas realizadas durante a síntese de nanopartículas.

Empregou-se a síntese via decomposição térmica para a obtenção das nanopartículas dos diferentes materiais por ser um método eficaz no controle sobre a morfologia dos materiais.^{11, 12} Nesse método, o aquecimento de um precursor do cátion metálico, como um acetilacetonato do metal, em um solvente orgânico de alto ponto de ebulição e na presença de agentes de superfície promove a decomposição do precursor. Os agentes de superfície têm por finalidade o controle das etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas, auxiliando na obtenção de um material com rígido controle sobre suas características morfológicas, como tamanho, forma e distribuição de tamanho. Além dos agentes de superfície, a síntese pode ser realizada na presença de um agente redutor, como um diol de cadeia longa.

Para a síntese de nanopartículas de Fe₃O₄, foi utilizado como precursor o acetilacetonato de Fe(III) e como solvente foi utilizado, inicialmente, o dibenziléter. A síntese foi realizada na presença de ácido oleico e oleilamina, para controlar o

tamanho das partículas, e foi estudado o efeito da presença de um diol sobre o controle da morfologia do material. Os dióis utilizados foram o 1,2-dodecanodiol, o 1,2-tetradecanodio, o 1,2-hexadecanodiol ou na ausência de diol.

Figura 4 - Fluxograma indicando as principais etapas da síntese por decomposição térmica.

Fonte: Autoria própria.

O sistema foi aquecido a 10 °C/min até um patamar de temperatura de 200 °C e mantido neste por duas horas. Posteriormente o sistema foi levado à refluxo em aproximadamente 290 °C e mantido por 1 hora. Após este período o sistema foi resfriado a temperatura ambiente, para posterior lavagem por centrifugação a 8000 rpm por 10 min, empregando-se uma mistura etanol/hexano. A etapa de lavagem foi repetida por três vezes.

A síntese de Fe₃O₄ também foi realizada em 1-octadeceno. Neste caso empregou-se apenas ácido oleico como agente de superfície, não sendo utilizada oleilamina e nem o diol. O sistema foi aquecido a 10 °C/min até 150 °C e mantido nesta temperatura por 30 min. Posteriormente foi levado à refluxo em 320 °C e mantido por uma hora. Após o término deste período o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e lavado por centrifugação. A lavagem das partículas por centrifugação foi realizada a 10000 rpm e em mistura isopropanol/hexano, sendo o procedimento de lavagem repetido por 5 vezes. De forma análoga as nanopartículas de Fe₃O₄, foi realizada a síntese de MnFe₂O₄ e de CoFe₂O₄ em 1-octadeceno na

presença de ácido oleico, utilizando, respectivamente, acetilacetonato de Mn(II) ou acetilacetonato de Co(II).

A síntese da ferrita de manganês, MnFe_2O_4 , foi realizada de forma similar à empregada para a obtenção de Fe_3O_4 . Os precursores utilizados foram os acetilacetonato de Mn(II) e acetilacetonato de Fe(III), utilizando-se a proporção entre estes de 1:2. Como a temperatura de composição do precursor de manganês é diferente do precursor de ferro, foi estudado o efeito do patamar intermediário de temperatura sobre a síntese de nanopartículas.⁸⁵ Utilizando benziléter como solvente, na presença de ácido oleico e oleilamina, e o 1,2-dodecanodiol como redutor, os precursores de ferro e de manganês foram adicionados ao sistema e este foi aquecido até 200 °C, mantendo-se nesta temperatura por duas horas. Posteriormente o sistema foi aquecido até refluxo e mantido a 290 °C por uma hora. O procedimento de lavagem foi mesmo que o empregado para as partículas de Fe_3O_4 . Uma variável dessa síntese foi o aquecimento do sistema direto para refluxo, sem que fosse realizado um patamar na temperatura de 200 °C. Enquanto que terceira rota de síntese foi a adição do precursor de manganês, previamente solubilizado em dibenziléter, apenas quando o sistema alcançou a temperatura de refluxo, síntese denominada de “*hot-injection*”,

A síntese de CoFe_2O_4 também foi realizada em benziléter, na presença de ácido oleico, oleilamina e de 1,2-dodecanodiol. O sistema foi aquecido até 200 °C e mantido nesta temperatura por duas horas e posteriormente levado a refluxo por uma hora. A lavagem do material foi realizada da mesma forma que nas sínteses anteriores. Na Tabela 1 estão as informações quanto à natureza e quantidade dos reagentes utilizados.

Tabela 1: Reagentes e suas respectivas quantidades utilizadas em cada uma das sínteses.

Material	Precursor		Precursor		Solvente		Diol		Surfactante(s)	
	Tipo	Qtde (mmol)	Tipo	Qtde (mmol)	Tipo	Qtde (mL)	Tipo	Qtde (mmol)	Tipo	Qtde (mmol)
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,9	-		benzil	15	-		AO+Oam	5,4
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,9	-		benzil	15	dodeca	2,7	AO+Oam	5,4
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,9	-		benzil	15	tetradeca	2,7	AO+Oam	5,4
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,9	-		benzil	15	hexaceca	2,7	AO+Oam	5,4
Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	2,0	-		octa	8,8	-		AO	5,0
MnFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,6	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	0,3	benzil	15	dodeca	2,7	AO+Oam	5,4
MnFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,6	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	0,3	benzil	15	dodeca	2,7	AO+Oam	5,4
MnFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,6	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	0,3	benzil	15	dodeca	2,7	AO+Oam	5,4
MnFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1,3	$\text{Mn}(\text{acac})_2$	0,67	octa	8,8	-		AO	5,0
CoFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,6	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,3	benzil	15	dodeca	2,7	AO+Oam	5,4
CoFe_2O_4	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	1,3	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,67	octa	8,8	-		AO	5,0

AO: ácido oleico; Oam: oleilamina

4.2 AUTO-ORGANIZAÇÃO EM INTERFACES LÍQUIDO-AR

A abordagem de auto-organização líquido-ar parte da evaporação de um solvente volátil, no qual se encontram as nanopartículas, sobre a superfície de um líquido imiscível, utilizado apenas como subfase.¹⁵ A montagem do aparato experimental utilizado para a formação de superredes de nanopartículas é ilustrado na Figura 5. Em um poço de PTFE com dimensões 1,5 x 1,5 x 0,8 cm (largura x comprimento x profundidade) foi adicionado o líquido a ser utilizado como subfase, no caso água, dietilenoglicol ou acetonitrila. Preencheu-se até cerca de 80% da profundidade do poço com a subfase e com o auxílio de uma micropipeta depositou-se um volume conhecido de dispersão sobre a superfície da subfase.

Figura 5 - Representação esquemática do aparato experimental e das etapas para a formação de superredes de nanopartículas a partir da auto-organização em interfaces líquido-ar. Adaptado da referência 15.

Fonte: Dong, A. et al. *Nature*, 2010, p. 475.

A partir da secagem de uma alíquota de uma dispersão estoque, determinou-se a massa de material por mililitro de dispersão. Foram feitas diluições para que as concentrações das dispersões fossem entre 2,0 e 10,0 mg/mL, em massa de nanopartículas por volume de dispersão. Para os sistemas de auto-organização empregando apenas um tipo de partículas, além da concentração da dispersão, foram avaliados os efeitos do solvente da dispersão do coloide de nanopartículas, do volume de dispersão espalhado sobre a subfase e da homogeneidade de tamanho das partículas sobre o arranjo formado.

Para a formação de membranas de superredes binárias foram preparadas dispersões de nanopartículas, em octano, contendo: (i) MnFe_2O_4 de 6,7 nm e CoFe_2O_4

de 8,2 nm; (ii) CoFe_2O_4 de 9,6 nm e CdSe de 3,6 nm; ou (iii) Fe_3O_4 de 10,7 nm e CdSe de 3,6 nm; sendo que as partículas de CdSe foram obtidas do Grupo de Materiais Coloidais.⁸⁶ Nessas amostras foi estudado o efeito da proporção estequiométrica sobre as espécies sobre o ordenamento das partículas e a taxa de evaporação do solvente sobre o crescimento da membrana bidimensional. Para estimar as proporções estequiométricas em número de partículas, foi utilizada a quantificação dos metais nas amostras dos óxidos por espectrometria de absorção atômica, enquanto que a concentração de CdSe foi determinada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.^{87, 88}

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas primeiramente por difratometria de raios X para que se obtivesse informações quanto à obtenção das estruturas cristalinas e à presença uma ou mais fases cristalinas em cada amostra. O preparo se deu pelo gotejamento de uma dispersão de nanopartículas em hexano sobre a superfície de um substrato de vidro até que quantidade suficiente da amostra estivesse depositada sobre este. O solvente foi evaporado com o auxílio de um fluxo suave de N_2 . Após esta etapa, as amostras foram colocadas em dessecador sob vácuo para garantir a completa evaporação do solvente. As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando a emissão da linha α do Cu , $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$, em um difratômetro D8 Advance da Bruker. Utilizou-se um passo de $0,02^\circ$ em 2θ , varrendo-se de 10° à 70° , e um tempo de coleta de 0,4 s por ponto. Nos casos em que o tempo de coleta foi insuficiente para se obter uma boa relação sinal ruído, aumentou-se o tempo de cada passo de 0,4 s para 1,0 s por ponto.

Realizou-se a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão para se obter informações quanto ao tamanho, à forma e à distribuição de tamanho das nanopartículas. As dispersões de nanopartículas foram diluídas e depositou-se uma gota da dispersão sobre uma grade de cobre previamente recoberta com formvar e carbono. Após a evaporação do solvente as amostras foram colocadas em dessecador sob vácuo por ao menos 12 horas. Utilizaram-se para as análises os microscópios eletrônicos de transmissão modelos Philips CM-120, do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE - DEMa/UFSCar, operando a 120 kV, ou Jeol modelo JEM-2100, do IQSC, operando a 200 kV. Além das informações mencionadas sobre

os materiais sintetizados, a partir das análises por microscopia também é possível, nos casos em que ocorre mais de uma fase cristalina, observar se as fases estão segregadas em partículas distintas ou se estão presentes em cada nanopartícula. A técnica foi, ainda, utilizada para avaliar o grau de ordenamento obtido na formação das membranas de superredes.

Utilizando-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica, foi realizada a contagem de partículas utilizando o software livre ImageJ, versão 1.51j8. O tamanho médio foi determinado pela contagem de ao menos 300 partículas e a polidispersividade calculada como a razão entre o desvio padrão da amostra e o tamanho médio. Além disso, o software ImageJ foi utilizado para realizar a transformada rápida de Fourier – FFT (do inglês “*Fast Fourier Transformer*”), a qual é utilizada para avaliar que tipo de ordenamento foi obtido para cada sistema de auto-organização.

Para determinar as características de superfície das nanopartículas foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises por FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR-PRESTIGE 21 (IQSC-USP) utilizando-se pastilha de brometo de potássio (KBr) contendo a amostra a ser analisada previamente seca sob vácuo. Os espectros foram coletados no intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e 16 varreduras obtendo-se uma média estatística dos sinais. Em todos os espectros foi realizado tratamento utilizando o software IR-Solution para a atenuação dos efeitos de atmosfera, bandas referentes ao CO_2 e à água.

A quantificação dos metais por espectroscopia de absorção atômica foi realizada para se estimar a concentração de partículas por massa de amostra. Aproximadamente 40 miligramas de amostra, previamente seca sob vácuo por 12 horas e a temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram digeridos em solução de ácido nítrico 65% e clorídrico 37% com proporção 1:3, por 24 horas. A solução resultante foi diluída em água deionizada e ajustada para ter concentração de 2% (v/v) de ácido nítrico. Utilizando-se soluções padrão para absorção atômica de cada um dos metais a serem analisados, ferro, cobalto ou manganês, foram preparadas soluções em ácido nítrico 2% com concentração de metal de $1,0\text{ mg/L}$, $10,0\text{ mg/L}$ e $20,0\text{ mg/L}$, para a construção da curva analítica. Os padrões e as amostras foram analisados utilizando-se espectrômetro de absorção atômica da Perkin Elmer, modelo PINAACLE 900T.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

5.1.1 Síntese Fe_3O_4

As sínteses de magnetita foram realizadas a partir da decomposição térmica o acetilacetonato de Fe(III) , na presença de ácido oleico e oleilamina, em um solvente orgânico de alto ponto de ebulição, como o dibenziléter. Para que ocorra a redução do Fe(III) para Fe(II) , foi avaliado o efeito da adição de um diol de cadeia longa no meio reacional. O 1,2-hexadecanodiol é o diol mais amplamente empregado neste tipo de síntese, mas, em virtude de seu alto custo, sua substituição faz-se necessária. Realizou-se então a síntese na ausência de qualquer diol, na presença de 1,2-dodecanodiol; de 1,4-tetradecanodiol; ou de 1,2-hexadecanodiol, para avaliar a influência desta molécula sobre a estrutura das nanopartículas. Em todas as amostras a fase observada foi a da magnetita, Figura 6, indicando a formação da estrutura cristalina desejada.

Notou-se que a amostra sintetizada na presença de 1,2-hexadecanodiol apresentou um alargamento do difratograma. A presença de picos mais alargados pode estar relacionada a dois fatores, diminuição da cristalinidade do material e a formação de nanopartículas com menor tamanho. A análise por microscopia eletrônica permitiu observar a formação de nanopartículas com características bem diferentes quanto a tamanho e forma do material, Figura 7. Muito embora os dióis sejam utilizados apenas como agentes redutores, sua decomposição durante a reação pode promover mudanças no controle sobre os processos de nucleação e crescimento.

Figura 6 - Difratomogramas das amostras de nanopartículas de magnetita sintetizadas: a) na ausência de diol; na presença de b) 1,2-dodecanodiol; c) 1,2-tetradecanodiol; e d) 1,2-hexadecanodiol. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629

Tanto na ausência de qualquer diol, Figura 7a e 7b, quanto na presença do 1,2-dodecanodiol, Figura 7c e 7d, notou-se o crescimento de nanopartículas facetadas, mas com controle pobre sobre a forma. Ao comparar com as sintetizadas na presença de 1,2-tetradecanodiol, Figura 7e e 7f, e de 1,2-hexadecanodiol, Figura 7g e 7h, o que se observa é um aumento do caráter esférico das nanopartículas quando se aumento o número de carbonos na cadeia do diol de 12 para 14, e finalmente, 16.

Figura 7 - Imagens representativas das amostras de magnetita sintetizadas: a) e b) na ausência de diol; e na presença de c) e d) 1,2-dodecanodiol; e) e f) 1,2-tetradecanodiol; g) e h) 1,2-hexadecanodiol.

No caso do diol com 14 carbonos, o que se observa é uma mistura de formas, que vão desde nanopartículas esferoidais até a formação de cubos e outras estruturas facetadas. Enquanto que apenas a amostra utilizando 1,2-hexadecanodiol levou à formação de nanopartículas esferoidais, com tamanho ao redor de 6 nm, mas com polidispersividade próxima a 20%. As diferentes morfologias de nanopartículas obtidas indicam que a presença do diol e o tamanho de sua cadeia não apresentaram

uma correlação direta com controle da morfologia do material, não sendo possível afirmar, de fato, como é sua atuação nesta etapa.

Optou-se, então, por modificar alguns parâmetros da síntese para formar nanopartículas que apresentassem maior uniformidade quanto ao tamanho, à forma e à distribuição de tamanho. A alternativa adotada foi baseada em trabalhos em desenvolvimento no Grupo de Materiais Coloidais.^{85, 89} Substitui-se o dibenzileter por 1-octadeceno como solvente, isto para que a síntese fosse realizada em temperatura de refluxo mais elevada. Este aumento na temperatura tem como objetivo promover uma nucleação mais homogênea e levar a uma melhor separação dos processos de nucleação e crescimento. Além disso, não foi utilizado nenhum diol e apenas empregou-se o ácido oleico como agente de superfície.

Assim como nas sínteses anteriores, foi observada a formação da estrutura cristalina da magnetita, Figura 8. O halo centrado em 20° em 2θ , observado no difratograma, é proveniente do substrato de vidro utilizado como porta amostra na análise. O alargamento presente no difratograma pode estar relacionado a dois fatores, à baixa cristalinidade do material e ao pequeno tamanho das partículas na amostra utilizada para a análise.

Figura 8 - Difratograma da amostra de magnetita sintetizada utilizando mistura de 1-octadeceno e ácido oleico. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629.

Ao observar as imagens de microscopia, Figura 9, notou-se a formação de nanopartículas com rígido controle sobre a morfologia e com grande uniformidade. O tamanho médio das nanopartículas foi de 10,7 nm e o sistema apresentou uma

polidispersividade de 7%. A presença de partículas com contraste escuro maior nas imagens é decorrente do alinhamento do feixe de elétrons com o eixo de zona de algum conjunto de planos destas, isto faz com que espalhem os elétrons mais intensamente que as nanopartículas que não tenham eixo de zona alinhado paralelamente ao feixe incidente. Isto também indica que as nanopartículas apresentam alta cristalinidade, atribuindo o alargamento do difratograma ao efeito de tamanho das partículas.

Figura 9 - Imagens representativas das nanopartículas de magnetita sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno.

A homogeneidade obtida em forma, tamanho e distribuição de tamanho faz com que esta síntese seja a mais adequada para ser utilizada na obtenção de material para a formação de superredes de nanopartículas.

5.1.2 Síntese de MnFe_2O_4

As sínteses de nanopartículas de ferrita de manganês foram realizadas empregando-se dibenzileter e foram na presença de 1,2-dodecanodiol. Avaliou-se o efeito do patamar intermediário e o momento da adição do precursor de manganês. Na primeira síntese foi mantido um patamar a 200 °C antes que se elevasse a temperatura até o refluxo, enquanto que na segunda este patamar foi excluído. Na terceira rota, optou-se por adicionar o precursor de manganês apenas quando o sistema, já contendo o precursor de ferro e os demais reagentes, alcançasse a temperatura de refluxo. Pode-se observar que o material apresentou a estrutura

cristalina da magnetita, Figura 10, apresentando pico alargados. A proximidade do raio iônico do Mn(II) ao do Fe(II), juntamente com o alargamento dos picos em virtude do tamanho de partícula, faz com que não seja perceptível, no padrão de difração da amostra, visualizar deslocamentos em relação as posições dos picos em 2θ comparados aos da magnetita.

Figura 10 - Difratomogramas das amostras de nanopartículas de ferritas de manganês sintetizadas empregando-se: a) dois patamares de temperatura; b) um patamar; e c) hot-injection. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629.

Ao avaliar as características morfológicas dos materiais sintetizados, notou-se que a amostra obtida utilizando dois patamares de temperatura teve uma distribuição de partículas ao redor de 4 nm, mas apresentou também partículas que se aproximavam até do 10 nm, Figura 11a, enquanto que nas outras sínteses não se observou a presença de nanopartículas que sugerissem uma segunda distribuição de tamanho.

A presença de mais do que uma distribuição de tamanho de partículas para a síntese com patamar a 200 °C está associada a presença de duas etapas de nucleação durante a reação. O precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$ possui temperatura de decomposição ao redor 260 °C,⁸⁵ enquanto que o precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ decompõe-se na faixa entre 180 e 200 °C. Esta diferença entre as temperaturas é suficientemente

grande para que ocorra uma segunda etapa de nucleação enquanto parte dos núcleos já estão na fase de crescimento. Ao adotar eliminar o patamar intermediário, este efeito foi minimizado de tal modo que apenas uma distribuição de tamanho foi observada, Figuras 11c e 11d. Entretanto, o controle sobre a forma ainda não se mostrava tão eficiente, de tal modo que é evidente a larga distribuição de tamanho da amostra.

Figura 11 - Imagens representativas das amostras de nanopartículas de ferrita de manganês obtidas: a) e b) com patamar de temperatura intermediário em 200 °C; c) e d) sem a presença de patamar intermediário; e) e f) via hot-injection.

Ainda era necessário contornar o problema da diferença entre as temperaturas de decomposição dos precursores. Como alternativa, dissolveu-se o precursor de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em dibenzileter à 90 °C. O sistema foi montado como nas demais sínteses, mas apenas com o precursor $\text{Mn}(\text{acac})_2$ no meio. Ao alcançar a temperatura de

refluxo, injetou-se a solução de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ no sistema, o que promoveu uma nucleação de forma rápida e homogênea. Este processo ocasionou um estreitamento da distribuição de tamanho das nanopartículas, Figuras 11e e 11f, apresentando diâmetro médio de 4,0 nm e polidispersividade ao redor de 15%.

Figura 12 - Difratoograma da amostra de ferrita de manganês sintetizada utilizando mistura de ácido oleico e 1-octadeceno. Na parte inferior o padrão de difração para a magnetita, JCPDS: 19-629.

Como as nanopartículas de magnetita sintetizadas em 1-octadeceno apresentaram rígido controle sobre a morfologia, optou-se por também realizar a síntese da ferrita de manganês em condições similares. Observou-se que ocorreu a formação da mesma fase cristalina que nas anteriores, Figura 12, mas com a presença de uma alteração no perfil do difratograma no que se refere às intensidades relativas dos picos. Não foi encontrada estrutura que apresentasse conjunto de picos que justificasse este aumento das intensidades das difrações em $43,4^\circ$ e $63,9^\circ$ em 2θ . Este efeito poderia estar associado ao crescimento preferencial da amostra ou a orientação durante o preparo para a análise.

Figura 13 - Imagens representativas das nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno.

As imagens de microscopia mostraram nanopartículas esferoidais, Figura 13, indicando que a diferença nas intensidades pode estar associada ao preparo da amostra. A síntese promoveu a formação de nanopartículas com tamanho médio de 6,7 nm e com distribuição de tamanho de 7%, demonstrando que o emprego de temperaturas mais elevadas e na presença apenas de ácido oleico pode-se obter óxidos magnéticos com rígido controle morfológico. Tanto para o caso do óxido de ferro quanto para a ferrita de manganês, o grupo carboxílico tem maior afinidade pela superfície que o grupo amino, permitindo inferir a que o emprego de oleilamina, nos sistemas estudados, tem levado a um controle menos efetivo na etapa de crescimento das partículas.

5.1.3 Síntese de CoFe_2O_4

As temperaturas de decomposição para os precursores $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Co}(\text{acac})_2$ encontram-se na mesma faixa, ao redor de 200 °C. Dessa forma, optou-se por utilizar a síntese com dois patamares de temperatura para a obtenção da ferrita de cobalto. A estrutura cristalina obtida coincide com a da magnetita, Figura 14, apresentando um difratograma com picos bem definidos, o que permite inferir a presença de material altamente cristalino e com tamanho de partícula grande, quando comparado aos outros materiais sintetizados.

Figura 14 - Difratoograma da amostra de ferrita de cobalto (superior) e padrão JCPDS: 19-629 (inferior)

As imagens por microscopia eletrônica permitiram observar a presença de partículas ao redor de 40 nm com estrutura facetada, Figura 15, como cubos e octaedros. Nesta faixa de tamanho, as ferritas já se encontram acima do diâmetro superparamagnético, fazendo com que a exposição à campo magnético externo promova a formação de dipolos permanentes nas partículas. Em virtude disto, estas nanopartículas apresentam um fator complicador adicional para a formação de estruturas auto-organizadas.

Figura 15 - Imagens representativas da amostra de ferrita de cobalto.

Utilizou-se, então, a síntese em 1-octadeceno para a obtenção da ferrita de cobalto. Muito embora o método tenha se mostrado eficiente para a ferrita de manganês e para a magnetita, a estrutura cristalina apresentou uma mistura de fases,

entre a típica de ferritas e as wustitas de FeO e CoO, Figura 16. Pela proximidade entre as difrações para as duas estruturas tipo wustita, não foi possível diferenciar se ocorreu a formação apenas de FeO ou de CoO, ou ainda se ambas fases estão presentes na amostra.

Ainda não é possível determinar quais razões levaram à formação de mistura de fases na estrutura. Uma hipótese é que o aumento de temperatura em atmosfera inerte, N₂, promove a formação de monóxido de carbono no meio, enquanto que a formação de clusters contendo cobalto podem ter catalisado uma reação de redução de parte do Fe(III) a Fe(II). A presença de uma quantidade apreciável de Fe(II) e Co(II) levaria à formação da estrutura wustita em detrimento da formação da ferrita, haja visto que existira uma proporção não estequiométrica entre os cátions.

Figura 16 - Difratoograma da amostra de óxido misto de cobalto e ferro sintetizada utilizando mistura de ácido oleico e 1-octadeceno. Na parte inferior os padrões de difração para a magnetita, JCPDS 19-629, em azul, para a fase wustita do FeO, JCPDS 73-2144, em verde, e em vermelho para a fase wustita do CoO, JCPDS 74-2391.

A análise por espectroscopia de absorção atômica permitiu avaliar a proporção entre os metais na estrutura da amostra sintetizada, que foi de 3:4 entre cobalto e ferro. Esta proporção indica que ocorreu uma incorporação maior do cobalto na fase sólida do que era o esperado, de 1:2 para a ferrita de cobalto. Esta proporção mais rica em cobalto permite inferir que a fase wustita formada é correspondente ao CoO e esta formou uma mistura com a sua ferrita, CoFe₂O₄.

Mesmo apresentando mistura de fases, não se pode afirmar que as fases estejam segregadas em partículas distintas ou misturadas de forma uniforme pelas

partículas. A uniformidade quanto à forma, tamanho e estreita distribuição de tamanho observadas por microscopia, Figura 17, sugere que a presença das fases ocorreu de forma uniforme pela maioria das nanopartículas. Caso ocorresse a presença de mais de uma distribuição de tamanhos, seria um indício da segregação de fases pela nucleação de dois materiais distintos. As nanopartículas de óxido misto de ferro e cobalto apresentaram um tamanho médio de 8,2 nm e uma polidispersividade próxima a 6%.

Figura 17 - Imagens representativas das nanopartículas do óxido misto de ferro e cobalto sintetizadas em mistura de ácido oleico e 1-octadeceno.

A síntese deste material foi reproduzida, mantendo-se sempre as mesmas características: formação de uma mistura de fases entre ferritas e wustitas, além de estreita distribuição de tamanho e polidispersividade próxima a 7%. Contudo, o tamanho médio oscilou para cada amostra, de 8,2 nm, imagens de microscopia eletrônica da Figura 17, até 9,6 nm.

5.2 FORMAÇÃO DE MEMBRANAS DE SUPERREDES

5.2.1 Efeito da subfase e do volume de dispersão

Na abordagem de auto-organização em interfaces líquido-ar é primordial que a dispersão de nanopartículas seja imiscível com o solvente utilizado como subfase e que não promova nenhuma reação, seja com o dispersante ou com as nanopartículas.

Os primeiros experimentos para a formação de superredes de nanopartículas foram realizados a partir de dispersões de MnFe_2O_4 com tamanho médio ao redor de 4 nm em hexano e como subfase foi utilizada água deionizada. Não se esperava que a subfase interferiria na formação da membrana de superrede, haja visto que as nanopartículas de MnFe_2O_4 , protegidas pelo ácido oleico em sua superfície, ficariam apenas sobre a superfície do líquido, sem que reação química alguma ocorresse. Entretanto, observou-se que a evaporação do hexano foi muito rápida e que as nanopartículas não formavam um filme homogêneo sobre a superfície da água, mas tendiam a agregar em uma pequena região e sobre as paredes da cuba de PTFE, Figura 18. As concentrações de nanopartículas foram variadas entre 2 e 10 $\mu\text{g/mL}$ e empregaram-se volumes de dispersão entre 10 e 50 μL . Durante a evaporação do hexano, em todos, os casos o que se observou foi a agregação das nanopartículas em pequenas regiões em detrimento da formação de um filme homogêneo sobre a superfície da água. Apenas quando se utilizou concentrações elevadas, acima de 15 $\mu\text{g/mL}$, e volumes ao redor de 100 μL que ocorreu a formação de filmes sobre parte apreciável da superfície do líquido.

Figura 18 - Fotografia do sistema utilizado para a formação de membranas de superredes, utilizando-se como subfase: a) e b) água; ou c) e d) acetonitrila.

Foi considerada como possível responsável pela aglomeração das nanopartículas a elevada tensão de superfície da água, que é de aproximadamente 72 mJ/m^2 em condições ambientes. A baixa afinidade da cadeia de hidrocarboneto do

ácido oleico, e do próprio hexano utilizado como dispersante, com a subfase fazia com que a dispersão minimizasse sua área de contato com a superfície da água, ocasionando a formação dos agregados. Como no início da evaporação a distância média interpartículas ainda é grande, o efeito da tensão de superfície pode sobrepujar as interações partícula-partícula, de natureza atrativa, e impedir que ocorra a formação de uma membrana homogênea.⁹⁰ Assim, optou-se por substituir a subfase por outros solventes que também fossem imiscíveis com a dispersão, mas que apresentassem tensão de superfície consideravelmente menor, como o dietilenoglicol ou a acetonitrila, os quais apresentam energias de superfície de 45 e 29 mJ/m², respectivamente, na temperatura de 20 °C.⁹¹

Ao utilizar dispersões de MnFe₂O₄ com tamanho médio de 4 nm e empregar acetonitrila como subfase, ou mesmo o dietilenoglicol, não mais observou-se a aglomeração das nanopartículas durante o processo de evaporação, o que ocorreu foi a formação de um filme ocupando toda a superfície da subfase. No caso da formação da membrana de superrede sobre o dietilenoglicol, foi observada uma concentração maior de nanopartículas nas bordas da cubeta de PTFE quando comparado com a tensão de superfície que o dietilenoglicol apresenta em relação à acetonitrila, apenas sendo menos acentuado que o observado quando se empregou água como subfase.

A concentração de nanopartículas e o volume da dispersão são dois fatores que tem influência sobre a formação da membrana de superrede. Concentrações muito baixas, da ordem de microgramas de material por mililitro de dispersão, podem ser considerada como muito diluídas, requerendo volumes apreciáveis de dispersão para que seja formado uma membrana sobre toda a superfície da subfase. Em contrapartida, dispersões que tenham concentrações de nanopartículas elevadas, por exemplo acima de 10 mg/mL, apresentam pequena quantidade de solvente em relação à quantidade de nanopartículas, isto pode fazer com que o ganho entrópico pelo aumento de graus de liberdade das moléculas de solvente não seja compensado pela diminuição de entropia configuracional das nanopartículas em estruturas ordenadas, quando comparadas com estas em dispersão. Ademais, a alta concentração induz a um número maior de choques interpartículas, o que pode acarretar na perda de estabilidade da dispersão pela formação de flocos e agregados. A possível menor estabilidade em dispersões concentradas faz com que seu uso seja inadequado, porque não se saberia se a presença de agregados é decorrente da

dispersão inicial ou se estes foram formados durante o processo de auto-organização interfacial. Dessa forma, foram utilizadas dispersões com concentrações de nanopartículas entre 2 e 10 mg/mL para a formação das membranas de superredes.

Quanto ao volume de dispersão empregados, foram utilizados volumes de 10, 15, 20, 30 ou 50 μL , depositados sobre a mesma área de superfície da subfase, como já mencionado na parte experimental, uma região com dimensões 1,5 por 1,5 cm. Seja sobre a acetonitrila ou sobre o dietilenoglicol, quando utilizados volumes inferiores à 20 μL , para todas as concentrações utilizadas (2, 4, 6 e 8 mg/mL de nanopartículas), o que se observava era que o filme em formação apresentava rachaduras mesmo antes que a evaporação do solvente se concluísse. Evidentemente, este efeito foi mais pronunciado nos filmes formados com menores concentrações de nanopartículas, indicando que era necessária uma quantidade maior de material sobre a superfície da subfase. Entretanto, ao comparar a formação de dois filmes sobre acetonitrila, o primeiro utilizando 10 μL de uma dispersão com 8 mg/mL de nanopartículas e outro formado utilizando 20 μL de uma dispersão com 4 mg/mL, o que se teria era a mesma concentração de nanopartículas por unidade de área, mas no segundo caso não foi observada a formação de grandes rachaduras no filme durante a evaporação do solvente. Da mesma forma, quando empregados volumes de 30 ou 50 μL de dispersão, não mais foram observadas rachaduras macroscópicas durante o processo de auto-organização, para o intervalo de concentração estudado. As mesmas observações ocorreram para as membranas de superredes formadas sobre dietilenoglicol.

Após determinar as melhores condições para a formação de filmes de nanopartículas que apresentassem, ao menos, homogeneidade do ponto de vista macroscópico, pela observação visual do processo de formação das membranas de superredes, é que foi prosseguida com a caracterização do ordenamento do material em escalas micro e nanométrica.

5.2.2 Efeitos de tamanho e de distribuição de tamanho

A partir das nanopartículas de MnFe_2O_4 com tamanho médio ao redor de 4 nm, obtidas pela síntese via *hot-injection*, foram preparadas dispersões, tendo como solvente o hexano, com concentrações de partículas de aproximadamente 4, 6, e 8 mg/mL. Utilizando cada dispersão, foram preparadas membranas de superredes

empregando-se volumes de 20, 30 ou 50 mL, sobre a superfície de acetonitrila ou dietilenoglicol. Dessa forma, teve-se um conjunto de 9 amostras diferentes para cada subfase, totalizando 18 amostras. Em todos os casos o tempo para que o solvente evaporasse foi muito próximo, sempre entre 1 e 2 min. Comparando-se as amostras obtidas a partir de uma mesma concentração, mas a partir de volumes diferentes, o que se notou foi uma diminuição da transparência do filme com o aumento do volume. Isto já era esperado, haja visto que o aumento do volume acarreta em um aumento do número médio de partículas por unidade de área e, conseqüentemente, aumenta a espessura da membrana formada. Analogamente, comparando-se amostras a partir de um mesmo volume de dispersão, mas variando-se a concentração de nanopartículas em cada dispersão, o que se observou foi a diminuição da transparência do filme como consequência do aumento do número médio de partículas por unidade de área.

As membranas foram cuidadosamente transferidas, com o auxílio de uma pinça, para uma grade de cobre, previamente recoberta com fomvar e carbono, para que fossem realizadas as análises por microscopia eletrônica de transmissão. Muito embora fosse esperado observar empacotamentos densos de nanopartículas, característico de processos de auto-organização dirigidos por efeitos majoritariamente entrópicos, desejava-se avaliar os efeitos da subfase, da concentração de nanopartículas e do volume de dispersão sobre o ordenamento das nanopartículas em membranas de superredes, tanto em relação a homogeneidade dos arranjos periódicos quanto em dimensão desses arranjos. Entretanto, em nenhuma das amostras foi observado um ordenamento das nanopartículas que demonstrasse periodicidade estrutural, apresentando apenas a formação de uma membrana sem estrutura interna definida, similar à grandes agregados de partículas, Figura 19.

Figura 19 - Imagens representativas de membranas de superredes formadas por nanopartículas de MnFe_2O_4 com aproximadamente 4,0 nm e empregando-se como subfase acetonitrila. a) Região onde

e possível notar uma monocamada e uma segunda camada de nanopartículas. b) Região onde ocorreu quebra da membrana e é possível observar a presença de uma monocamada de nanopartículas

Utilizando-se as mesmas condições experimentais que o realizado para as nanopartículas de MnFe_2O_4 , foram formados filmes empregando-se nanopartículas de magnetita com tamanho médio ao redor de 6,0 nm. Uma vez mais não foi observado ordenamento estrutural nas membranas de superredes obtidas, as quais apresentaram características similares a de grandes agregados, Figura 20.

Em regiões onde foram observadas apenas monocamadas de nanopartículas, pode-se perceber que existe um alinhamento inicial das partículas entre si, porém este ocorre apenas em pequenas distâncias. Tomando uma nanopartícula como origem, os primeiros, os segundos e os terceiros vizinhos mais próximos estão parcialmente empacotados em arranjos hexagonais, que são distorcidos ao longo dos vizinhos posteriores, Figura 19. Quando mais de uma camada estão sobrepostas, estes defeitos se tornam ainda mais pronunciados, caracterizando o sistema como um agregado desordenado de partículas. Este defeito de empacotamento é resultado da distribuição de tamanho dos sistemas de partículas utilizados. Muito embora exista uniformidade quanto a forma, a distribuição de tamanho se mostrou como fator limitante para o emprego destes materiais para a formação de estruturas que apresentem correlação de posição em longas distâncias, haja vista que os materiais supracitados tinham polidispersividade entre 15 e 20%.

Figura 20 - a) e b) Imagens representativas de membranas de superredes formadas por nanopartículas de magnetita de aproximadamente 6,0 nm e empregando-se dietilenoglicol como subfase.

Foi necessário, então, utilizar amostras que apresentassem uniformidade quanto à tamanho, forma e distribuição de tamanho. Assim, foram utilizadas as amostras de magnetita e de ferrita de manganês sintetizadas empregando-se apenas octadeceno e ácido oleico, e de óxido misto de ferro e cobalto, que apresentou mistura das fases espinelio e wustita. Inicialmente, optou-se por realizar os estudos da formação de membranas de superredes com as nanopartículas de ferrita de manganês com tamanho médio de 6,7 nm e polidispersividade próxima a 7 %, Figura 21.

Optou-se inicialmente, utilizar apenas dietilenoglicol como subfase, uma vez que os resultados para as amostras auto-organizadas sobre dietilenoglicol ou acetonitrila apresentavam grande similaridade. Além disso, o volume de dispersão utilizado foi fixado em 20 μ L para que se obtivesse filmes com menor espessura. Isto foi feito porque nas análises por microscopia eletrônica de transmissão, o contraste entre nanopartículas do mesmo material é baixo, assim, quando muitas partículas estão sobrepostas a projeção bidimensional obtida impossibilita a visualização do posicionamento das nanopartículas em cada camada.

Figura 21 - Imagens representativas de membranas de superredes de MnFe_2O_4 com tamanho médio de 6,7 nm. Dispersão com concentração de aproximadamente 6 mg/mL

Notou-se a presença de certo ordenamento das nanopartículas em relação a seus vizinhos mais próximos, mas isto não se estendendo aos vizinhos mais distantes. Ademais, diferentemente do esperado para sistemas dirigidos por fenômenos entrópicos, não foi observado o empacotamento em estruturas compactas, como o hexagonal em arranjos bidimensionais e as estruturas cúbicas de face centrada ou hexagonal compacta para arranjos tridimensionais. As estruturas com alto fator de ocupação são esperadas quando se considera o sistema de partículas como esferas rígidas não interagentes, assim a força motriz para o processo de auto-organização mediado por evaporação é puramente associada ao aumento da entropia. Muito embora esta seja uma boa aproximação em grande parte dos casos em que não existam interações eletrostáticas, a formação de estruturas com menor fator de empacotamento indica que a presença de ácido oleico adsorvido sobre as nanopartículas ocasionou a formação de uma estrutura com menor empacotamento.

Em condições similares as feitas para as nanopartículas de MnFe_2O_4 foram auto-organizadas as nanopartículas de óxido misto de cobalto e ferro com tamanho médio de 8,2 nm e polidispersividade de 6%, Figura 22. Em algumas regiões foi possível observar a presença de estruturas com alto fator de ocupação, demonstrando que ocorreu um processo de auto-organização dirigido por fatores entrópicos. Contudo, em algumas regiões notou-se a presença de ordenamento em estruturas menos compactas, indicando que a contribuição energética da repulsão entre as cadeias carbônicas do ácido oleico não pode ser negligenciada, Figura 22b.

Figura 22 - Imagens representativas de membranas de superredes de óxido misto de cobalto e ferro com tamanho médio de 8,2 nm. Dispersão com concentração de aproximadamente 4 mg/mL.

Analogamente às amostras anteriores, foram formadas membranas de superredes a partir de nanopartículas de magnetita com diâmetro de 12 nm e polidispersividade de 7 %, representado na Figura 23. Diferentemente dos materiais anteriores, não foram observadas regiões em que ocorresse a formação de estruturas com menor fator de empacotamento, as membranas de superrede apresentaram uniformidade quanto ao arranjo dos vizinhos mais próximos. Em regiões que foram encontradas monocamadas de nanopartículas, nota-se facilmente que as nanopartículas estavam auto-organizadas formando arranjos hexagonais, Figura 23b. Adicionalmente, as camadas posteriores ocupavam posições intersticiais, não sendo possível diferenciar entre empacotamentos A-B-C, que originam estruturas cúbicas de face centrada, dos empacotamentos A-B-A, que promovem o crescimento de estruturas hexagonais compactas. Na Figura 23b, o triângulo em amarelo e o hexágono na parte inferior indicam a presença de uma segunda camada de nanopartículas ocupando posições intersticiais da primeira.

Figura 23 - a) Imagem representativa de membrana de superrede de nanopartículas de magnetita com tamanho médio de 12 nm a partir de 20 μ L de dispersão. b) Região no quadro em vermelho com dimensões laterais 200 nm por 200 nm na qual se observa o empacotamento das nanopartículas em estruturas hexagonais e a formação de arranjos A-B-A ou A-B-C, triângulo e hexágono na parte inferior da imagem.

Pode-se admitir que nos três sistemas de nanopartículas a composição química e a estrutura interna não tiveram papel preponderante sobre o processo de auto-organização, assim as diferenças observadas podem ser atribuídas apenas a efeitos do tamanho dos materiais. Esta consideração é possível em virtude de um aspecto importante, nesta faixa de tamanho nenhum dos materiais deve apresentar comportamento magnético na ausência de um campo externo, o que implica em desconsiderar contribuições referentes a interações entre dipolos magnéticos. Dessa forma, as amostras de membranas de superredes podem ser comparadas tomando como parâmetro apenas as dimensões de seus materiais constituintes.

Mesmo que todas as amostras tenham ácido oleico adsorvido sobre suas superfícies, a presença de estruturas com menor fator de empacotamento foi observada na membrana constituída por nanopartículas com tamanho médio igual a 6,7 nm e na amostra com nanopartículas de 8,2 nm, mas nesta em escala muito menor. Muito embora a faixa de tamanho estudada seja pequena, entre 6 e 12 nm, ao comparar a razão área superficial por volume das nanopartículas de 6,7 e de 12 nm, a diferença é muito acentuada. Assim, a concentração de ácido oleico em relação a massa de amostra é significativamente maior para as amostras de nanopartículas menores. A diferença na quantidade de ácido oleico, nos dois extremos de tamanho estudados, foi significativa ao ponto de se observar apenas as estruturas com alto

fator de ocupação nas membranas de superredes com nanopartículas de 12 nm, o que também contribuiu para que nestas amostras a membrana apresentasse maior uniformidade quanto ao ordenamento das nanopartículas.

5.2.3 Efeito da taxa de evaporação do solvente

Com o intuito de se obter membranas de superredes com maior correlação de posição entre as partículas, optou-se por avaliar o efeito da taxa de evaporação do solvente sobre a membrana formada. Isto foi realizado ao substituir o hexano por misturas hexano/octano nas proporções (v/v) 3:1; 1:1; 1:3 ou apenas octano como solvente nas dispersões. Em virtude da miscibilidade entre acetonitrila e octano, apenas foi utilizado como subfase o dietilenoglicol. Para efeitos de comparação, foi utilizado em todos os experimentos 20 μ L de dispersão e fixada a concentração das dispersões em 4 mg/mL.

A evaporação do solvente da dispersão foi mais lenta ao aumentar a fração volumétrica de octano nas dispersões, passando de 1 a 2 min em hexano, para tempos de evaporação acima de 15 min quando utilizou-se apenas o octano como solvente. Este aumento no tempo já era esperado em virtude da menor volatilidade deste em relação ao hexano. De forma geral, a formação do filme de nanopartículas se deu de forma mais homogênea com a adição de octano, apresentando uma aparente maior uniformidade quanto a espessura do filme de nanopartículas.

Utilizando-se apenas hexano ou proporções hexano/octano 3:1 e 1:1, era perceptível que durante a evaporação parte das nanopartículas se concentrava em algumas regiões, muito embora isto não promovesse mudanças significativas no arranjo da superrede. Quanto ao ordenamento das nanopartículas, no caso da magnetita de 10,7 nm, Figura 24, foi possível observar que o contraste, na microscopia eletrônica de transmissão, era mais homogêneo ao longo da membrana de nanopartículas quando utilizado apenas octano. Como as condições de formação das membranas eram as mesmas, exceto pelo solvente da dispersão, esta diferença de contraste, apresentando regiões muito escuras, indica um aumento na espessura da membrana pelo acúmulo de nanopartículas naquela região.

Figura 24 - Imagens representativas de membranas de superredes de magnetita, tamanho médio de 10,7 nm, auto-organizadas utilizando como solvente a) hexano e b) octano.

Da mesma forma que para as nanopartículas de 10,7 nm, foram realizados os experimentos para as nanopartículas de óxido misto de cobalto e ferro, com 8,2 nm de diâmetro. Analogamente, o emprego de octano levou a um aumento no tempo de evaporação dispersão e à formação de um filme mais homogêneo durante o processo. Nas proporções hexano/octano (v/v) de 1:1 e 1:3, e para o octano puro, em nenhum dos filmes foi observada a formação de estruturas com menor fator de empacotamento, como tinha ocorrido para as dispersões em hexano puro.

Figura 25 - Imagens representativas de membranas de superredes de nanopartículas de óxido misto de ferro e cobalto, tamanho médio de 8,2 nm, auto-organizadas utilizando como solvente a) hexano e b) octano.

A taxa de evaporação mais lenta possibilitou que as nanopartículas se organizassem de forma mais compacta na estrutura da membrana, promovendo sensível melhora na homogeneidade do arranjo de partículas, Figura 25. A correlação de posição com os vizinhos mais próximos passou a ser mais evidente, ainda que mesmo quando se utilizou apenas octano como solvente o resultado não tenha alcançado o mesmo patamar em organização que os obtidos para as nanopartículas de 10,7 nm. As melhores condições observadas, quanto à subfase, à homogeneidade morfológica das nanopartículas e às condições de evaporação do solvente, para a auto-organização de sistemas que apresentassem correlação de posição a longas distâncias, foram tomados como ponto de partida para a formação de membranas de superredes binárias, o que é discutido a seguir.

5.3 AUTO-ORGANIZAÇÃO EM SUPERREDES BINÁRIAS

5.3.1 Caracterização da superfície das nanopartículas e determinação das proporções interpartículas

As interações interpartículas em uma dispersão coloidal formado a partir da mistura de dois conjuntos de nanopartículas é fortemente dependente das características de superfície do material, sofrendo grande influência da natureza, quantidade e uniformidade do material que recobre as partículas.⁹² A análise por FTIR das amostras de óxidos magnéticos MFe_2O_3 ($M = Co, Fe, \text{ ou } Mn$) sintetizados utilizando-se 1-octadeceno e ácido oleico permitiu observar a presença de material orgânico adsorvido sobre a superfície das nanopartículas, Figura 26.

Nos espectros das três amostras foi observada a presença de três bandas centradas em 2851, 2922 e 2955 cm^{-1} , referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações de grupos CH_2 . Em contrapartida, as bandas correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações do grupo carboxílico apresentaram um ligeiro deslocamento de um material para outro, mas em todos os casos nota-se que o grupo carboxílico se encontra desprotonado e coordenado sobre a superfície do material.

A diferença entre as bandas de estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato indica a forma pela qual este se liga aos átomos metálicos na superfície das nanopartículas, sendo que separações inferiores a 100 cm^{-1} são correspondentes

a coordenação bidentada, e aquelas situadas entre 200 e 320 cm^{-1} são referentes a coordenação monodentada.⁹³ Para as três amostras, o que se observou foi uma separação entre as bandas ao redor de 140 cm^{-1} , representadas pelas retas em preto na Figura 26. Isto indica que a coordenação do grupo carboxilato ocorre de forma bidentada em ponte, com cada átomo de oxigênio se ligando a um átomo metálico distinto na superfície.

Figura 26 - Espectro de FTIR obtido para as amostras de Fe_3O_4 (vermelho), CoFe_2O_4 (azul) e MnFe_2O_4 (verde) sintetizadas em 1-octadeceno e ácido oleico. Os diâmetros médios de partículas são, respectivamente, de 10,7 nm, 8,2 nm e 6,7 nm.

A estrutura interna da membrana de superrede binária depende não apenas das propriedades da superfície dos materiais, mas, também, das proporções estequiométricas entre as nanopartículas utilizadas. Para determinar as proporções entre as partículas dos óxidos sintetizados fez-se a determinação quantitativa de cada um dos metais por espectroscopia de absorção atômica. Com a concentração de metal, a proporção em massa entre as espécies no sólido e a densidade do material foi possível estimar o número de partículas, ou número de mols de partículas por unidade de massa da amostra.

A amostra de MnFe_2O_4 apresentou uma proporção, em número de mols, entre Mn e Fe de 3:7, enquanto a esperada pela síntese seria de 1:2. Essa menor proporção entre os metais, por não ter promovido a formação de outras estruturas cristalinas,

indica apenas que ocorreu uma redução de parte do ferro (III) a ferro (II). Como a massa do manganês é ligeiramente menor que a do ferro, empregando a densidade da magnetita (Fe_3O_4) foi possível estimar a concentração por unidade de massa da amostra. De forma análoga foi o realizado para as amostras de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

Muito embora a determinação da quantidade de metal em cada amostra fosse realizada com grande precisão, tanto a deformação da rede cristalina em materiais com dimensões nanométricas, quanto a presença de uma parte amorfa de material na superfície das partículas podem provocar uma alteração na densidade do material, quando comparado ao valor esperado para o sólido estendido. Desse modo, o que se fez foi uma estimativa da concentração de partículas em cada uma das amostras.

A concentração de nanopartículas de CdSe foi calculada a partir da banda de absorção no UV-Vis, utilizando a largura a meia altura da banda para o cálculo do coeficiente de extinção molar (ϵ).^{87, 88} Apesar de se tratar de um método aproximado para a determinação de ϵ e, conseqüentemente, da concentração molar de partículas, os erros na estimativa das concentrações de partículas dos óxidos é superior ao apresentado por esta abordagem. Assim, a determinação da concentração estoque de CdSe, da ordem de 10^{-4} mol/L já é suficiente para estabelecer uma proporção relativa entre as quantidades dos diferentes materiais nas misturas binárias.

5.3.2 Estudo da auto-organização em sistemas de nanopartículas binárias

O primeiro sistema estudado para a auto-organização em superredes de nanopartículas binárias foi a partir de amostras de nanopartículas de MnFe_2O_4 , com tamanho médio de 6,7 nm, e de óxido misto de ferro e cobalto, com 8,2 nm. Considerando-se que a razão entre os raios dos dois materiais utilizados é de 0,82, esperar-se-ia a formação de uma estrutura do tipo CsCl, pelo empacotamento de camadas de partículas de cada material, originando uma estrutura cúbica de corpo centrado, na qual as partículas de maior diâmetro ocupam os vértices e as menores o centro do cubo. Outro arranjo possível seria tipo Cu_3Au , caracterizado por um arranjo tetragonal de face centrada, com as partículas maiores ocupando os vértices da estrutura e as menores ocupando as posições da face. As estruturas citadas levariam ao empacotamento com elevado fator de ocupação, normalmente oriundos de auto-organização dirigida por fatores entrópicos. Contudo, não foi observado um arranjo

que apresentasse correlação de posição a longas distâncias, Figura 27, dentro do intervalo de proporções estudado, que foi de 5:1; 3:1; 1:1; 1:3 ou 1:5.

Figura 27 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de membranas formadas a partir de dispersão com concentração de 4,0 mg/mL e empregando-se nanopartículas com tamanhos médios de 6,7 e 8,2 nm.

Além das proporções mencionadas, variou-se a concentração total de nanopartículas nas dispersões, utilizando-se 4,0; 6,0; 8,0 ou 10 mg/mL, sem que isso levasse a uma alteração observável no ordenamento nas amostras. Dois fatores podem ser apontados como principais responsáveis pela formação de estruturas desordenadas, a presença de grande quantidade de ácido oleico, oriundo principalmente da amostra de MnF_2O_4 , e a proximidade dos tamanhos médios de partículas.

A presença de quantidade apreciável de cadeias alifáticas sobre a superfície dos nanomateriais faz com que ocorra um aumento na distância interpartículas. Na fronteira interpartículas, ocorre a formação de duas regiões, uma região interagente pela intercalação das cadeias de uma partícula e outra, e uma segunda região, imediatamente próxima a superfície, onde não há interações entre as cadeias de nanopartículas distintas.⁹⁴ Ao realizar a evaporação do solvente pode ocorrer uma compressão das cadeias, o que aumenta as interações entre as cadeias alifáticas, mas promove uma diminuição na distância interpartículas do arranjo. Com a maior proximidade entre as partículas na estrutura, o sistema apresenta um estresse interno na estrutura em formação. Esse estresse pode promover a formação de arranjos compactos com ordenamento a curtas distâncias, porém este ordenamento não se

estende ao longo da membrana de superrede, resultando em uma estrutura amorfa, como a observada na Figura 27.

O segundo fator que pode contribuir para a perda da correlação de posição ao longo da estrutura está associado a proximidade dos diâmetros de partículas e suas distribuições de tamanho. Muito embora os sistemas possam ser considerados como monodispersos, pela estreita distribuição de tamanho de cada amostra nanopartículas, a proximidade dos diâmetros médios faz com que ocorra uma sobreposição das distribuições e, conseqüentemente, o comportamento da mistura de nanopartículas se assemelhe a uma amostra polidispersa, caracterizando-se como uma perda de uniformidade do sistema.⁹² Esta característica leva à perda de correlação de posição ao longo do processo de ordenamento e também favorece a obtenção de uma membrana com arranjo amorfo.

A auto-organização de uma dispersão de nanopartículas binárias com comportamento similar a um sistema polidisperso poderia ser contornada pela indução de cargas nas partículas com maior e menor tamanho médio. A presença de cargas induziria a formação de um potencial repulsivo, promovendo um aumento na distância interpartículas, aliviando o estresse interno da estrutura, e possibilitaria a formação de misturas de arranjos cúbicos de corpo centrado e de face centrada.⁹⁵ Contudo, as tentativas de mudança na carga de superfície das partículas, pela remoção do ácido oleico e substituição do ligante de superfície, levaram à perda da estabilidade das dispersões e a formação de agregados de nanopartículas, o que inviabiliza o emprego destes materiais na obtenção de superestruturas ordenadas. Assim, optou-se por estudar o processo de auto-organização em membranas de superredes binárias empregando-se sistemas de nanopartículas que não apresentassem uma sobreposição observável entre as distribuições de tamanho de cada material.

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e CoO.CoFe₂O₄ de 9,6 nm, na proporção de 3:1. Auto-organização realizada a partir de uma dispersão com concentração total de partículas de 2,0 mg/mL.

Foi estudada a auto-organização da amostra de nanopartículas contendo mistura de fases de óxidos de cobalto e ferro (CoO.CoFe₂O₄), com diâmetro médio de 9,6 nm, juntamente com nanopartícula de CdSe de 3,6 nm, estas últimas obtidas do Grupo de Materiais Coloidais.⁸⁶ A concentração total de partículas na dispersão foi variada em cada amostra, bem como as proporções estequiométricas entre as partículas. Ao se realizar a auto-organização do sistema de partículas com concentração total de 2,0 mg/mL e proporção estequiométrica CdSe/ CoO.CoFe₂O₄ de 3:1, foi observada a formação de uma membrana muito fina sobre a subfase e sem que ocorresse o recobrimento completo da superfície. Como esperado para estes

casos, a caracterização por microscopia possibilitou a observação de muitas regiões com grau de recobrimento da superfície inferior a monocamada, Figura 28a e 28b, além de ser observada uma mistura homogênea das partículas pela membrana.

O ordenamento das nanopartículas ocorreu apenas em curtas distâncias, com as de maior diâmetro espalhadas por entre as partículas menores. Nota-se que ocorre uma coordenação entre partículas maiores e menores, dando início à formação de estruturas ordenadas, Figura 28c e 28d. Foi possível observar a presença de regiões, com dimensão lateral ao redor de 100 nm, nas quais ocorreu a nucleação de arranjos com maior correlação de posição. Neste caso, não foi possível observar, a partir das imagens, se ocorre a formação de uma rede de partículas grandes com as menores ocupando as posições intersticiais nessa rede.

A presença de estruturas ordenadas e a ausência de segregação de fase entre as partículas com maior e menor diâmetro sugerem que o sistema de estudo poderia levar a formação de arranjos com maior correlação de posição, sendo necessário para isso o aumento da concentração de partículas e/ou a mudança na proporção estequiométrica da dispersão.

Com o intuito de formar uma membrana de superrede com espessura superior a uma monocamada de nanopartículas foi estudada a sua formação empregando-se dispersões com concentração total de nanopartículas de 4,0; 6,0 ou 8,0 mg/mL, fixando-se a proporção de 3:1 CdSe:CoO.CoFe₂O₄ para todas as amostras. Apenas nas concentrações de 6,0 e 8,0 mg/mL que foi observado o recobrimento da superfície da subfase sem que ocorresse a formação de rachaduras macroscópicas na membrana formada. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 29, possibilitou que fosse observada a presença de ordenamento não apenas entre os vizinhos mais próximos, mas a extensão para arranjos auto-organizados com dimensões ao redor de 200 nm.

Figura 29 - Imagens de microscopia de transmissão obtidas para membranas de superredes formadas a partir de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm mostrando a presença de arranjos auto-organizados ao longo da membrana de superredes. Amostras auto-organizadas empregando-se concentração de nanopartículas de 6,0 mg/mL (a) e (c) ou de 8,0 mg/mL (b) e (d).

Nas regiões onde ocorre a fragmentação da membrana, seja como consequência do processo de auto-organização ou da transferência para a rede de microscopia de transmissão, Figura 29c e 29d, é notório que o processo de nucleação e crescimento das superestruturas se dá pela formação de diversos núcleos ao longo da membrana. O crescimento destes núcleos promoveu a formação de muitas ilhas, o que limitou as dimensões de cada arranjo ordenado. Além disso, nas fronteiras entre as ilhas pode se observar a formação de contornos de grão.

Nas proximidades das ilhas é possível verificar a presença de estruturas com espessura nas quais o ordenamento se deu pela sobreposição de poucas nanopartículas, indicando que dois processos distintos, e não excludentes entre si,

podem ter ocorrido simultaneamente. O primeiro seria a segregação parcial entre os tipos de nanopartículas, o que originaria regiões mais ricas e mais pobres em um dos materiais ao longo da membrana e, conseqüentemente, acarretaria na formação de ilhas com arranjos distintos entre si. O segundo seria a difusão das nanopartículas de um núcleo para outro, durante o processo de auto-organização, favorecendo a formação de supercristais tridimensionais, em detrimento do crescimento de uma membrana dimensional com maiores dimensões. Entretanto, apenas a partir das imagens não é possível afirmar, diretamente, se o processo se deu pela segregação das nanopartículas ou pela competição durante o crescimento das estruturas.

Com o intuito de avaliar a estrutura interna das ilhas ao longo da membrana realizou-se a transformada rápida de Fourier (FFT) de imagens de microscopia de transmissão. A FFT da imagem corresponde a um domínio de frequências espaciais, resultado análogo ao que se obteria pela difração de elétrons de área selecionada no microscópio de transmissão. Ao comparar os padrões obtidos para cada FFT, e suas respectivas imagens, com a difração de elétrons de superestruturas da literatura, é possível inferir acerca de qual ou quais foram os arranjos obtidos durante o processo de auto-organização interfacial, além de obter informações quanto a extensão desses arranjos.

Foi selecionada uma imagem representativa da amostra e na qual fosse possível a observação simultânea de mais de um ordenamento de nanopartículas, como em um contorno de grão entre dois ou mais arranjos, Figura 30. Realizou-se a FFT das diferentes regiões de ordenamento para inferir sobre a estrutura interna da membrana de superrede. O que foi observado foi o empacotamento de camadas das nanopartículas com maior diâmetro em arranjos hexagonais, com as de menor raio ocupando interstícios com a forma de prismas trigonais,²⁶ sendo que os quadros em amarelo e azul, da Figura 30, correspondem às projeções dos planos (001) e (011), respectivamente, pelo crescimento de estruturas do tipo AlB_2 . Na região em vermelho não é possível concluir qual é a projeção de planos, por não apresentam um alinhamento adequando entre o eixo de zona dos planos cristalinos e o plano de formação da imagem.

Figura 30 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão, superior esquerdo, representativa da amostra auto-organizada de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm, empregando-se dispersão com concentração de 8,0 mg/mL. FFT das regiões da imagem representadas no quadro em amarelo (a), em vermelho (b); ou em azul (c).

A estrutura do tipo AIB₂ foi formada pelo empacotamento hexagonal de camadas de partículas de maior diâmetro e menor diâmetro de forma alternada, tipicamente apresentada por ABA. Tomando as partículas maiores como referência para o crescimento do arranjo, o que se observa é a presença das partículas menores ocupando os interstícios de uma estrutura hexagonal, Figura 31, sendo que as posições intersticiais têm a forma de prismas trigonais. Assim, ocorre pela estrutura uma coordenação do tipo (6,3) entre partículas menores e maiores, respectivamente.

.Figura 31 - Representação esquemática de uma estrutura do tipo AlB_2 . a) Rede hexagonal das nanopartículas de maior diâmetro, em cinza, b) com a ocupação de prismas trigonais pelas partículas menores (em vermelho).

Fonte: Autoria própria.

O aumento na concentração de partículas da dispersão não foi suficiente para promover a formação de superestruturas com elevada correlação de posição, sendo necessário que outros parâmetros sejam alterados para uma melhora no processo de auto-organização em superestruturas. Optou-se, inicialmente, pela manutenção da densidade de partículas por unidade de área da membrana, mas alterando-se o tempo de formação da estrutura. Esperava-se, assim, que a auto-organização levasse ao crescimento das estruturas de forma bidimensional, favorecendo que a formação do arranjo de equilíbrio de menor energia e evitando o controle cinético do processo.

A densidade de nanopartículas pela membrana foi fixada pelo cálculo da concentração da dispersão vezes o seu volume utilizado, e dividindo-se pela área de superfície da subfase. Desse modo, aumentou-se o volume da dispersão de 20,0 μL para 30,0 μL e realizou-se uma diluição da dispersão com concentração total de nanopartículas de 8,0 mg/mL até 5,5 mg/mL. O que se observou foi a formação de uma membrana de nanopartículas com maior homogeneidade em espessura, mas apresentando rachaduras macroscópicas, indicando que ocorreu alguma alteração durante o processo de ordenamento. Observou-se que ocorreu o crescimento de estruturas tridimensionais em detrimento da formação de uma membrana com crescimento bidimensional, Figura 32.

Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada a partir de CdSe de 3,6 nm e CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm, empregando-se 30 μ L de dispersão com concentração total de partículas de 5,5 mg/mL

A diluição da dispersão e o emprego de um maior volume para a formação da membrana fez com que o processo de auto-organização ocorresse mais lentamente, o tempo de evaporação do solvente aumentou de cerca de 15 min para ao redor de 25 min. Essa mudança favoreceu que ocorresse uma nucleação homogênea pela dispersão e controlou de forma mais adequada a etapa de crescimento da superestrutura. As dimensões dos supercristais formados alcançaram dimensões superiores a 500 nm e foi notório que a maior parte das nanopartículas da dispersão deram origem a arranjos ordenados, diferente do que era observado quando o volume de dispersão foi de 20 μ L. A formação de tais estruturas indica que há homogeneidade

no coloide de nanopartículas, e que a formação de arranjos ordenados com maiores dimensões se deu em virtude de uma minimização da área de superfície do supercristal.⁵⁹

Considerando as quatro etapas do processo de auto-organização por evaporação (i) dispersão diluída; (ii) dispersão concentrada; (iii) nucleação e crescimento; e (iv) rearranjo da superestrutura; o aumento do volume da dispersão favoreceu que as partículas tivessem tempo para se alinhar e promover o crescimento da estrutura. Além disso, durante o crescimento e o rearranjo da estrutura, a densificação faz com que as nanopartículas ocupem as posições termodinamicamente mais estáveis e, conseqüentemente, possibilitando a obtenção de supercristais com maiores dimensões. Ao promover novas diluições da dispersão, fixando-se a densidade de partículas por área da subfase, não foram observadas diferenças apreciáveis entre as amostras. Isto ocorreu porque o sistema já havia alcançado um regime adequado de evaporação para a formação das estruturas ordenadas

Quanto ao crescimento da estrutura de forma tridimensional, é necessário avaliar as contribuições entrópica e energética para a formação da superestrutura. Admitindo-se que as partículas se comportem como esferas rígidas, esperar-se-ia que fossem formadas as estruturas com maior fator de ocupação, para cada conjunto de proporções estequiométricas e de razões de raios. Assim, a configuração da estrutura obtida seria dirigida pelo balanço entrópico do sistema.⁹⁶ O aumento do volume da dispersão fez com que a evaporação do solvente entrasse em um regime mais próximo ao equilíbrio. Para a formação das estruturas de equilíbrio, conforme camadas de partículas vão se empacotando na superfície do supercristal, a parte interna passa por um processo de cristalização, enquanto as camadas da superfície ainda apresentam menor cristalinidade. Essa forma de empacotamento favorece o crescimento de supercristais facetados, tanto para os arranjos com empacotamento denso, como para as estruturas com menor fator de ocupação.^{84, 96}

A mudança da proporção estequiométrica entre as partículas poderia promover a formação de superestruturas com outros arranjos e, além disso, favorecer o seu crescimento ao longo do plano da membrana. Desse modo, realizou-se o estudo da proporção estequiométrica entre os dois sistemas de nanopartículas. Ao diminuir a proporção relativa em número de partículas de CdSe em relação às de CoO/CoFe₂O₄, passando de 3:1 para ao redor de 1:1, a nova estequiometria indicaria a formação de

estruturas do tipo NaCl, caracterizado por um arranjo cúbico de face centrada das partículas de maior raio, com as menores ocupando os sítios octaédricos.⁹⁷ Neste caso, o crescimento bidimensional foi favorecido, apresentando um ordenamento com maiores dimensões, principalmente nas regiões em que ocorre a formação de monocamadas ou a sobreposição de poucas camadas de partículas, Figura 33.

Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-organização de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm, com proporção estequiométrica 1:1.

Diferente do que se esperava, os arranjos formados apresentaram estrutura interna do tipo AIB_2 e levando à formação de supercristais com crescimento tridimensional. Além disso, foram observadas regiões constituídas por monocamadas das partículas com maior diâmetro, indicando uma parcial segregação entre as fases.

Muito embora os argumentos acerca do controle entrópico do sistema justifiquem, em grande parte, o ordenamento da superestrutura em arranjos facetados e seu crescimento tridimensional, o sistema de partículas utilizado apresenta quantidade apreciável de ácido oleico sobre sua superfície, até cerca de 30% em massa de material. É necessário considerar o quanto o sistema se afasta do comportamento de esferas rígidas, além de levar em conta não apenas as interações entre as cadeias orgânicas, mas observar, também, possíveis efeitos de interações entre os núcleos das partículas.⁴² Desse modo, é importante considerar o raio efetivo das partículas e como o raio se altera com o número de coordenação em cada tipo de arranjo.

O raio efetivo de cada amostra pode ser estimado a partir da distância centro-a-centro em uma monocamada de nanopartículas com empacotamento hexagonal. Para as nanopartículas de CdSe a distância centro-a-centro foi de 5,6 nm,⁸⁶ enquanto que as nanopartículas de CoO/CoFe₂O₄ apresentaram uma distância de 11,2 nm. Considerando-se, então, a relação entre os raios efetivos da amostra, compreendido na faixa entre 0,45 e 0,61; a estrutura correspondente ao arranjo mais estável para o sistema não seria a estrutura NaCl, mas o ordenamento em estruturas do tipo AlB₂.⁸⁴

As nanopartículas de semicondutores apresentam interações fracas entre seus os núcleos, devido à grande distância centro-a-centro no sistema, podendo ser desprezadas quando comparadas às interações das cadeias alifáticas. Como as interações partícula-partículas são mais intensas para os óxidos e, também, é proporcional ao volume da partículas, para as de maior diâmetro, é necessário considerar os efeitos de tanto das interações entre cadeias quanto as oriundas das atrações entre os núcleos.⁴² Desse modo, a separação parcial de fases, levando a formação de camadas das partículas de CoO/CoFe₂O₄ e a estruturas binárias do tipo AlB₂, é decorrente do balanço entre as interações atrativas de van der Waals e a contribuição entrópica para o ordenamento.

Partindo para proporções estequiométricas mais ricas em CdSe (5:1), o aumento na quantidade relativa de CdSe em relação ao CoO/CoFe₂O₄ promoveu o crescimento de estruturas facetas, sem que fossem observadas regiões em que ocorresse a formação de crescimento bidimensional, Figura 34.

Figura 34 - a), b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-organização de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e

CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm, com proporção estequiométrica 5:1. d) FFT da região da imagem mostrada no quadro em amarelo.

A formação de diversas ilhas separadas por contornos de grãos ou por regiões com estrutura amorfa indica que o ordenamento ocorre de forma a minimizar as interações da superfície das partículas com a subfase. Quando o processo de auto-organização ocorre sobre a superfície de um substrato hidrofóbico, pode-se considerar que a superfície atua como uma vizinhança que contribui para a atração do sistema. Comparando a formação de um supercristal com a cristalização de um sólido iônico, o raio iônico aumenta com o número de coordenação, minimizando a repulsão do íon central com a camada de segundos vizinhos, de mesma carga.⁹⁷ Já em uma superestrutura o efeito observado, quando da ausência de efeitos eletrostáticos, é o oposto, uma partícula terá um menor raio efetivo na estrutura com

o aumento do número de coordenação. Isso ocorre em virtude da maior sobreposição entre as cadeias e pela maior interação entre os núcleos das partículas.⁴²

Na ausência de um substrato, pode-se inferir que a coordenação das partículas é menor e, conseqüentemente, que o raio efetivo é maior que o estimado pela distância centro-a-centro em uma monocamada, principalmente para as partículas com menor diâmetro. Assim, a intercalação das cadeias alifáticas para um conjunto de partículas é maior quando ocorre o crescimento tridimensional da estrutura. Como as interações entre os núcleos de CdSe é fraca, ocorre uma maior estabilização das nanopartículas de CdSe dentro de sítios em uma estrutura tridimensional, ocasionando a minimização do contato destas com a subfase.

Como nas amostras anteriores, as superestruturas binárias apresentaram estrutura do tipo AlB_2 , Figura 34, indicando que no intervalo de proporções estudado, de 5:1 a 1:1 entre CdSe e CoO/CoFe₂O₄; e para a respectiva relação entre os raios das partículas, este é o arranjo favorecido termodinamicamente. Estas observações são condizentes com o que se é esperado para a auto-organização por evaporação sobre substratos, tanto quando o processo é controlado por efeitos entrópicos,^{84, 96} quanto pelas interações de van der Waals.²⁷

O aumento da proporção de CdSe em relação ao CoO/CoFe₂O₄ para 7:1 não mostrou melhora quanto ao crescimento de estruturas bidimensionais, tendo levado apenas ao aumento das áreas amorfas entre os arranjos ordenados. Além disso, o aumento da quantidade de partículas com menor diâmetro poderia induzir à ocorrência de polimorfismos, tendo em vista que superestruturas com arranjos do tipo AB_{13} também podem ser formadas para esta faixa de relação de raios e proporção estequiométrica.^{84, 98, 99}

Além dos sistemas binários CdSe:CoO/CoFe₂O₄, estudou-se a formação de membranas de superredes substituindo-se o CoO/CoFe₂O₄ de 9,6 nm por nanopartículas de Fe₃O₄ de 10,7 nm. Para as nanopartículas de Fe₃O₄, a medida da distância centro-a-centro em monocamadas com empacotamento hexagonal levou a uma medida de tamanho efetivo de 12,0 nm, em virtude da presença de ácido oleico sobre a superfície do material. O aumento no tamanho efetivo para este material foi menor que o observado, tanto para o CdSe, quanto para o CoO/CoFe₂O₄. Isto ocorre porque o tamanho das partículas é suficientemente grande para aumentar a interação entre os núcleos e, assim, promover um maior empacotamento entre as cadeias alifáticas.

A partir das observações para o sistema CdSe:CoO/CoFe₂O₄, optou-se por estudar um conjunto de condições que favorecesse o crescimento da membrana de superrede de CdSe:Fe₃O₄ que obtivesse uma maior uniformidade quanto ao crescimento bidimensional. Utilizando-se a distância centro-a-centro como sendo o tamanho efetivo de cada nanomaterial, de 5,6 para o CdSe e de 12,0 para o Fe₃O₄, e admitindo o comportamento próximo ao de esferas rígidas, a razão dos raios seria de 0,47 e a estrutura de equilíbrio esperada seria do tipo AlB₂.⁸⁴ Desse modo, partiu-se da proporção estequiométrica entre CdSe:Fe₃O₄ de 2:1, para que fossem formadas as membranas de superredes binárias. Nessa condição o que se observou foi o crescimento de uma membrana bidimensional com regiões ordenadas e outras, mais espessas, onde se observa a perda de correlação espacial, Figura 35.

Nas regiões onde se observa a sobreposição de um menor número de camadas de partículas, o que se observa é a formação de uma rede hexagonal das partículas com maior diâmetro e, a partir destas, o crescimento de regiões com maior ordenamento entre camadas, representado na Figura 35f. Ademais, mesmo nos arranjos de monocamadas podem ser observados defeitos de empacotamento, como vacâncias, discordâncias e contornos de grãos. A presença destes defeitos em grande quantidade pela membrana favorece a perda de correlação de posição para maiores distâncias e a sobreposição de um maior número de camadas ocasiona na inobservância de superestruturas que se estendam além de algumas centenas de nanômetros.

Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas da amostra de membrana de superrede formada pela auto-organizada de nanopartículas de CdSe de 3,6 nm e de Fe_3O_4 de 10,7 nm com proporção estequiométrica de 2:1.

Do mesmo modo que nos casos das membranas de superredes de $\text{CdSe:CoO/CoFe}_2\text{O}_4$, a presença de regiões mais ricas nas partículas menores levou a perda de alinhamento com os vizinhos mais distantes, formando estruturas amorfas. Contudo, neste caso não ocorreu a presença de grandes ilhas pela membrana, apresentando maior uniformidade quando ao crescimento bidimensional da estrutura. Nas regiões onde foram observados arranjos binários, como esperado, as superestruturas formadas foram do tipo AlB_2 , Figura 36.

Figura 36 - Imagem representativa da amostra de membrana de superrede de $\text{CdSe:Fe}_3\text{O}_4$ mostrando uma região de crescimento de supercristais. FFT realizada a partir a) da imagem toda; b) da região no em amarelo; e c) da região no quadro em azul.

O crescimento das superestruturas binárias acompanhou o plano de crescimento das monocamadas de Fe_3O_4 , como nos quadros em amarelo e azul da

Figura 36, onde a presença do contorno de grão leva à diferença no eixo de crescimento da estrutura. Na imagem de microscopia da Figura 36, comparando-se as FFTs das duas regiões mencionadas, nota-se o alinhamento da região em azul, projeção dos planos na direção (100), com o eixo de zona da imagem e a ausência de alinhamento da região em amarelo, indicando que a densidade defeitos é um fator limitante para a formação de superestruturas que se estendam para maiores distâncias.

A formação de defeitos em um cristal ou um supercristal é um processo que requer energia, por diminuir a coordenação das espécies pela rede. No caso de superestruturas, a diminuição da estabilidade local, pela quebra das interações de van der Waals é facilmente recompensada pelo aumento de entropia configuracional. Quando é empregado um substrato para a evaporação do solvente, é possível orientá-lo de modo que o plano de crescimento da estrutura esteja alinhado ao plano do substrato. Nessa condição o ordenamento é favorecido e podem ser formadas estruturas com menor densidade de defeitos.⁴¹ No caso em estudo da auto-organização sobre uma subfase líquida, a presença de defeitos deve ser minimizada avaliando-se as contribuições entrópicas e do conjunto de interações presentes no sistema.

Realizou-se a auto-organização do sistema $\text{CdSe:Fe}_3\text{O}_4$ empregando-se proporção 1:1. A proporção estequiométrica utilizada já sugere que ocorre segregação de fases, pelo emprego de excesso das partículas com maior diâmetro. Contudo, ao diminuir da quantidade de CdSe poderia favorecer que ocorresse o crescimento da superestrutura de forma bidimensional, isto em virtude de diminuir as interações deste material.

Nestas condições, o que se observou foi a formação de áreas com recobrimento de monocamadas de Fe_3O_4 e outras com a formação com o empacotamento em superestruturas binárias com arranjo AlB_2 , Figura 37. Observasse a forma de região com crescimento pouco superior a 100 nm, Figura 37a, até ao redor de 500 nm. Além disso, pode-se notar que a alteração na proporção estequiométrica levou à menor segregação entre as fases, sendo observados arranjos hexagonais das partículas de maior tamanho ou a formação de superestruturas com arranjo AlB_2 .

Figura 37 - a), b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão representativas de regiões da amostra de superrede de CdSe de 3,6 nm e de Fe₃O₄ de 10,7 nm com arranjo do tipo AlB₂ e d) FFT da imagem (c).

Sob a perspectiva da uniformidade do coloide de nanopartículas binárias, existe uma considerável diferença de comportamento dos dois conjuntos de partículas ao interagirem com a subfase líquida, o que pode ser inferido comparando os sistemas que levaram ao crescimento bi- ou tridimensional das superestruturas. A formação de monocamadas de Fe₃O₄ indica que ocorre uma adsorção deste sobre a subfase líquida conforme se dá a evaporação do solvente. Como as interações atrativas são suficientemente fortes, as partículas se alinham pela superfície e a densificação da estrutura mantém o arranjo ordenado.

O comportamento das nanopartículas de CdSe nas amostras analisadas indicava que sua afinidade pela superfície da subfase é baixa, promovendo uma minimização do contato entre as nanopartículas e a subfase. A presença de maior quantidade deste material favorece com que a estrutura adquira arranjos com crescimento tridimensional, ou ainda com forma amorfa. Este comportamento das partículas de menor tamanho inviabilizou o crescimento de superestruturas que se estendessem até dimensões micrométricas.

6 CONCLUSÕES

A obtenção de nanopartículas por métodos de síntese que levem à formação de material com rígido controle sobre o tamanho, a forma e a distribuição de tamanho é essencial para a obtenção de membranas de superredes com arranjos ordenados. A homogeneidade da membrana de superrede está intimamente relacionada às características morfológicas do material e, a rigor, a distribuição de tamanho deve ser o mais estreita possível, sendo ideal que esteja próxima a 5%. Adicionalmente, é imprescindível que as nanopartículas não formem flocos ou precipitados na suspensão coloidal, o que prejudica o processo de auto-organização, inferindo que a estabilidade coloidal é tão importante quanto a estreita distribuição de tamanho.

A síntese que possibilitou a formação de materiais com características morfológicas adequadas para o processo de auto-organização, foi empregando a decomposição térmica dos precursores dos metais em uma mistura de ácido oleico e 1-octadeceno. A elevada temperatura de refluxo do sistema em conjunto com a proporção ácido oleico/precursores de 5:2, possibilitou maior controle sobre as etapas de nucleação e crescimento, resultando em polidispersidade ao redor de 5%.

Muito embora fosse esperado que a subfase na auto-organização em interfaces líquido-ar não apresentasse a mesma influência que os substratos sólidos, a tensão de superfície pode ser considerada como um fator limitante para o emprego do método utilizando água como subfase. A presença de ácido oleico, ou mesmo de outras moléculas orgânicas de cadeia apolar grande, faz com que a interação entre a superfície das nanopartículas com a água seja muito desfavorável, promovendo a agregação das partículas em detrimento da formação de uma membrana homogênea. O processo de auto-organização leva à formação de estruturas ordenadas quando o conjunto de interações interpartículas e o balanço entrópico do sistema são cineticamente direcionados para a formação das estruturas de equilíbrio. Quando o sistema evolui por etapas que se distanciam do equilíbrio ocorre a perda do alinhamento das partículas e a estrutura formada é aquela que apresenta maior entropia configuracional, resultando em arranjos amorfos.

Os arranjos de equilíbrio para os sistemas de partículas constituídos de apenas um material, possibilitou a obtenção de superestruturas com elevado fator de ocupação, sistemas hexagonal compacto e cúbico de face centrada. O ordenamento ocorre preferencialmente em áreas mais extensas quando há formação de

monocamada ou sobreposição de poucas camadas. A presença de defeitos de empacotamento promoveu a perda de correlação de posição em reação aos vizinhos mais distantes.

A auto-organização em superredes de nanopartículas binárias foi otimizada quanto ao efeito da subfase, da distribuição de tamanho dos nanomateriais e da taxa de evaporação do solvente da suspensão. A razão de raios entre os dois materiais utilizados e a sua proporção estequiométrica deve ser ajustada. Sobreposição das distribuições de tamanho, leva ao comportamento de colóide de nanopartículas polidisperso, apresentando correlação de posição apenas em relação aos vizinhos mais próximos. Nos sistemas de partículas CdSe:CoO/CoFe₂O₄ e CdSe/Fe₃O₄, a auto-organização promoveu a formação de superestruturas com arranjo do tipo AlB₂, para diferentes proporções estequiométricas entre as partículas. A formação desta estrutura ocorreu em virtude da minimização das interações entre as partículas de CdSe e a subfase, de tal modo que o aumento de sua proporção estequiométrica promoveu a perda de ordenamento nos arranjos. No sistema CdSe:CoO/CoFe₂O₄ o crescimento da superestrutura se deu de forma tridimensional resultando em supercristais facetados e para CdSe:Fe₃O₄ o crescimento da superestrutura foi favorecida empregando proporções estequiométricas mais ricas nas partículas de maior tamanho.

A correlação entre as propriedades individuais dos sistemas de partículas com o arranjo das superestruturas formadas possibilitou o entendimento sobre como o processo de auto-organização em interfaces líquido-ar ocorre e como estas propriedades podem ser manipuladas, direcionando o sistema para a formação de arranjos ordenados.

PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros, a partir das observações sobre o processo de auto-organização em membranas de superredes, pode-se utilizar os sistemas estudados como parâmetro para o estudo da auto-organização empregando outras combinações de partículas. Por exemplo, a substituição das nanopartículas de CdSe por materiais metálicos como o ouro e com mesmo tamanho médio pode ser utilizado para avaliar o efeito das interações núcleo-núcleo sobre o arranjo da superestrutura, tendo em vista que nos materiais metálicos se espera uma maior interação desta natureza.

A obtenção de membranas de superredes binárias de diferentes materiais e com dimensões micrométricas ou até macroscópicas, possibilitaria o estudo das propriedades resultantes dos diferentes tipos de arranjos ordenados. Neste contexto, as superestruturas possibilitariam a obtenção de materiais funcionais com propriedades moduladas tanto pela natureza química de seus constituintes, como pela forma que estes materiais se distribuem pela estrutura ordenada.

REFERÊNCIAS

1. FREY, N. A.; PENG, S.; CHENG, K.; SUN, S. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2532-2542, 2009.
2. VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L10 ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
3. YE, X.; JIN, L.; CAGLAYAN, H.; CHEN, J.; XING, G.; ZHENG, C.; DOAN-NGUYEN, V.; KANG, Y.; ENGHETA, N.; KAGAN, C. R. Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p. 2804, 2012.
4. LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
5. KIM, D. K.; DOBSON, J. Nanomedicine for targeted drug delivery. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 35, p. 6294-6307, 2009.
6. KIM, J.; PIAO, Y.; HYEON, T. Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging, and simultaneous imaging and therapy. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 372-390, 2009.
7. ANDREAS, M.; KENTARO, T.; DAVID, T. M.; MANFRED, A.; YOSHIKI, S.; YOSHIHIRO, I.; SHOUHENG, S.; ERIC, E. F. Magnetic recording: advancing into the future. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 19, p. R157, 2002.
8. WELLER, D.; MOSER, A.; FOLKS, L.; BEST, M. E.; WEN, L.; TONEY, M. F.; SCHWICKERT, M.; THIELE, J. U.; DOERNER, M. F. High Ku materials approach to 100 Gbits/in². **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, n. 1, p. 10-15, 2000.
9. WOOD, R. Future hard disk drive systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 6, p. 555-561, 2009.
10. SHIROISHI, Y.; FUKUDA, K.; TAGAWA, I.; IWASAKI, H.; TAKENOIRI, S.; TANAKA, H.; MUTOH, H.; YOSHIKAWA, N. Future options for HDD storage. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 45, n. 10, p. 3816-3822, 2009.

11. WU, L.; MENDOZA-GARCIA, A.; LI, Q.; SUN, S. Organic phase syntheses of magnetic nanoparticles and their applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10473-10512, 2016.
12. PARK, J.; AN, K. J.; HWANG, Y. S.; PARK, J. G.; NOH, H. J.; KIM, J. Y.; PARK, J. H.; HWANG, N. M.; HYEON, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature Materials**, v. 3, n. p. 891, 2004.
13. YIN, Y.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. **Nature**, v. 437, n. 7059, p. 664, 2005.
14. TAN, R.; ZHU, H.; CAO, C.; CHEN, O. Multi-component superstructures self-assembled from nanocrystal building blocks. **Nanoscale**, v. 8, n. 19, p. 9944, 2016.
15. NAGARAJAN, R. Nanoparticles: building block for nanotechnology. In: NAGARAJAN, R.; HATTON, T. A. **Nanoparticles**: synthesis, stabilization, passivation, and functionalization. Washington: ACS, 2008. p. 2-14. (ACS Symposium Series, v. 996).
16. LUNN, D. J.; FINNEGAN, J. R.; MANNERS, I. Self-assembly of “patchy” nanoparticles: a versatile approach to functional hierarchical materials. **Chemical Science**, v. 6, n. 7, p. 3663, 2015.
17. LU, Z.; YIN, Y. Colloidal nanoparticle clusters: functional materials by design. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 6874, 2012.
18. MURRAY, C. B.; SUN, S.; GASCHLER, W.; DOYLE, H.; BETLEY, T. A.; KAGAN, C. R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. **IBM Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 47-56, 2001.
19. GAO, Y.; TANG, Z. Design and application of inorganic nanoparticle superstructures: current status and future challenges. **Small**, v. 7, n. 15, p. 2133-2146, 2011.
20. URBAN, J. J.; TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; KAGAN, C. R.; MURRAY, C. B. Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films. **Nature Materials**, v. 6, n. 2, p. 115, 2007.

21. DONG, A.; CHEN, J.; VORA, P. M.; KIKKAWA, J. M.; MURRAY, C. B. Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid–air interface. **Nature**, v. 466, n. 7305, p. 474, 2010.
22. SHEVCHENKO, E. V.; TALAPIN, D. V.; MURRAY, C. B.; O'BRIEN, S. Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3620, 2006.
23. CARGNELLO, M.; DIROLL, B. T.; GAULDING, E. A.; MURRAY, C. B. Enhanced energy transfer in quasi-quaternary nanocrystal superlattices. **Advanced Materials**, v. 26, n. 15, p. 2419-2423, 2014.
24. BISHOP, K. J. M.; WILMER, C. E.; SOH, S.; GRZYBOWSKI, B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. **Small**, v. 5, n. 14, p. 1600, 2009.
25. CHEN, J.; DONG, A.; CAI, J.; YE, X.; KANG, Y.; KIKKAWA, J. M.; MURRAY, C. B. Collective dipolar interactions in self-assembled magnetic binary nanocrystal superlattice membranes. **Nano Letters**, v. 10, n. 12, p. 5103, 2010.
26. REDL, F. X.; CHO, K. S.; MURRAY, C. B.; O'BRIEN, S. Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. **Nature**, v. 423, n. 6943, p. 968, 2003.
27. SHEVCHENKO, E. V.; TALAPIN, D. V.; KOTOV, N. A.; O'BRIEN, S.; MURRAY, C. B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. **Nature**, v. 439, n. 7072, p. 55, 2006.
28. FRIEDRICH, H.; GOMMES, C. J.; OVERGAAG, K.; MEELDIJK, J. D.; EVERS, W. H.; DE NIJS, B.; BONESCHANSCHER, M. P.; DE JONGH, P. E.; VERKLEIJ, A. J.; DE JONG, K. P. Quantitative structural analysis of binary nanocrystal superlattices by electron tomography. **Nano Letters**, v. 9, n. 7, p. 2719, 2009.
29. TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; BODNARCHUK, M. I.; YE, X.; CHEN, J.; MURRAY, C. B. Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices. **Nature**, v. 461, n. 7266, p. 964, 2009.
30. SMITH, D. K.; GOODFELLOW, B.; SMILGIES, D. M.; KORGEL, B. A. Self-assembled simple hexagonal AB₂ binary nanocrystal superlattices: SEM, GISAXS, and defects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 3281, 2009.

31. OVERGAAG, K.; EVERS, W.; DE NIJS, B.; KOOLE, R.; MEELDIJK, J.; VANMAEKELBERGH, D. Binary superlattices of PbSe and CdSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 25, p. 7833-7835, 2008.
32. BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; HEISS, W.; TALAPIN, D. V. Energetic and entropic contributions to self-assembly of binary nanocrystal superlattices: temperature as the structure-directing factor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 34, p. 11967, 2010.
33. MIN, Y.; AKBULUT, M.; KRISTIANSEN, K.; GOLAN, Y.; ISRAELACHVILI, J. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. **Nature Materials**, v. 7, n. 7, p. 527-538, 2008.
34. MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. **Science**, v. 270, n. 5240, p. 1335, 1995.
35. BOLES, M. A.; ENGEL, M.; TALAPIN, D. V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: from intricate structures to functional materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 11220-11289, 2016.
36. YANG, N.; YANG, Z.; HELD, M.; BONVILLE, P.; ALBOUY, P.-A.; LÉVY, R.; PILENI, M.-P. Dispersion of hydrophobic Co supracrystal in aqueous solution. **ACS Nano**, v. 10, n. 2, p. 2277-2286, 2016.
37. TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; GAPONIK, N.; HAASE, M.; ROGACH, A. L.; WELLER, H. A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered three-dimensional superlattices. **Advanced Materials**, v. 13, n. 24, p. 1868, 2001.
38. ZHUANG, J.; WU, H.; YANG, Y.; CAO, Y. C. Supercrystalline colloidal particles from artificial atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 46, p. 14166, 2007.
39. WANG, T.; ZHUANG, J.; LYNCH, J.; CHEN, O.; WANG, Z.; WANG, X.; LAMONTAGNE, D.; WU, H.; WANG, Z.; CAO, Y. C. Self-assembled colloidal superparticles from nanorods. **Science**, v. 338, n. 6105, p. 358, 2012.
40. SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.

41. CHOI, J. J.; BIAN, K.; BAUMGARDNER, W. J.; SMILGIES, D.-M.; HANRATH, T. Interface-induced nucleation, orientational alignment and symmetry transformations in nanocube superlattices. **Nano Letters**, v. 12, n. 9, p. 4791-4798, 2012.
42. BOLES, M. A.; TALAPIN, D. V. Many-body effects in nanocrystal superlattices: departure from sphere packing explains stability of binary phases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 13, p. 4494, 2015.
43. DONG, A.; CHEN, J.; OH, S. J.; KOH, W.; XIU, F.; YE, X.; KO, D. K.; WANG, K. L.; KAGAN, C. R.; MURRAY, C. B. Multiscale periodic assembly of striped nanocrystal superlattice films on a liquid surface. **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 841, 2011.
44. BONESCHANSCHER, M. P.; EVERS, W. H.; GEUCHIES, J. J.; ALTANTZIS, T.; GORIS, B.; RABOUW, F. T.; VAN ROSSUM, S. A. P.; VAN DER ZANT, H. S. J.; SIEBBELES, L. D. A.; VAN TENDELOO, G. Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2d honeycomb superlattices. **Science**, v. 344, n. 6190, p. 1377, 2014.
45. PIETRA, F.; RABOUW, F. T.; EVERS, W. H.; BYELOV, D. V.; PETUKHOV, A. V.; DE MELLO DONEGÁ, C.; VANMAEKELBERGH, D. Semiconductor nanorod self-assembly at the liquid/air interface studied by in situ GISAXS and *ex situ* TEM. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5515-5523, 2012.
46. YANG, J. H.; KHAZEN, K.; PILENI, M. P. How nanocrystallinity and order define the magnetic properties of ϵ -Co supracrystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. p. 295303, 2014.
47. DA SILVA, T. L.; VARANDA, L. C. Perpendicularly self-oriented and shape-controlled L1(0)-FePt nanorods directly synthesized by a temperature-modulated process. **Nano Research**, v. 4, n. 7, p. 666-674, 2011.
48. JOSTEN, E.; WETTERSKOG, E.; GLAVIC, A.; BOESECKE, P.; FEOKTYSTOV, A.; BRAUWEILER-REUTERS, E.; RÜCKER, U.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; BRÜCKEL, T.; BERGSTRÖM, L. Superlattice growth and rearrangement during evaporation-induced nanoparticle self-assembly. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 2802, 2017.
49. GOUBET, N.; RICHARDI, J.; ALBOUY, P.-A.; PILENI, M.-P. Which forces control supracrystal nucleation in organic media? **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 14, p. 2693-2704, 2011.

50. DONG, A.; CHEN, J.; YE, X.; KIKKAWA, J. M.; MURRAY, C. B. enhanced thermal stability and magnetic properties in NaCl-Type FePt–MnO binary nanocrystal superlattices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 34, p. 13296-13299, 2011.
51. CHOI, J. H.; WANG, H.; OH, S. J.; PAIK, T.; SUNG, P.; SUNG, J.; YE, X.; ZHAO, T.; DIROLL, B. T.; MURRAY, C. B. Exploiting the colloidal nanocrystal library to construct electronic devices. **Science**, v. 352, n. 6282, p. 205, 2016.
52. PAIK, T.; MURRAY, C. B. Shape-directed binary assembly of anisotropic nanoplates: a nanocrystal puzzle with shape-complementary building blocks. **Nano Letters**, v. 13, n. 6, p. 2952, 2013.
53. TALAPIN, D. V. LEGO Materials. **ACS Nano**, v. 2, n. 6, p. 1097-1100, 2008.
54. GE, G.; BRUS, L. Evidence for spinodal phase separation in two-dimensional nanocrystal self-assembly. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 41, p. 9573, 2000.
55. BIGIONI, T. P.; LIN, X. M.; NGUYEN, T. T.; CORWIN, E. I.; WITTEN, T. A.; JAEGER, H. M. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 265, 2006.
56. RABANI, E.; REICHMAN, D. R.; GEISSLER, P. L.; BRUS, L. E. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. **Nature**, v. 426, n. 6964, p. 271, 2003.
57. GEUCHIES, J. J.; VAN OVERBEEK, C.; EVERS, W. H.; GORIS, B.; DE BACKER, A.; GANTAPARA, A. P.; RABOUW, F. T.; HILHORST, J.; PETERS, J. L.; KONOVALOV, O.; PETUKHOV, A. V.; DIJKSTRA, M.; SIEBBELES, L. D. A.; VAN AERT, S.; BALS, S.; VANMAEKELBERGH, D. In situ study of the formation mechanism of two-dimensional superlattices from PbSe nanocrystals. **Nature Materials**, v. 15, n. 12, p. 1248-1254, 2016.
58. SUTTER, E.; SUTTER, P.; TKACHENKO, A. V.; KRAHNE, R.; DE GRAAF, J.; ARCINIEGAS, M.; MANNA, L. In situ microscopy of the self-assembly of branched nanocrystals in solution. **Nature Communications**, v. 7, n. p. 11213, 2016.
59. HAUBOLD, D.; REICHEL, A.; WEIZ, A.; BORCHARDT, L.; ZIEGLER, C.; BAHRIG, L.; KASKEL, S.; RUCK, M.; EYCHMÜLLER, A. The formation and morphology of nanoparticle supracrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 27, p. 4890, 2016.

60. COURTY, A.; RICHARDI, J.; ALBOUY, P. A.; PILENI, M. P. How to control the crystalline structure of supracrystals of 5-nm silver nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4186, 2011.
61. WEIDMAN, M. C.; SMILGIES, D. M.; TISDALE, W. A. kinetics of the self-assembly of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ X-ray scattering. **Nature Materials**, v. 15, n. 7, p. 775, 2016.
62. PILLAI, P. P.; KOWALCZYK, B.; GRZYBOWSKI, B. A. Self-assembly of like-charged nanoparticles into microscopic crystals. **Nanoscale**, v. 8, n. 1, p. 157, 2016.
63. WANG, L.; ALBOUY, P. A.; PILENI, M. P. Synthesis and self-assembly behavior of charged Au nanocrystals in aqueous solution. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. p. 4431, 2015.
64. LI, R.; ZHANG, J.; TAN, R.; GERDES, F.; LUO, Z.; XU, H.; HOLLINGSWORTH, J. A.; KLINKE, C.; CHEN, O.; WANG, Z. Competing interactions between various entropic forces toward assembly of Pt₃Ni octahedra into a body-centered cubic superlattice. **Nano Letters**, v. 16, n. 4, p. 2792, 2016.
65. MAO, X.; CHEN, Q.; GRANICK, S. Entropy favours open colloidal lattices. **Nature Materials**, v. 12, n. 3, p. 217, 2013.
66. LUO, D.; YAN, C.; WANG, T. Interparticle forces underlying nanoparticle self-assemblies. **Small**, v. 11, n. 45, p. 5984, 2015.
67. SEO, S. E.; WANG, M. X.; SHADE, C. M.; ROUGE, J. L.; BROWN, K. A.; MIRKIN, C. A. Modulating the bond strength of DNA–nanoparticle superlattices. **ACS Nano**, v. 10, n. 2, p. 1771, 2016.
68. GUO, R.; LIU, Z.; XIE, X. M.; YAN, L. T. Harnessing dynamic covalent bonds in patchy nanoparticles: creating shape-shifting building blocks for rational and responsive self-assembly. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1221, 2013.
69. KAO, J.; XU, T. Nanoparticle assemblies in supramolecular nanocomposite thin films: concentration dependence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 19, p. 6356, 2015.

70. TIAN, Y.; ZHANG, Y.; WANG, T.; XIN, H. L.; LI, H.; GANG, O. Lattice engineering through nanoparticle–DNA frameworks. **Nature Materials**, v. 15, n. 6, p. 654, 2016.
71. YAGER, K. G.; ZHANG, Y.; LU, F.; GANG, O. Periodic lattices of arbitrary nano-objects: modeling and applications for self-assembled systems. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 1, p. 118, 2014.
72. KAUSHIK, A. P.; CLANCY, P. Explicit all-atom modeling of realistically sized ligand-capped nanocrystals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 11, p. 114702, 2012.
73. DE MOURA, A. F.; BERNARDINO, K.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; KOTOV, N. A. Thermodynamic insights into the self-assembly of capped nanoparticles using molecular dynamic simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 3820, 2015.
74. SCHAPOTSCHNIKOW, P.; POOL, R.; VLUGT, T. J. H. Molecular simulations of interacting nanocrystals. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2930, 2008.
75. ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. Amsterdam: Academic Press, 2011. 674p.
76. HAMAKER, H. C. The London—Van Der Waals attraction between spherical particles. **Physica**, v. 4, n. 10, p. 1058, 1937.
77. WALKER, D. A.; KOWALCZYK, B.; DE LA CRUZ, M. O.; GRZYBOWSKI, B. A. Electrostatics at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 3, n. 4, p. 1316, 2011.
78. KUCHIBHATLA, S. V. N. T.; KARAKOTI, A. S.; SEAL, S. Colloidal stability by surface modification. **JOM**, v. 57, n. 12, p. 52-56, 2005.
79. SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4th Ed.. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 306p.
80. KALSIN, A. M.; FIALKOWSKI, M.; PASZEWSKI, M.; SMOUKOV, S. K.; BISHOP, K. J. M.; GRZYBOWSKI, B. A. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice. **Science**, v. 312, n. 5772, p. 420, 2006.

81. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. New York: Wiley, 2011. 544p.
82. DONALDSON, J. G.; KANTOROVICH, S. S. Directional self-assembly of permanently magnetised nanocubes in quasi two dimensional layers. **Nanoscale**, v. 7, n. 7, p. 3217, 2015.
83. SINGH, G.; CHAN, H.; BASKIN, A.; GELMAN, E.; REPNIN, N.; KRAL, P.; KLAJN, R. Self-assembly of magnetite nanocubes into helical superstructures. **Science**, v. 345, n. 6201, p. 1149, 2014.
84. EVERS, W. H.; DE NIJS, B.; FILION, L.; CASTILLO, S.; DIJKSTRA, M.; VANMAEKELBERGH, D. Entropy-driven formation of binary semiconductor-nanocrystal superlattices. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4235, 2010.
85. ALBERS, R. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas baseadas em ferritas visando aplicação em tintas magnéticas para impressão inkjet**. 2012. 73 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
86. SOUZA JUNIOR, J. B. **Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
87. JASIENIAK, J.; SMITH, L.; VAN EMBDEN, J.; MULVANEY, P.; CALIFANO, M. Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 45, p. 19468-19474, 2009.
88. SHANG, J.; GAO, X. Nanoparticle counting: towards accurate determination of the molar concentration. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 21, p. 7267-7278, 2014.
89. MORAES, D. A. D. **Nanopartículas magnéticas decoradas com nanopartículas metálicas visando aplicações em biomedicina**. 2012. 69 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
90. SCHWENKE, K.; ISA, L.; DEL GADO, E. assembly of nanoparticles at liquid interfaces: crowding and ordering. **Langmuir**, v. 30, n. 11, p. 3069, 2014.

91. JASPER, J. J. The surface tension of pure liquid compounds **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 1, n. 4, p. 841-1009, 1972.
92. O'BRIEN, M. N.; JONES, M. R.; MIRKIN, C. A. The nature and implications of uniformity in the hierarchical organization of nanomaterials. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 42, p. 11717-11725, 2016.
93. ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2611-2617, 2006.
94. WANG, Z.; SCHLIEHE, C.; BIAN, K.; DALE, D.; BASSETT, W. A.; HANRATH, T.; KLINKE, C.; WELLER, H. Correlating superlattice polymorphs to internanoparticle distance, packing density, and surface lattice in assemblies of PbS nanoparticles. **Nano Letters**, v. 13, n. 3, p. 1303, 2013.
95. BOTET, R.; CABANE, B.; GOEHRING, L.; LI, J.; ARTZNER, F. How do polydisperse repulsive colloids crystallize? **Faraday Discuss.**, v. 186, n. 0, p. 229, 2016.
96. DE NIJS, B.; DUSSI, S.; SMALLENBURG, F.; MEELDIJK, J. D.; GROENENDIJK, D. J.; FILION, L.; IMHOF, A.; VAN BLAADEREN, A.; DIJKSTRA, M. Entropy-driven formation of large icosahedral colloidal clusters by spherical confinement. **Nature Materials**, v. 14, n. 1, p. 56, 2014.
97. SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. New York: CRC, 2005. 444p.
98. PICHLER, S.; BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; YAREMA, M.; SPRINGHOLZ, G.; TALAPIN, D. V.; HEISS, W. Evaluation of ordering in single-component and binary nanocrystal superlattices by analysis of their autocorrelation functions. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 1703-1712, 2011.
99. SHEVCHENKO, E. V.; TALAPIN, D. V.; O'BRIEN, S.; MURRAY, C. B. Polymorphism in AB13 Nanoparticle superlattices: an example of semiconductor-metal metamaterials. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, n. 24, p. 8741, 2005.