



# SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE Co@Au: ASPECTOS GERAIS

## SYNTHESES AND CHARACTERIZATIONS OF Co@Au: GENERAL ASPECTS

Vagner Sargentelli<sup>1</sup>



**Governo do Estado de Roraima**  
**Universidade Estadual de Roraima**  
*"Amazônia: patrimônio dos brasileiros"*

### DOCUMENTAÇÃO

### RETRATAÇÃO

A equipe editorial da revista **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento (ISSN 1981-4127)** comunica a publicação formal de retratação para remoção do artigo:

SARGENTELLI, V. SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE CO@AU: ASPECTOS GERAIS. **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 2-11, 2020. DOI: 10.24979/7. Disponível em: <https://periodicos.uerr.edu.br/index.php/ambiente/article/view/7>. Acesso em: 8 jul. 2020.

A pedido do autor, visto que o mesmo alega haver problemas insuperáveis no conteúdo do artigo que dependeriam de correções que demandam tempo, e que a publicação nesses termos é um risco tanto para a publicação, quanto para ele próprio.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Leonardo Costa de Oliveira, Professor**, em 08/07/2020, às 14:00, conforme Art. 5º, XIII, "b", do Decreto Nº 27.971-E/2019.



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Teixeira Falcão, Coordenadora do Curso de Geografia**, em 13/07/2020, às 15:47, conforme Art. 5º, XIII, "b", do Decreto Nº 27.971-E/2019.



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Parente Ferreira Dias, Coordenador do Curso de Filosofia**, em 13/07/2020, às 15:59, conforme Art. 5º, XIII, "b", do Decreto Nº 27.971-E/2019.



Documento assinado eletronicamente por **Isabella Coutinho Costa, Presidente do Comitê Editorial da Universidade Estadual de Roraima Edições**, em 15/07/2020, às 15:08, conforme Art. 5º, XIII, "b", do Decreto Nº 27.971-E/2019.



A autenticidade do documento pode ser conferida no endereço <https://sei.rr.gov.br/autenticar> informando o código verificador **0334935** e o código CRC **779D6D2A**.



## INTRODUÇÃO

Nanoestruturas magnéticas podem ser utilizadas em microeletrônica e em biomedicina (XU E WANG, 2007; SOBAL et al. 2002; MURZINA et al. 2009). O tamanho dessas partículas (1-100 nm) propicia uma ótima combinação entre propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas. Entre as aplicações podem ser citadas: memória magnética, transporte magnético de complexos bioquímicos, imagem de ressonância magnética etc. Entretanto, a maioria dos materiais magnéticos ideais apresenta grande facilidade de sofrer oxidação em condições ambientes, o que impede seus usos em aplicações biomédicas. Justamente por esse motivo, muitos desses materiais são biologicamente nocivos e não podem ser utilizados para estudos *in vivo* sem, antes, sofrerem modificações. Assim, grandes esforços têm sido feitos no estudo e no desenvolvimento de estruturas em escalas nano - métricas do tipo núcleo – escudo. A idéia é simplesmente cobrir essas estruturas com compostos que permaneçam estáveis em condições ambientes e que mantêm intactas as propriedades magnéticas do “núcleo” (QUENG E CHEN, 2008; ZONGHUAN et al., 2005; HALL et al., 2005).

Pode – se dizer que muitas pesquisas realizadas nas últimas décadas foram enfocadas em óxidos de ferro. Estas estruturas foram identificadas como proeminentes para experimentação devido às suas habilidades para produzir um momento de dipolo sobre a aplicação de um campo magnético. Entretanto, mais recentemente, algumas pesquisas têm colocado ênfase sobre as nanoestruturas compostas por outros metais de transição (Ni e Co e suas ligas)

(HALL et al., 2005). Estes metais possuem várias propriedades que são mais ideais do que àquelas observadas para os óxidos de ferro. Metais de transição nanoestruturados exibem comportamento ferromagnético, enquanto que àquelas de ferro exibem comportamento superparamagnético. As estruturas ferromagnéticas produzem um momento magnético maior do que as estruturas superparamagnéticas. Também, os metais de transição mantêm suas propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético, enquanto que as nanoestruturas de óxido de ferro não retêm. Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são estruturas núcleo – escudo apresentam uma definição magnética pobre e controlar suas propriedades magnéticas é difícil (HALL et al., 2005). Muitas complicações são encontradas em seus procedimentos de síntese, a saber: uma mistura de muitas fases de óxidos de ferro, baixa cristalinidade e grande dispersão no tamanho do “núcleo”. Todas essas confundem a interpretação das propriedades magnéticas. Além disso, se um “núcleo” magnético perfeito é desejado, é necessário desenvolver uma nova série de rotas sintéticas para cada “núcleo” (NABIKA, et al., 2003, AKOLEKAN, et al., 2005, BRAN E O’CONNOR, 2004).

As propriedades magnéticas de nanoestruturas são muito sensíveis ao seu tamanho e à sua forma. Geralmente, as pesquisas nas últimas décadas foram realizadas com nanoestruturas esféricas que apresentavam diâmetro menor do que 100 nm. Entretanto, atualmente, o desenvolvimento está centrado em nanohastes. Concernente ao interesse desse estudo, a forma das hastes é vantajosa porque, usando o mesmo volume de material do que uma nanoesfera correspondente, a nanohaste exi-

ARTIGO RETRATADO



birá um momento de dipolo maior sob a aplicação de um mesmo campo magnético (HALL et al., 2005). A ideia central desse tipo de estudo é o de fazer nanoestruturas de cobalto na forma de hastes. O cobalto é ideal porque possui uma alta susceptibilidade magnética. Todavia, este elemento de transição apresenta outras propriedades indesejáveis: oxida – se facilmente em condições ambientes (o que compromete seu uso em aplicações biomédicas e em gravações de dados) e é muito tóxico ao organismo humano (o que impede seu uso em aplicações *in vivo*) (HALL et al., 2005). Assim, a superfície de uma nanohaste de cobalto precisa ser modificada com outro tipo de material. Para a finalidade de cobrir a superfície do cobalto, o ouro é uma substância ideal, pois este metal é altamente estável em condições ambientes e pode ser usado para estudos *in vivo*. Também, o ouro é o material nano – particulado mais explorado e é comumente usado para ancoragem biomolecular (ZONGHUAN et al., 2005; HALL et al., 2005; NABIKA et al., 2003).

Diante do exposto acima, este artigo tem o objetivo de apresentar uma comparação entre as rotas sintéticas via redução química, mais utilizadas até o presente momento para se obter cobalto núcleo e escudo Co@Au.

#### APRESENTAÇÕES DAS SÍNTESES DE CO@AU E SEUS PRINCIPAIS RESULTADOS.

Alguns autores apresentaram uma síntese de Co@Au através de um método que envolve uma reação em solução não aquosa. De modo resumido, a síntese é descrita abaixo e apresentada esquematicamente na Figura 1 (BAN E O'CONNOR,

2004).

Solução A: cloreto de cobalto II,  $\text{CoCl}_2$ , dissolvido em 1-metil-2-pirrolidiona (NMPO).

Solução B: sódio metanoato dissolvido em 1-metil-2-pirrolidiona e n-hexano.

Solução C: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dissolvido em 1-metil-2-pirrolidiona.

A solução A foi adicionada, vagarosamente e com agitação, à solução B à temperatura ambiente. A cor da mistura reacional mudou rapidamente para marrom escuro. A solução foi posteriormente agitada por duas horas e, então, centrifugada para remover o cloreto de sódio. Uma pequena quantidade do reagente 4-benzilpiridina foi então, adicionada à solução, a qual foi aquecida e refluxada a 165 °C por três horas. Após esse período, a solução foi resfriada à 60 °C, sendo obtido uma mistura preta. Esta solução foi adicionada à solução C. A mistura reacional resultante foi agitada e aquecida a 125 °C por quatro horas, obtendo – se uma solução de coloração azul. Após a reação, o sistema foi centrifugado para obter uma pasta preta. Todas as operações descritas foram efetuadas em atmosfera inerte. A amostra foi, então, lavada com etanol, 80% de solução de ácido clorídrico e etanol, por três vezes. Após a última etapa, a amostra foi seca em vácuo. A síntese propiciou a formação de nanoestruturas de Co@Au nas quais o tamanho de partícula do “núcleo” foi de aproximadamente 6 nm e o escudo com dimensões da ordem de 2 nm. A difração de raios X apresentou picos atribuídos à difração do ouro, sem, no entanto, serem observados picos referentes ao cobalto ou ao seu óxido. Os resultados das propriedades magnéticas mostram uma saturação magnética da or-

ARTIGO RETIRADO

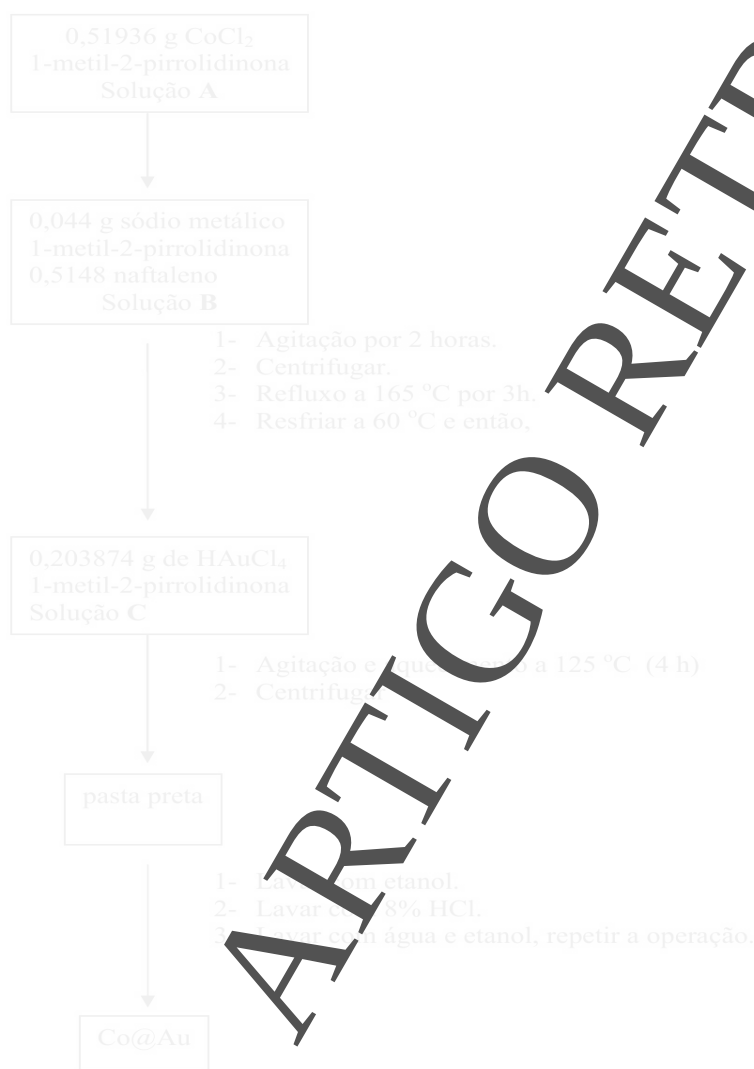


dem de 140 meu/g.

Em um procedimento sintético muito similar ao descrito nos dois parágrafos precedentes, Bao, Calderon & Krishmann, dissolveram  $4 \times 10^{-6}$  mol de cobalto em 5 mL de tolueno, usando a sonificação e, em seguida, deararam a solução com argônio. A solução foi aquecida a 105 °C e a solução de ouro, formada pela dissolução de 0,01 g de  $[(C_6H_5)_3P]AuCl$ , 0,05 mL de oleilamina e 3 mL de tolueno, foi adicionada. A mistura reacional foi mantida a 105 °C, obtendo – se uma solução amarela escura e a formação de Co@Au (BAO, CALDE-

ROM E KRISHMANN, 2005). Os autores obtiveram uma dimensão para o “núcleo” da ordem de 9 nm e para o escuro da ordem de 12 nm. Também, o experimento mostrou nucleação de cobalto com diâmetro médio de 8 nm.

Os mesmos autores, citados no parágrafo precedente publicaram dois anos mais tarde, uma metodologia de síntese de Co@Au usando um composto organometálico de ouro como precursor e um solvente não polar. Neste trabalho, que envolveu a decomposição térmica do octacarbonil de dicobalto,  $Co_2(CO)_8$  foi dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (DCB), formando uma solução escura. Esta solução foi, então, adicionada a uma solução, pré – aquecida a 180 °C, constituída de DB, ácido oléico (AO) e trioctilamina (TA). A mistura reacional foi refluxada por quinze minutos. O sólido obtido foi separado e lavado com metanol, obtendo – se, desse modo, nanopartículas de cobalto (BAO, CALDEROM E KRISHMANN, 2007). Na sequência do procedimento sintético, o cobalto obtido na síntese anterior foi disperso em tolueno, formando uma solução homogênea de coloração escura. Esta solução foi aquecida, vagorosamente e sob atmosfera de argônio, a 95 °C. A solução precursora de ouro foi obtida dissolvendo – se  $[(C_6H_5)_3P]AuCl$  e oleilamina (OL) em tolueno, sob atmosfera inerte. Então, a solução precursora de ouro foi adicionada à solução precursora de cobalto, a 95 °C, e mantida nesta



**Figura 1:** Síntese de nanopartículas de Co@Au em solução não aquosa (Ban e O’Connor, 2004).



temperatura por uma hora. Uma solução amarela escura foi obtida, conduzindo à formação de Co@Au. A síntese está esquematizada na Figura 2. O trabalho resultou na obtenção de um “núcleo” da ordem de 5 - 6 nm e o escudo entre 1,5 - 2,0 nm. A difração de raios X apresentou picos atribuídos à forma estrutural do  $\epsilon$  do cobalto, bem como à formação do ouro. Os resultados das propriedades magnéticas, efetuados com medidas de magnetização dependentes da temperatura, mostraram um pico fino a 55 K, sugerindo que as partículas obtidas são superparamagnéticas à temperatura ambiente e paramagnéticas abaixo de 55 K (BAO, CALDEROM E KRISHMANN, 2007).

Partindo do princípio de que a escolha do precursor metálico, da concentração do ligante e da mobilidade do ligante podem orientar a formação de Co@Au, Wetz et al., desenvolveram duas metodologias de síntese, utilizando diferentes precursores de ouro:  $[(C_6H_5)_3P]AuCl$  e  $[AuCl(tht)]$ , tht = tetrahidrotiofeno (WETZ et al., 2007). Estes autores obtiveram nanopartículas de cobalto pelo procedimento da deposição de um composto organometálico sobre hidrogênio na presença de uma cadeia longa de amínia e presença de um ácido. O composto escolhido foi  $[Co\{N(SiEt_3)_2\}_2]$  sobre  $H_2$  na presença de  $AuCl_3$  e decilamina (HA). A reação de  $[(C_6H_5)_3P]AuCl$  com uma suspensão de nanohastes de cobalto (55% de Co) em tolueno a  $200^\circ C$ , conduziu a formação de Co-Au. O mesmo produto foi obtido empregando – se  $[AuCl(tht)]$  O trabalho mostrou que

o controle químico do precursor de ouro e do ligante permitiu controlar o processo de crescimento das nanopartículas de ouro. Todavia, não foram evidenciadas diferenças significativas no produto final, Co@Au, em comparação com os diferentes precursores de ouro utilizados ((WETZ et al., 2007).

A síntese de nanopartículas de Co@Au também foi efetuada. (CHENG E WALKER, 2007). O procedimento é resumidamente descrito a seguir e apresentado esquematicamente na Figura 3.

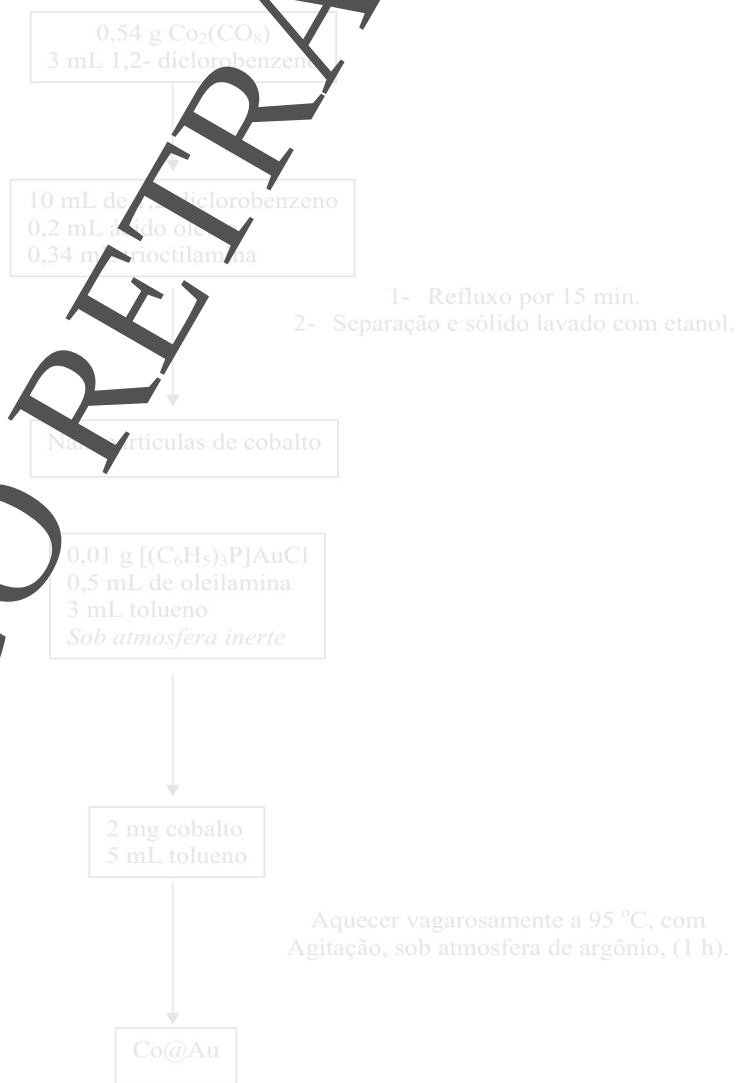


Figura 2: Síntese de Co@Au através de um organometálico de ouro (BAO, CALDEROM E KRISHMANN, 2007).



Óxido de trifenilfosfina (OTF) e ácido oléico foram deaados em argônio por vinte minutos. Então, um volume de DB foi introduzido no frasco sob atmosfera de argônio. A solução foi aquecida ao refluxo (~ 182 °C) e  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , diluído em DB, foi rapidamente adicionado à mistura. A reação continuou por 10 minutos e, então, uma solução coloidal foi extraída e guardada em um frasco sob atmosfera de argônio. Um mililitro desta solução foi centrifugado em condições ambientes. O precipitado foi redisperso em tolueno contendo AO. A solução, assim obtida, foi usada para preparar Co@Au. A solução precursora de ouro foi constituída de didodecil-dimetilamônio (DA) e  $\text{AuCl}_3$  em tolueno. A solução redutora foi formada por borohidreto de tetra – butilamônio (BHTBA) em tolueno e didodecildimetilamônio, Figura 3. O procedimento sintético elaborado resultou na obtenção de nanopartículas da ordem de 14,2 nm com um desvio padrão da ordem de 3,6 nm. A difração de raios X mostrou ouro na estrutura cúbica de face centrada e o cobalto na estrutura  $\epsilon$ . Os resultados das medidas magnéticas mostraram que o cobalto apresenta ferromagnetismo a 5 K com coercividade de 12,0 kA/m (CHENG E WALKER, 2007).

Outros autores descreveram um método para a obtenção de Co@Au à temperatura ambiente através da reação galvânica de uma única etapa que envolve nanopartículas magnéticas de cobalto e  $\text{HAuCl}_4$ , ex-

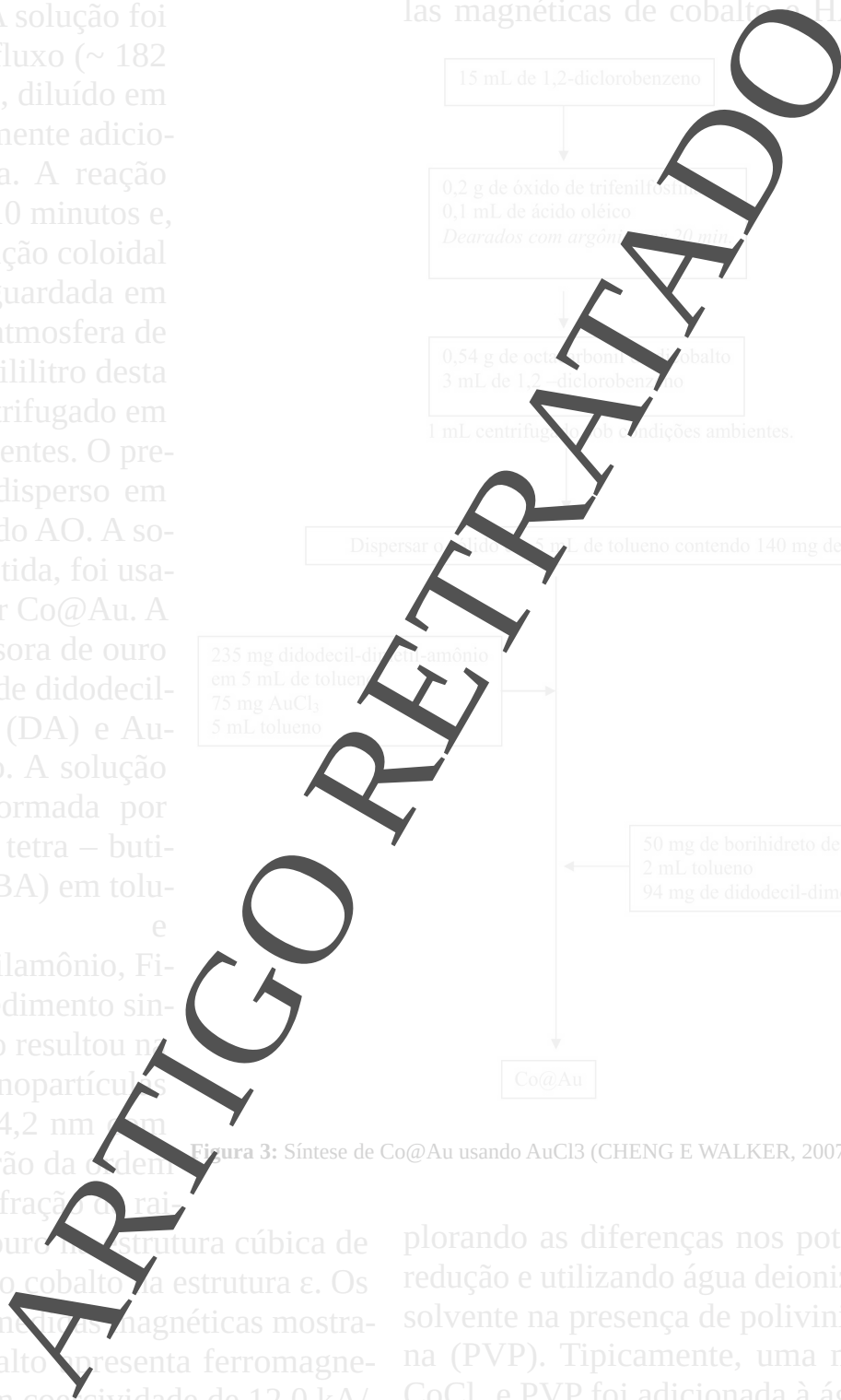


Figura 3: Síntese de Co@Au usando AuCl3 (CHENG E WALKER, 2007).

plorando as diferenças nos potenciais da redução e utilizando água deionizada como solvente na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Tipicamente, uma mistura de  $\text{CoCl}_2$  e PVP foi adicionada à água deionizada deaada com nitrogênio. Após dispersão com ultrassom e borbulhamento de





nitrogênio, adicionou – se uma solução de borohidreto de sódio, aplicando - se um campo magnético externo à mistura reacional. Em seguida, foi adicionada à mistura reacional uma solução de  $\text{HAuCl}_4$  (em solução aquosa com pH 7,0 ajustado com  $\text{NaOH}$ ). Após a reação, a mistura foi centrifugada e o material obtido foi caracterizado. O procedimento sintético possibilitou a formação de nanopartículas de cobalto com estruturas fcc revestidas com uma camada de ouro que apresentou estrutura cúbica de face centrada. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a amostra obtida é composta por inúmeras nanoesferas com partículas uniformes de diâmetro de aproximadamente 112 nm (LU et al., 2010).

## DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 resumem as sínteses apresentadas e a Tabela 3 o tamanho das partículas de cobalto de alguns procedi-

mentos sintéticos.

Constata – se que os diferentes precursores de cobalto foram utilizados, sendo que o método de decomposição térmica do  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  foi o preferido para a obtenção de nanopartículas de cobalto. As metodologias de sínteses produziram partículas esféricas, com exceção do trabalho de Wetz et al., que, partindo de  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}]$ , obtiveram nanolastes de cobalto. Isto é relevante em que concerne à maximização das propriedades magnéticas das nanopartículas  $\text{Co}@Au$  obtidas. Já o trabalho de Cheng e Walker, tendo o  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  como composto de partida para a obtenção do cobalto metálico, reporta a formação de nanopartículas de cobalto na forma  $\epsilon$ , contudo com um tamanho de escudo maior em comparação com os outros métodos sintéticos. A utilização de surfactantes tem por objetivo evitar a aglomeração de partí-

Composto de cobalto	Solvente	Surfactante	Agente redutor	Referência
$\text{CoCl}_2$	NMPO	-	$\text{Na}^0$	Ban e O'Connor, 2004.
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	DB	AO	TA	Bao, Calderom e Krishmann, 2007.
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Tolueno	AO	TA	Bao, Calderom e Krishmann, 2005.
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}]$	HA	AO	$\text{H}_2$	Wetz, et al. 2007.
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}]$	HA	AO	$\text{H}_2$	Wetz, et al. 2007.
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	DB	AO	OTF, BHTBA	Cheng, Walker, 2007.
$\text{CoCl}_2$	Água	PVP	$\text{NaBH}_4$	Lu, et al. 2010.

NMPO = 1-metil-2-pirolidiona, DB = 1,2-diclorobenzeno, AO = ácido oléico, TA = trioctilamina, HA = hexadecilamina, OTF = Óxido de trifetilfosfina, BHTBA = tetra – butilamônio.

**Tabela 1:** Resumo dos métodos preparativos de  $\text{Co}@Au$ . Soluções de cobalto.

Composto de ouro	Surfactante.	Solvente	Referência
$\text{HAuCl}_4$	-	NMPO	Ban e O'Connor, 2004.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Au}$	OL	Tolueno	Bao, Calderom e Krishmann, 2007.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Au}$	OL	Tolueno	Bao, Calderom e Krishmann, 2005.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{AuCl}$	-	Tolueno	Wetz, et al. 2007.
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Au}(\text{tht})$	-	Tolueno	Wetz, et al. 2007.
$\text{HAuCl}_4$	DA	Tolueno	Cheng, Walker, 2007.
$\text{HAuCl}_4$	-	Água	Lu, et al. 2010.

tht = tetrahidrotiofeno, OL = oleínamina.

**Tabela 2:** Resumo dos métodos preparativos de  $\text{Co}@Au$ . Soluções de ouro.



A comparação dos métodos descritos neste trabalho mostra que os procedimentos sintéticos resultaram em nanopartículas de Co@Au similares. Os tamanhos das várias nanopartículas, suas propriedades magnéticas e suas estruturas não são significativamente diferentes umas das outras. Todavia, o ouro modifica, em parte, as propriedades magnéticas do cobalto. Além disso, foi obtido cobalto em uma forma estrutural não usual, a forma  $\epsilon$ . Assim, a principal diferença entre estes procedimentos sintéticos está no trabalho experimental desenvolvido. Apesar da síntese mostrada na Figura 1 exigir maior trabalho experimental, seu custo é menor em comparação com as demais, sendo que se obtém um tamanho adequado de nanopartículas de cobalto e uma fina espessura para a camada de ouro. Contudo, a reprodutibilidade dos resultados necessita ser averiguada.

O interesse na preparação do sistema Co@Au deve – se às suas potenciais aplicações em biomedicina, principalmente em estudos in vivo, já que o ouro é uma substância inerte e passível de sofrer ancoragem biomolecular. Para a aplicação tecnológica de um determinado material é preciso que o mesmo apresente reprodutibilidade em suas propriedades quando repetidas vezes é produzido. Portanto, deve apresentar sempre a mesma composição. Esta é uma etapa que precisa ser superada para a preparação do sistema núcleo – escudo de cobalto e ouro. Isto porque os seguintes parâmetros necessitam ser controlados, a saber:

- distribuição do tamanho das nanopartículas de cobalto. É necessária a obtenção de partículas com tamanhos

homogêneos;

- estrutura cristalina uniforme. Não é adequada a obtenção de materiais que apresentem o cobalto em mais de uma estrutura cristalina;

- forma homogênea das nanopartículas. Preferencialmente cobalto na forma de nanohaste.

Apesar das sínteses aqui apresentadas, tamanhos de partículas adequados (ou seja, em escala nanométrica) o controle das variáveis acima ainda precisa ser efetivamente obtido. Ademais, sugere – se a utilização de agentes redutores brandos. Isto porque a cinética de redução afeta a distribuição do tamanho de partículas, assim, acredita – se que quanto mais lento o processo de redução for, tanto maior é a possibilidade de se obter uma distribuição de partículas homogênea.

#### CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Nanopartículas de Co@Au podem ser obtidas por várias metodologias diferentes. A comparação dos resultados mostra pouca variação entre as propriedades das nanopartículas de Co@Au obtidas por distintas vias de redução química. Assim, pôde ser constatado que a maior diferença está no trabalho experimental desenvolvido para a obtenção de Co@Au e o custo da rota sintética (visando, principalmente a colocação de um produto comercialmente acessível). Consta - se que em adição à proteção de nanopartículas de cobalto contra a oxidação, o escudo de ouro pode proporcionar uma variada possibilidade de funcionalização de sua superfície, principalmente em se tratando da aplicação de Co@Au em biomedicina. Assim, apesar das sínteses aqui relatadas descreverem a

ARTIGO RETRATADO





obtenção do sistema Co@Au, conclui – se que o sistema Co@Au ainda merece ser estudado em maiores detalhes para a maximização de suas propriedades, especialmente no que diz respeito a maximização em uma escala que possa ser importante do ponto de vista comercial.

## REFERÊNCIAS

Akolekar, D. B, Bhargava, S. K, Foran, G., Takahashi, M. Studies on gold nanoparticles supported on iron, cobalt, manganese, and cerium oxide catalytic materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238 78-87, 2005.

BAN, Z.; O'CONNOR, C. A novel synthesis of Co Au nanoparticles and characterization. **Journal NSTI- Nanotechnology**, v. 3, 320-322, 2004.

BAO, Y.; CALDERON, H.; KRISHMANN, K. M. Controlled Synthesis and Characterization of Co-Au Core-shell Nanoparticles. **Materials Research Society Symposium Procedures**. 877E, S. 3.4.1 - S.3.4.6, 2005.

BAO, Y.; CALDERON, H.; KRISHMANN, K. Synthesis and Characterization of Magnetic-Optical Co-Au Core-shell Nanoparticles. **Journal of Physics: Chemistry**. C, 111, n.5, 1941-1944, 2007.

CHEN, S. L.; Cheng, H. Y. Enhanced growth of CoSi<sub>2</sub> thin films on (100)Si with Co/Au/Co sandwich structures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 2-3, 441-445, 2008.

CHENG, G.; WALKER, A. R. H.; Synthesis and characterization of cobalt/gold bimetallic nanoparticles. **Journal Magnetism Magnetism Materials**, v. 311, n. 1, 31-35, 2007.

HALL, J.; DRAVID, V. P.;ASLAM, M.

Templated Fabrication of Co@Au Core-Shell Nanorods. **Nanoscope**, v. 2, n.1, 67-71, 2005.

LU, Y.; ZHAO, Y.; YU, L.; DONG, L., SHI, C.; Dong, L.; SHI, C.; XU, M-J; Xu, Y-J; L-P Wen, L-P; YU S-H. Hydrophilic Co@Au Yolk/Shell Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Application to Gene Delivery. **Advanced Materials**, v. 22, 1, 1407-14011, 2010.

MURZINA, T. V.; SHIBARSHIN, A. V.; KOLMYCH, K. A.; GAN'SHINA, E. A.; AKTSIPETROV, S. A.; STOGNIJ, A. I.; NOVITSKI, N. N.; STASHKEVICH, A. **Journal Experimental Theory Physics**, v. 109, n. 10, 2009.

NANAKI, H.; MIZUHATA, M.; KAJINAMI, A.; DAKI, S.; AKAMATSU, K. Preparation and Characterization of Au/Co Nano-alloys. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 559, 99-102, 2003.

SEBAL, N. S.; HILGENDORF, M.; MOEWALD, H.; GIERSIG, M.; SAPASOVA, M.; RADETIĆ, T. Synthesis and Structure of Colloidal Bimetallic Nanocrystals: The Non-Alloying System Ag/Co. **Nano Letters**, v. 2, n. 6, 621-624, 2002.

WERTZ, F.; SOULANTICA, K.; FALQUI, A.; RESPAUD, M.; SNOUK, CHAUDRET, B. Hybrid Co–Au Nanorods: Controlling Au Nucleation and Location. **Angewandte Chemistry International Edition**, v. 46, n. 37, 7079-7081, 2007.

XU, Y-H.; wang, J-P. Magnetic Properties of Heterostructured Co–Au Nanoparticles Direct-Synthesized From Gas Phase. **IEEE Transactions on Magnetism on Magnetism**, v. 43, n. 6, 3109 – 3111, 2007.

ARTIGO RETIRADO



ZONGHUAN, L.; MALCOLM, D. P.;ZHANHU, G.; GOLUB, V. O.; KUMAR, C. S. S. R.; LVOV, Y. M. Magnetic Switch of Permeability for Polyelectrolyte Microcapsules Embedded with Co@Au Nanoparticles. *Langmuir*, v. 21, n. 5, 2042-2050, 2005.

ARTIGO RETRATADO