

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**FILMES POLIMÉRICOS DOPADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO**

GUSTAVO BRAGA ALCÂNTARA

Brasília, 15 de julho de 2011

TESE DE DOUTORADO

**FILMES POLIMÉRICOS DOPADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO**

GUSTAVO BRAGA ALCÂNTARA

ORIENTADORA:

Prof^ª. Dr^ª. MARIA APARECIDA GODOY SOLER

COORIENTADOR:

Prof. Dr. LEONARDO GIORDANO PATERNO

Brasília, 15 de julho de 2011

A todas as famílias: Bragas, Alcântaras, Limas, Alves, Ribeiros, de Aquinos, de Albuquerque, da Silvas, de Menezes, de Carvalhos, Pessoas, Lopes, que de alguma maneira se intercalaram e trouxeram mais um Físico ao mundo.

À Universidade de Brasília, minha
morada durante 21 semestres, onde
me tornei Garoto, Homem, Gustavo e
Físico. Vou sentir muita falta.

Agradecimentos

Aos meus pais, Edésio e Margô, por acreditarem no meu trabalho, na minha carreira e por me amarem incondicionalmente, superando as suas próprias crenças, suas dificuldades, seus medos e seus receios.

À professora Maria Aparecida Godoy Soler, pelos oito anos me apoiando no PIBIC, no mestrado e no doutorado. Aprendi muito com a minha mãe acadêmica, suas manias são minhas manias, sua forma de ver a ciência é minha forma de ver a ciência. Um Físico é acima de tudo um político, um agregador, um poliglota no conhecimento. Estou plenamente satisfeito.

Ao professor Leonardo Giordano Paterno, por ser meu pai acadêmico. Um pesquisador não deve ser obtuso, muito menos formal. Suas manias também são minhas manias, seu sucesso é o meu sucesso. Num mundo que evolui constantemente, a orientação tem que ultrapassar a barreira de pupilo e professor e ir para o mundo dos pares.

Aos meus irmãos, Francisca, Igor e Sarah, pelo amor de sangue e de coração. O meu sucesso é o sucesso de vocês.

À minha cunhada, Lígia, e ao meu sobrinho, Kaio, pela alegria de viver e por se tornarem parte da minha família.

Ao meu companheiro, Filipe, por me amar e verdadeiramente me entender. O universo menospreza o tempo de vida de um ser humano. Por isso, devemos aproveitá-la ao máximo, sem nos importarmos com questões que atrapalham a nossa felicidade.

À minha segunda mãe, Tereza, que cuidou de mim no segundo em que eu nasci e à minha afilhada, Camilla, cujos dois "l" foram minha culpa e mostra que ser pai é difícil, mas prazeroso.

À minha saudosa avó Francisca, que sempre acreditou em mim e que sempre me fez querer mais e mais. Sinto sua falta. Ao meu saudoso avô Raimundo, que

sempre foi o pilar principal dos Alcântaras. Ao meu saudoso avô Moisés, que será a primeira pessoa que abraçarei ao entrar no céu.

À minha querida e amada avó Sebastiana, que me permitiu conhecer um pouco da história da minha família com suas lembranças. Os seus ensinamentos ao longo de 90 anos só provam que devemos querer viver, sempre.

Aos meus 22 tios, 171 primos e agregados pela imensa família que eu tanto amo e da qual me orgulho.

À minha querida amiga, Bruna, que de tão loucos, somos os mais bem resolvidos. Ela prova a cada dia o que a minha crença científica custa a acreditar: almas gêmeas existem.

Ao meu amado amigo Igor, que apesar de todas as suas novelas indomexicanas representa tudo o que eu acredito a respeito de amizade.

À minha amiga Ana Cristina, que é um exemplo de integridade, inteligência, profissionalismo e companheirismo. Se o Brasil produzisse uma Ana Cristina por dia, seríamos um país melhor.

Ao meu grande amigo Zé, no qual sempre me espelhei e que de tanta amizade, contaminei-o com o meu amor pela França. Será o melhor ano de nossas vidas.

Ao meu primeiro amor, Maíra, que, mesmo lidando com 300 estudantes todo dia, é a minha tranquilidade, aceitação e “zero-julgamento”.

Às amigas Talita e Luana, pela amizade e pelo acolhimento em São Paulo. Sem elas, talvez esse doutorado fosse mais difícil. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos Diguinho, Titi e Evandro, por sermos um time de lindos, loiros e japoneses. À minha amiga Stella, que além de gata é física. Você é a melhor. Acredite. À minha grande amiga Susanne, que me acolheu em todos os lugares onde eu fui. Sua alegria é contagiante e a sua beleza inebriante. À minha amiga Steph, que lê tudo o que eu queria ler, sabe tudo o que eu queria saber e que

prova que inteligência e beleza andam juntas. Ao meu amigo Álvaro, por ser a minha fonte de inspiração. Aos amigos/professores Vivi e Pedão, por serem exemplos de homens, caráter e companheirismo. Ao amigo Binho, por ser parceiro de todas as horas. À amiga Camila Messias, por ser tão gata, mas tão gata, tão inteligente, mas tão inteligente, que chega a ser difícil de acreditar. Ao amigo Raphael, por sua capacidade de integração, companheirismo e inteligência. Espero-te no doutorado. Ao amigo Fábio Nakagomi, por ser a alma do CNANO. Pelos meus amigos físicos, físicos honorários e não físicos que passaram pela a minha vida. Muito obrigado.

Aos amigos de São Paulo, Camila Gregorut, Guilherme Braga, Sérgio, Nadja, John, Roberto, Juliana e Gerson, pelo acolhimento na EPUSP. Sinto-me um engenheiro. Quase.

Aos amigos de São Carlos, André Sampaio, Elen, Nathália e Quésia, pelo acolhimento na UFSCar. Sinto-me um químico. Quase.

Aos amigos do Instituto de Biologia da UnB, Juliana, Paula, Débora, Misléia, Khesller, Mayara, Carol, João, Marcella, Bruno, Shélida, Elaine, pelo acolhimento no MET. Sinto-me um biólogo. Quase.

À professora Emília C. D. Lima, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás - UFG, pelas medidas de difração de raios-X, pelo protocolo da síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto e pela gentileza e cordialidade.

À professora Sônia Nair Bão, do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília, pela disponibilidade do Microscópio Eletrônico de Transmissão para as medidas de tamanho das nanopartículas.

Ao Dr. Marcelo Pereira Silva, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo - Campus São Carlos, pelas medidas de microscopia de força atômica e discussões realizadas.

Ao professor João Paulo Sinnecker, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, pelas medidas magnéticas.

Ao professor Fernando Josepetti Fonseca da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela disponibilidade das instalações do Laboratório de Microeletrônica EPUSP para fabricação das amostras para a realização das medidas elétricas e pelo apoio durante o período em que fiz parte do Grupo de Eletrônica Molecular.

Ao professor Ronaldo Censi Faria do Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos, pela disponibilidade do equipamento para estudos da microbalança de Quartzo e pelo apoio e colaboração.

Aos professores Sebastião William da Silva e Paulo César de Moraes, pelo apoio e pelas discussões realizadas.

À funcionária Euzilene, pela ajuda em resolver todos os problemas burocráticos durante a período do doutorado. Muito obrigado.

Aos funcionários da secretaria do Instituto de Física, Angélia, Sandra e Thalles que sempre me atenderam com a maior simpatia e disponibilidade.

Ao CNPQ por prover o desenvolvimento deste trabalho.

“As a young teenager I looked desperately for things to read that might excuse me or assure me I wasn’t the only one, that might confirm an identity I was unhappily piecing together.”

Edmund White

Resumo

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar novos nanocompósitos híbridos formados por nanopartículas de ferrita de cobalto e sistemas polieletrólíticos tais como o poli(estireno sulfonato de sódio), o poli(3,4-etilenodioxítiofeno)/poli(ácido estireno sulfônico) e a polianilina, depositados por meio da técnica de automontagem camada por camada. O trabalho teve início com o estudo detalhado da cinética de adsorção das nanopartículas sobre substrato sólido, e sobre multicamadas de polieletrólitos durante a deposição de filmes ultrafinos *in situ*, utilizando a técnica de microbalança de quartzo. Em seguida os nanocompósitos depositados por meio da técnica automontagem formando filmes de multicamadas, foram caracterizados visando investigar a morfologia e as propriedades magnéticas e elétricas. Observou-se que o processo de adsorção é um processo cinético espontâneo de primeira ordem e se torna mais lento à medida que a deposição das camadas se torna distante do substrato. Os dados obtidos por meio das medidas de microbalança de quartzo indicam também uma forte interação entre as nanopartículas e o substrato/polieletrólito. O estudo dos filmes com estrutura de multicamadas polímero/nanopartículas depositados pela técnica de automontagem camada por camada mostra uma morfologia tipicamente globular das nanopartículas predominante em toda a superfície do filme, sem segregação de fase. No estudo das propriedades elétricas dos filmes, observou-se que os nanocompósitos se assemelham a um dielétrico e a análise dos seus espectros de impedância indicou que eles podem apresentar propriedades diferenciadas, com respostas elétricas distintas para um mesmo analito, quando foram testados em arranjos de sensores químicos não específicos, como a língua eletrônica.

Abstract

This work deals with synthesis and characterization of new hybrid nanocomposites comprised by cobalt ferrite nanoparticles and polyelectrolyte systems such as sodium sulfonated polystyrene, poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrene sulfonic acid) complex, and polyaniline deposited via the electrostatic layer-by-layer assembly technique. A detailed study of the kinetics of adsorption of nanoparticles on solid substrate, and on multilayers of polyelectrolytes during the in situ deposition of the ultrathin films using the quartz microbalance technique was previously performed. Then multi-bilayers films deposited by the layer-by-layer technique were characterized in order to investigate their morphology, magnetic and electrical properties. It was observed that the adsorption is a spontaneous first order kinetic process and becomes slower as the deposition of layers becomes further from the substrate. The data obtained by means of quartz microbalance measurements also indicate a strong interaction between nanoparticles and the substrate / polyelectrolyte. The study of films with multilayer structure of polymer / nanoparticle assembled by layer-by-layer technique shows a typical globular morphology of nanoparticles throughout the surface of the film without phase segregation. In the study of electrical properties of the films, it was observed that the nanocomposites are similar to a dielectric material and an analysis of their impedance spectra indicate that they may have different properties with different electrical responses to a same analyte, when they were tested in arrays of non-selective chemical sensors, popularly known as electronic tongue.

Sumário

1	Introdução	1
2	Física dos Materiais	7
2.1	Materiais Magnéticos	7
2.1.1	Superparamagnetismo	11
2.1.2	Anisotropia Magnética	14
2.1.3	Interação de troca	16
2.2	Estrutura Cristalina dos Óxidos de Ferro	17
2.3	Fluidos Magnéticos	21
2.4	Sistemas Nanoparticulados	26
2.5	Polímeros Conjugados	28
3	Técnicas de caracterização	32
3.1	Difração de raios-X	33
3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	34
3.3	Microbalança de quartzo (QCM)	34
3.4	Microscopia de Força Atômica	39
3.5	Espectroscopia no UV-visível	41
3.6	Espectroscopia Raman	43
3.6.1	Efeito Raman	43
3.6.2	Espectroscopia Raman aplicada a óxidos de ferro	47

3.7	Medidas Magnéticas	50
3.8	Espectroscopia de Impedância	53
4	Procedimentos Experimentais	59
4.1	Materiais	59
4.2	Síntese das nanopartículas magnéticas	60
4.2.1	Caracterização das nanopartículas magnéticas	62
4.3	Preparação dos substratos	65
4.4	Estudo da cinética de adsorção das nanopartículas de ferrita de cobalto em substratos planos por meio da técnica QCM	67
4.5	Morfologia de camadas de nanopartículas de ferrita de cobalto adsorvidas em substratos planos	70
4.6	Estudo <i>in situ</i> da deposição de filmes ultrafinos por meio da técnica QCM	70
4.7	Filmes poliméricos dopados com nanopartículas de ferrita de cobalto .	71
4.8	Espectroscopia de Impedância	74
5	Resultados e Discussões	79
5.1	Estudo da cinética de adsorção de nanopartículas de ferrita de cobalto em substratos planos	79
5.1.1	Teoria de adsorção de Langmuir	83
5.2	Estudo morfológico das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ adsorvidas em substratos planos	90
5.3	Estudo <i>in situ</i> da deposição de filmes ultrafinos por meio da técnica QCM	93
5.4	Multicamadas polímero/nanopartículas depositadas pela técnica de automontagem	98
5.4.1	Monitoramento da deposição por meio da espectroscopia UV-vis	98

5.4.2	Microscopia de Força Atômica	99
5.4.3	Espectroscopia Raman	105
5.4.4	Medidas Magnéticas	109
5.5	Caracterização das Propriedades Elétricas dos Nanocom-pósitos com Espectroscopia de Impedância	111
5.5.1	Avaliação da resposta elétrica dos nanocompósitos em solução	117
6	Conclusões	124
	Referências	127
A	Apêndice	149
A.1	Artigo publicado dentro do contexto desta tese	149
A.2	Artigo publicado fora do contexto desta tese	162

Lista de Tabelas

3.1	Identificação dos modos vibracionais da $CoFe_2O_4$ para material na forma de bulk e nanoparticulado obtidos da literatura.	50
4.1	Descrição das amostras utilizadas em cada técnica de caracterização.	74
5.1	Valores estimados para $\Gamma(\infty)$, k_{obs} e massa adsorvida em função da concentração das nanopartículas no FM.	85
5.2	Valores dos parâmetros k_a e k_d , da constante de Langmuir K e da energia livre padrão de Gibbs ΔG_{ads}	87
5.3	Valores de estimados a partir dos dados mostrados na Figura 5.9 e ajustados com a equação do processo cinético de primeira ordem (equação 5.3), para as amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM}$ relativas à 1 ^a , 3 ^a , 5 ^a e 10 ^a camada de nanopartículas adsorvida no substrato e sobre o polímero das amostras de fluido magnético de concentração AM-A e AM-B. A massa adsorvida foi calculada a partir da equação 3.3	97
5.4	Valores de rugosidade obtidos para as estruturas de $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$, $(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{En}$ com n= 1, 3, 5 e 10 bicamadas.	100

Lista de Figuras

2.1	Magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos. Figura modificada de [56].	9
2.2	Esquema que mostra a formação de parede de domínio energeticamente mais favorável na interface entre duas regiões com magnetizações contrárias. Figura modificada de [55].	10
2.3	Curva de histerese magnética de um material ferromagnético.	12
2.4	(a) A região rosa representa o superparamagnetismo e a região verde e amarela o ferromagnetismo. (b) Diagrama de energia de partículas magnéticas, mostrando o ferromagnetismo em uma partícula grande (em cima) e o superparamagnetismo em pequenas partículas (embaixo). Figura modificada de [63].	13
2.5	Esquema da estrutura espinélio formada por uma rede fcc de ânions de oxigênios (esferas maiores), com sítios preenchidos por cátions (esferas menores). Os sítios A e B são também representados. Figura modificada por [56].	19
2.6	Esquema dos sítios octaédricos e tetraédrico para a Fe_3O_4 . As esferas maiores são os átomos de oxigênio. Figura modificada de [57].	21
2.7	Representação de duas partículas com diâmetro d em um líquido carreador; a espessura da camada protetora é δ (camada iônica e/ou molecular), s é a distância e superfície a superfície das partículas e r é a distância entre os centros das partículas.	23

2.8	Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados: a) poliacetileno; b) polipirrol; c) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e d) polianilina.	31
3.1	Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEOL 1011 localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília.	35
3.2	Corte AT do cristal de quartzo. Figura modificada de [106]	36
3.3	Equipamento utilizado para as medidas de QCM.	38
3.4	Esquema do microscópio de força atômica. Figura modificada de [110]. . .	40
3.5	Esquema dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. A luz incidente com frequência ω gera um espalhamento de luz elástica (Rayleigh) e dois espalhamentos inelásticos de frequência $\omega - \omega_0$ (Stokes) e $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes).	46
3.6	Espectro Raman da amostra de ferrita de cobalto bulk obtido por Z. Q. Wang. [126]O ajuste dos dados foi realizado considerando funções lorentzianas.	49
3.7	Equipamento utilizado para a realização das medidas Raman.	51
3.8	Comparação das ordens de grandeza de campos magnéticos em escala logarítmica.	52
3.9	Esquema do interior do criostato utilizado no magnetômetro SQUID-DC. Figura obtida de Araújo [136].	53
3.10	Ilustração de línguas e narizes eletrônicos com suas contrapartes humanas.	54
3.11	Esquema do arranjo experimental utilizado para realizar as medidas de espectroscopia de impedância.	55
3.12	Visão transversal da estrutura composta por um IME coberto por um filme ultrafino imersa em um eletrólito e (b) esquema do circuito equivalente, figura modificada de Riul Jr. [145]	56
4.1	Estrutura química da dispersão PEDOT:PSS.	60

4.2	Esquema do processo de síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto. (a) Síntese da nanopartícula por meio da coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} ; (b) Passivação das nanopartículas sintetizadas com nitrato de ferro III; (c) Peptização e (d) Imagem da amostra de fluido magnético de ferrita de cobalto na presença de um imã e amplificação da região próxima ao imã.	61
4.3	(a) Difratoograma obtido para a amostra de ferrita de cobalto em forma de pó; (b) Micrografia obtida por MET da amostra de fluido magnético iônico de ferrita de cobalto. No detalhe o histograma para tamanhos da amostra de $CoFe_2O_4$ obtido a partir de micrografias de MET; (c) Espectro Raman obtido da amostra de ferrita de cobalto em forma de pó sob intensidade do laser incidente de 0,4 mW e (d) Espectro de UV-vis do fluido magnético iônico de ferrita de cobalto.	64
4.4	Estrutura química de (a) 3-MPA e (b) 3-MPS utilizadas para a funcionalização dos cristais na QCM.	66
4.5	Curva de calibração para diferentes concentrações de $CoFe_2O_4$ no fluido.	68
4.6	Esquema do processo de deposição de filmes por meio da técnica LbL, mostrando a imersão do substrato na dispersões/soluções de polieletrólitos. As etapas A e D representam a adsorção do policátion e do poliânion respectivamente, as etapas B e E o processo de limpeza e as etapas C e F os processos de secagem.	72
4.7	(a) Geometria do microeletrodo interdigitado utilizado (b) IME utilizado nas medidas.	76
5.1	Média dos valores de material de ferrita de cobalto adsorvido utilizando-se o FM de concentração AM-A durante os tempos de imersão de: 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 900, 1800 e 3600 segundos.	80

5.2	Variação da frequência durante a adsorção da primeira monocamada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPA em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B e AM-E.	81
5.3	Variação da frequência durante a adsorção da primeira camada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPS, em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B e AM-E.	82
5.4	Variação da frequência durante a adsorção da primeira camada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPS, em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B, AM-E. Os dados experimentais foram ajustados usando-se a equação 5.3.	85
5.5	Os valores k_{obs} obtidos do ajuste da equação 5.3 dos dados experimentais em função da concentração das nanopartículas.	86
5.6	(a) Isoterma de adsorção de Langmuir de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ adsorvidas em superfícies de ouro modificadas com 3-MPS considerando os dados apresentados na Figura 5.3; (b) Forma linear da curva de Langmuir $C/\Gamma(C)$, em função da concentração.	89
5.7	Imagens MFA em 2D de topografia (a,c) e amplitude (b,d) e em 3D de topografia (e,f) de uma monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ depositada a partir de FM AM-B com os tempos de imersão de 10s (a,b,e) e 180s (c,d,f).	92
5.8	Monitoramento da deposição de filmes com estruturas de 10 bicamadas via QCM: (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A10}$, (b) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B10}$ e (c) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-E10}$	94
5.9	Isoterma de adsorção para (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-AP}$ e (b) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Bp}$ onde p é igual a 1, 3, 5 e 10 camada de nanopartículas adsorvida.	96

5.10	Monitoramento do crescimento das multicamadas por meio de espectros UV-Vis (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$ e (b) $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$ com n variando de 1 a 10 bicamadas.	99
5.11	Imagens de MFA de topografia (a,c,e) e amplitude (b,d,f) de filmes de $(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$, com n =1 (a,b); n=3 (c,d); n=5 (e,f) e n=10 (g,h).	101
5.12	Imagens de MFA de topografia (a,c) e de amplitude (b,d) de filmes ultrafinos com estruturas de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$, n= 1 $\frac{1}{2}$, 2 mostrando a composição da camada superficial: (a,b) nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e (c,d) PEDOT:PSS.	103
5.13	Esquema para a estrutura do filme de multicamadas $CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$	104
5.14	Medida de espessura do filme de multicamada depositado para FM AM-A $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$, com n o número de bicamadas, utilizando MFA. (a) Imagem de MFA mostrando a região do degrau selecionada; (b) Perfil topográfico do degrau; (c) Dados de espessura em função do número de bicamadas do filme $(CoFe_2O_4/PSS)_A$	105
5.15	(a) Espectro Raman obtido da amostra de ferrita de cobalto em pó. (b) Espectro Raman obtido da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$. A intensidade do laser incidente é de 0,4 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação.	106
5.16	Espectros Raman obtidos das amostras de $CoFe_2O_4$ em pó (a) e da nanoestrutura $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ (b) obtidos com intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,4; 4,2; 6,7 e 42,0 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação.	108
5.17	Comparação entre a amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ sob intensidade do laser incidente de 42 mW com a amostra de $CoFe_2O_4$ na forma bulk, obtida de Wang [171].	109

5.18	Curvas MxH das amostras $CoFe_2O_4$ pó (a) e $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ (b) obtidas para as temperaturas de 20 e 240K.	110
5.19	Curvas ZFC/FC para as amostras $CoFe_2O_4$ (a) e $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ (b) no campo DC de 100 Oe.	112
5.20	Espectros de Impedância Real (a,c) e Impedância Imaginária (b,d) de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$, com $n = 1,3,5,10$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$, com $n=1,3,5,10$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ expostos em ar ambiente.	114
5.21	Espectros de Impedância Real (a,c,e,g) e Impedância Imaginária (b,d,f,h) de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$, com $n = 1,3,5,10$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$, com $n=1,3,5,10$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ expostos em água ultrapura e em solução de NaCl 20 mmol/L.	116
5.22	Espectros de Impedância Real e Impedância Imaginária de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_3$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ imersos em água ultrapura e em soluções de NaCl, KCl, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, todos na concentração de 20 mmol/L.	118
5.23	Variação da capacitância para os eletrodos com deposição de filmes com duas arquiteturas: $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$ (a,c,e) e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$ (b,d,f) para as frequências 100 Hz (a,b), 1 kHz (c,d) e 100kHz (e,f) em função do número de bicamadas. n varia de 1 a 10. Os valores para cada um dos eletrodos, antes da deposição dos filmes e a diferença da capacitância dos eletrodos depois e antes da deposição são indicados na Figura.	121
5.24	Gráficos PCA a partir de arranjos de eletrodos modificados com os nanocompósitos $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)$ e com os controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$	122

Lista de Símbolos

- ◇ LbL - layer-by-layer
- ◇ QCM - Quartz Crystal Microbalance
- ◇ PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxítiofeno:poli(ácido estireno sulfônico)
- ◇ PSS - poli(estireno sulfonato de sódio)
- ◇ $CoFe_2O_4$ - ferrita de cobalto
- ◇ M - magnetização do material
- ◇ H - campo aplicado
- ◇ T_c - temperatura de Curie
- ◇ M_s - magnetização de saturação
- ◇ M_R - magnetização remanente
- ◇ H_c - campo coercivo
- ◇ k_B - constante de Boltzmann
- ◇ K_{ef} - constante de anisotropia efetiva
- ◇ T_B - temperatura de bloqueio
- ◇ Fe_3O_4 - magnetita

- ◇ FM - fluido magnético
- ◇ PANI - polianilina
- ◇ PEDOT - poli(3,4-etilenodioxitofeno)
- ◇ MET - microscopia eletrônica de transmissão
- ◇ Δf - variação da frequência da QCM
- ◇ Δm - variação de massa depositada sobre o cristal
- ◇ MFA - microscopia de força atômica
- ◇ $\gamma - Fe_2O_3$ - maghemita
- ◇ SQUID - Superconducting Quantum Interference Device
- ◇ IME - interdigitated microelectrode
- ◇ PCA - principal component analysis
- ◇ 3-MPA - ácido 3-mercaptopropiônico
- ◇ 3-MPS - 3-mercaptopropil-sulfonato de sódio
- ◇ LS - lignina sulfonada
- ◇ k_a - constante de velocidade para a adsorção
- ◇ k_d - constante de velocidade para a dessorção
- ◇ k_{obs} - constante da taxa de adsorção observada
- ◇ K - constante de equilíbrio para o processo espontâneo
- ◇ ΔG_{ads} - energia livre padrão de Gibbs

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais e a compreensão de suas propriedades são fatores chave para o avanço da ciência e a sua aplicação no nosso cotidiano. É nesse âmbito que a nanotecnologia vem sendo conduzida pelos pesquisadores, seja no desenvolvimento de nanomateriais, seja nas aplicações visando à transferência de tecnologia para o uso em biomedicina, [1, 2] em energia [3] e em embalagens de alimentos, por exemplo. [4] O estudo dos materiais em escala nanométrica tem se intensificado nos últimos anos. Uma pesquisa da palavra nano no sítio *web of science* em 06.02.2011 mostrou a existência de mais de 68 000 artigos, livros e patentes relacionados durante o período de 2001 a 2010. [5] Entretanto, a cada dia surgem novos desafios que impulsionam a continuidade das investigações científicas tanto de caráter básico quanto aplicado.

Um desses desafios é a preparação de arranjos de nanopartículas magnéticas na forma de filmes devido ao seu grande potencial no desenvolvimento de dispositivos para diversas aplicações. Por exemplo, filmes de nanopartículas de magnetita apresentam valores de magnetorresistência gigante (*Giant Magnetoresistance* - GMR) e de magnetorresistência túnel (*Tunnel Magnetoresistance* - TMR) melhores se comparados aos filmes convencionais e são utilizados em sensores magnéticos e dispositivos magnetoeletrônicos com propriedades de magnetotransporte melhoradas. [6, 7]

O sucesso para essas aplicações depende da engenharia de nanomateriais baseados em nanopartículas.

A presença de nanopartículas magnéticas nos filmes resulta em propriedades coletivas que podem diferir significativamente daquelas dos nanocristais isolados e do material na forma de bulk. [8,9] As nanopartículas magnéticas apresentam momentos magnéticos que agem na forma de um macrospin e interagem por meio de interações dipolares influenciando as propriedades magnéticas finais desses filmes, as quais podem ser controladas pela distribuição das nanopartículas dentro da matriz.

Uma associação interessante de propriedades magnéticas e elétricas nesses filmes tem sido buscada na junção entre nanopartículas magnéticas e polímeros condutores. O fenômeno de condução elétrica em polímeros foi observado pela primeira vez em 1977, [10] quando amostras de poliacetileno, um polímero condutor, foram expostas a iodo e sua condutividade foi aumentada em mais de dez ordens de grandeza. A versatilidade dos polímeros condutores quando dopados está em apresentar simultaneamente propriedades típicas de polímeros, como baixa densidade e certa facilidade de processamento, e propriedades inerentes de metais, como boa condutividade elétrica e térmica. Além disso, os polímeros condutores podem ser convertidos do estado isolante ao condutor (e semicondutor) de maneira reversível, o que não é possível para os semicondutores inorgânicos tradicionais.

Nanocompósitos baseados em nanopartículas de óxidos de ferro e polímeros condutores têm sido produzidos principalmente por método químico, em que as nanopartículas são sintetizadas na presença do polímero, ou vice-versa. Diferentes exemplos de nanocompósitos magnetoelétricos têm sido preparados segundo esse procedimento, como por exemplo, compósitos obtidos após a dissolução de polianilina em uma solução de sulfato de ferro(II), [11] em nanopartículas do tipo caroço/casca (*core/shell*) de óxido de ferro cobertas com polímero, [12] ou mesmo em polimerização de monômeros conjugados na presença de nanopartícula de óxido

de ferro. [13] No entanto, os nanocompósitos são obtidos na forma de pó e são, em geral, de difícil processamento e apresentam baixo desempenho (baixa magnetização e baixa condutividade elétrica). [14] Métodos alternativos propõem a produção de nanopartículas e polímeros separadamente, em geral em soluções ou dispersões, para posterior produção de filmes. O polímero atua como uma matriz rígida, que imobiliza as partículas e que pode evitar a aglomeração, fator deletério às propriedades magnéticas. Um dos exemplos é a produção de filmes poliméricos dopados com nanopartículas, depositados por diversas técnicas como *spin-coating*, [15] eletrodeposição [16] e automontagem. [17]

As técnicas de automontagem se tornaram muito atrativas para gerar nanocompósitos 2D e 3D com propriedades magnéticas. [17, 18] Esses métodos são baseados em interações covalentes não específicas entre as nanopartículas ou entre as nanopartículas e o substrato, fundamentais na formação de nanoentidades. Em particular, a técnica de automontagem camada por camada ou LbL (do inglês *layer-by-layer*), originalmente proposta por Decher e colaboradores, [19, 20] se baseia na adsorção por atração eletrostática de compostos anfifílicos e polieletrólitos sobre qualquer tipo de substrato (metal, plástico e cerâmica), nas mais variadas formas (planas, esferas e bastões) ou tamanho. Ela permite total controle em escala molecular da espessura e da nanoestruturação dos filmes.

Posteriormente, a técnica LbL foi estendida para diversas classes de materiais, além de polieletrólitos convencionais tais como polímeros conjugados, corantes, complexos de metais de transição, proteínas, enzimas e nanopartículas inorgânicas. [21, 22] Entre as vantagens da técnica LbL pode-se destacar a sua facilidade de execução e o seu baixo custo. Além disso, o processo pode ser automatizado, importante para a sua industrialização. Em particular, a técnica LbL tem se mostrado bastante promissora para a obtenção de nanocompósitos híbridos a partir de partículas e de polímeros. [17, 23–28]

Nesse contexto, o *Grupo de Estruturas Materiais Magnéticas Nanoparticuladas* do Instituto de Física da Universidade de Brasília tem dedicado uma de suas atividades à preparação de nanocompósitos multifuncionais por meio da técnica LbL, baseados em filmes de nanopartículas de óxidos de ferro como maghemita embebidas em polietrólitos isolantes ou condutores. O grupo foi pioneiro na produção de nanocompósitos bifuncionais de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com grupos citrato, hospedadas em matriz de polianilina, que apresentam simultaneamente a temperatura ambiente superparamagnetismo e condutividade elétrica. [17, 29, 30] Os resultados preliminares mostraram a necessidade de se realizar um estudo aprofundado no que diz respeito ao processo de adsorção das nanopartículas no substrato sólido, nas camadas de polímero/nanopartícula previamente adsorvidas, bem como sobre as interações dos componentes de filmes ultrafinos.

Este trabalho de doutorado tem como objetivo o desenvolvimento e o estudo de nanocompósitos híbridos construídos a partir de óxidos de ferro nanoparticulados e polímeros conjugados por meio da técnica de LbL. O sucesso da engenharia desses nanomateriais depende do controle das diferentes etapas do processo, incluindo a adsorção das nanopartículas de óxidos de ferro sobre os substratos e da caracterização completa dos materiais envolvidos. Esse estudo visa à investigação da estrutura e das propriedades de nanocompósitos como base para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram a microscopia de força atômica, as microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão que permitem a visualização direta das partículas adsorvidas, mas são limitadas quanto ao acompanhamento em tempo real da adsorção. Como alternativa promissora para a investigação *in situ* da adsorção de nanomateriais, a técnica de microbalança de cristal de quartzo (*Quartz Crystal Microbalance* - QCM) foi utilizada. Ela tem sido empregada com relativo sucesso no estudo de adsorção de moléculas, partículas,

vírus ou células em superfícies modificadas quimicamente. [31–34] As variações na frequência de oscilação do cristal podem ser monitoradas continuamente enquanto a adsorção é realizada, permitindo a detecção de quantidades ínfimas do material adsorvido, da ordem de nanogramas. Os dados obtidos têm sido associados a modelos de adsorção para desvendar tanto a cinética quanto a termodinâmica de adsorção de macromoléculas importantes, como proteínas, [35] nanopartículas inorgânicas [36] ou mesmo pontos quânticos. [37] Como técnicas complementares, foram utilizadas a espectroscopia de absorção no UV-vis, para monitorar o processo de adsorção, a espectroscopia Raman para identificação dos óxidos de ferro e caracterização magnética e elétrica.

Os polímeros empregados neste trabalho foram o complexo polieletrólítico poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(ácido estireno sulfônico)-PEDOT:PSS e o poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS. O primeiro é muito utilizado devido às suas características como alta condutividade, estabilidade térmica e a transparência à luz visível e tem sido utilizado em dispositivos de eletrônica orgânica, como *organic light emitting diode* - OLEDs, [38] células solares, [39] transistores [40] e em coberturas de filmes em superfícies de plástico e de vidro. [41] O segundo polímero utilizado neste trabalho é um polieletrólito aniônico (PSS), utilizado em membranas para separação de materiais, [42,43] em dispositivos optoeletrônicos, [44] e em estudos elétricos. [45]

Vários trabalhos apresentam resultados sobre a produção de nanocompósitos utilizando o polímero PSS e nanopartículas de ouro, [46–48] nanopartículas de sílica, [36,49] nanotubos de carbono [50] e nanopartículas magnéticas. [25,29,36,51] No caso do complexo PEDOT:PSS, recentemente alguns trabalhos o utilizaram para preparar filmes poliméricos com nanopartículas de ouro ou de prata, visando estudos do efeito Raman intensificado por superfície e aplicações em biosensores. [52,53]

Os filmes nanoestruturados desenvolvidos neste trabalho foram construídos a partir de nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) e de sistemas polieletrólíti-

cos, como o poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS e o complexo condutor poli(3,4-etilenodi-oxitiofeno):poli(ácido estireno sulfônico)- PEDOT:PSS. A escolha da ferrita de cobalto para este trabalho se baseou no fato desta apresentar características magnéticas importantes do ponto de vista tecnológico, tais como alta anisotropia magnetocristalina, alta coercividade, magnetização de saturação moderada e alta estabilidade em função da temperatura [54]. Acrescente-se a possibilidade de utilizar a técnica LbL para produzir filmes ultrafinos formados por estes nanomateriais.

Para a formação dessa estrutura híbrida complexa é imprescindível controlar as diferentes etapas do processo de fabricação e caracterizar de forma completa seus materiais. Portanto, inicialmente, as nanopartículas magnéticas foram sintetizadas e suas principais características avaliadas, como composição química, morfologia, carga superficial e propriedades magnéticas. Posteriormente, os nanocompósitos foram depositados pela técnica LbL e a cinética de adsorção das nanopartículas sobre substratos sólidos e sobre camadas de polímero/nanopartículas previamente adsorvidos foi investigada, bem como a morfologia e suas propriedades magnéticas e elétricas.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o Capítulo 2 discute as propriedades das nanopartículas magnéticas e dos polímeros; o Capítulo 3 apresenta as técnicas de caracterização empregadas; o Capítulo 4 mostra os detalhes dos procedimentos experimentais; o Capítulo 5 os resultados e discussões, e finalmente o Capítulo 6 com as conclusões e perspectivas. Em anexo os trabalhos publicados durante o período de doutorado.

Capítulo 2

Física dos Materiais

Este capítulo apresenta uma descrição da estrutura e das propriedades dos materiais utilizados na preparação dos nanocompósitos. Inicialmente, são apresentados os conceitos básicos relacionados às propriedades características das nanopartículas de óxidos de ferro. Na sequência, sistemas nanoestruturados e os polímeros conjugados são discutidos.

2.1 Materiais Magnéticos

A grandeza que caracteriza a resposta de um material ao campo magnético aplicado é a susceptibilidade magnética, na qual é dada por $\chi_m = M/H$, [55] onde M é a magnetização do material e H o campo aplicado. Conseqüentemente, os materiais, em geral, podem ser descritos como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos de acordo com o arranjo de seus dipolos magnéticos na presença e/ou na ausência de um campo magnético externo e da susceptibilidade magnética. [55]

Em particular, materiais com magnetização espontânea abaixo de certa temperatura chamada de temperatura de Curie (T_c) são chamados de materiais ferro-

magnéticos. T_c é a temperatura acima da qual a magnetização espontânea desaparecerá, ou seja, ela separa a fase paramagnética desordenada em que $T > T_c$, da fase ferromagnética ordenada, em que $T < T_c$. Os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização \vec{M} na ausência de campo externo aplicado. O mecanismo que explica essa magnetização espontânea é dado pela teoria de Weiss, [56] que considera que em materiais ferromagnéticos existe um campo efetivo chamado de campo molecular dado por \vec{H}_w . Esse campo faz com que os spins se alinhem paralelamente em relação aos spins adjacentes e apresente uma intensidade proporcional à magnetização dada por:

$$\vec{H}_w = \xi \vec{M} \quad (2.1)$$

na qual ξ é uma constante de proporcionalidade do campo molecular. A magnetização dos materiais que apresentam comportamento ferromagnético é dada por:

$$M = NmL(\alpha) \quad (2.2)$$

N é o número total de partículas, m o momento magnético dipolar da partícula e $L(\alpha) = [\coth(\alpha) - \alpha]$ é a função Langevin. Assumindo-se que o campo total \vec{H} é gerado inteiramente pelo campo molecular \vec{H}_w , e como $\alpha = m(H_w/k_B T)$ é uma função linear em relação ao campo magnético, a magnetização (2.2) deverá ser uma função linear de α . Igualando-se as expressões (2.1) e (2.2), têm-se duas soluções, uma na origem e outra no ponto da magnetização espontânea ($M_{espontânea}$), onde o material ferromagnético é espontaneamente magnetizado para uma dada temperatura (ver Figura 2.1).

De modo geral, a magnetização nos materiais ferromagnéticos é dada pelas interações da energia de troca e do acoplamento spin-órbita que originam as regras

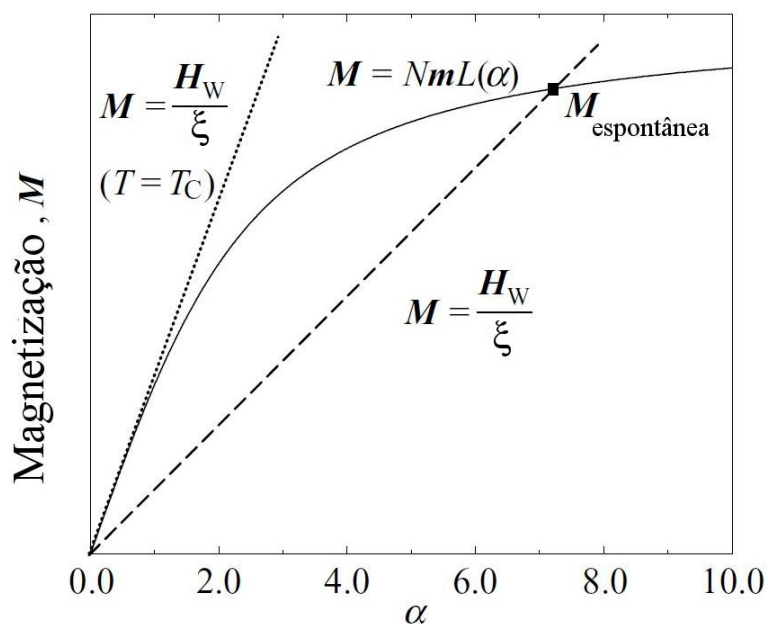


Figura 2.1: Magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos. Figura modificada de [56].

de Hund para sólidos. [57] Somente três dos elementos de transição 3d apresentam propriedades ferromagnéticas na temperatura ambiente (300K): Fe, Co e Ni. Como a energia necessária para reverter a direção dos spins dos átomos é muito maior do que a energia de troca, os spins dos átomos ficam em paralelo. Portanto, sem adição de energia no sistema (energia térmica, por exemplo), o Fe, Co e Ni apresentam magnetização espontânea em temperaturas abaixo das suas temperaturas de Curie.

Os materiais ferromagnéticos são formados por uma estrutura de multidomínios, constituída por regiões com magnetização uniforme separadas por paredes de domínio, ou paredes de Bloch. A magnetização desses domínios se encontra aleatoriamente orientada em relação aos outros domínios vizinhos e o material pode apresentar uma magnetização resultante nula, do ponto de vista macroscópico. A formação dessas paredes se dá devido a um balanço energético entre contribuições

de diferentes tipos de energia: a energia magnetostática, que é reduzida quando ocorre a formação de multidomínios na amostra; as energias magnetocristalina e de magnetostrição, que influenciam o formato e o tamanho dos domínios, e a energia de troca que é aumentada na formação dos domínios. Esse balanço ocorre de modo que a formação de paredes de domínio nos materiais ferromagnéticos minimize a energia magnética total.

A formação da parede de domínio mais energeticamente favorável se dá quando a mudança total do spin na interface de regiões adjacentes, que possuem magnetizações contrárias, acontece de uma maneira gradual através dos planos atômicos, sem a formação de polos magnéticos dentro do material e nem uma introdução de campos desmagnetizantes, conforme esquema mostrado na Figura 2.2.

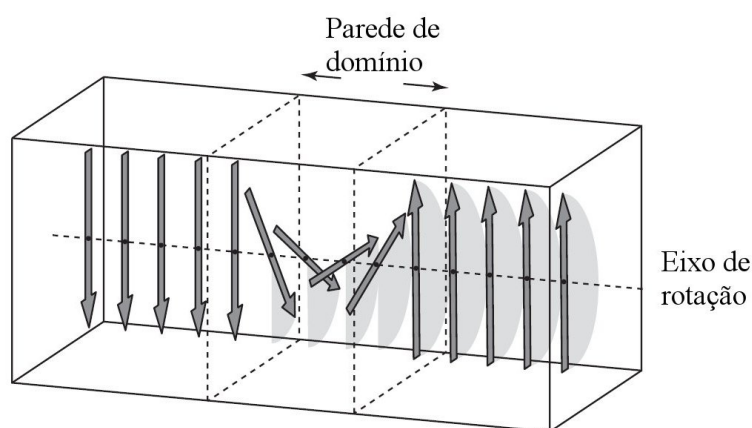


Figura 2.2: Esquema que mostra a formação de parede de domínio energeticamente mais favorável na interface entre duas regiões com magnetizações contrárias. Figura modificada de [55].

Outro tipo de parede de domínio é a chamada parede de Néel que ocorre em filmes finos de materiais magnéticos. [56] Nestes, os spins têm um movimento de rotação ao redor do eixo normal à superfície do filme, em vez do eixo normal à

parede de domínio. Essas paredes de Néel são energeticamente favoráveis em filmes finos devido à formação de polos magnéticos livres na superfície da parede ao invés da superfície do filme, o que causa uma redução na energia magnetostática.

O comportamento magnético do material ferromagnético pode ser caracterizado pela curva de histerese, apresentada na Figura 2.3, que é a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, para uma dada temperatura. Ao se aplicar um campo crescente em uma amostra desmagnetizada, a magnetização dos domínios se alinhará até atingir a magnetização de saturação M_s . Quando se diminui o campo a zero, a magnetização não se anula, pois um grande número de domínios permanecerá alinhado, fazendo com que a amostra tenha uma magnetização remanente, M_R . O campo aplicado pode ainda ser diminuído até o ponto em que a amostra não apresente magnetização. Esse ponto representa a coercividade da amostra e uma medida do campo necessário para a que a magnetização da amostra seja nula, depois de previamente magnetizada. A magnitude desse campo é dada pelo campo coercivo H_c , característica intrínseca de cada material. Ao se diminuir o campo aplicado ainda mais, a amostra atingirá um segundo valor de magnetização de saturação, de mesma intensidade, mas de sentido oposto ao inicial. Ao se aumentar o campo magnético aplicado na amostra, aumenta-se também a magnetização voltando para o estado inicial de magnetização nula, mas agora com um campo coercivo positivo, completando a curva de histerese (ver Figura 2.3).

2.1.1 Superparamagnetismo

A Figura 2.4 apresenta um gráfico da dependência do tamanho para os domínios magnéticos do estado de monodomínios superparamagnéticos para o estado de multidomínios ferromagnéticos (Figura 2.4a) e um diagrama de energia de partículas magnéticas com diferentes alinhamentos dos momentos magnéticos de spin (Figura 2.4b). À medida que o tamanho dos domínios em materiais ferromagnéticos

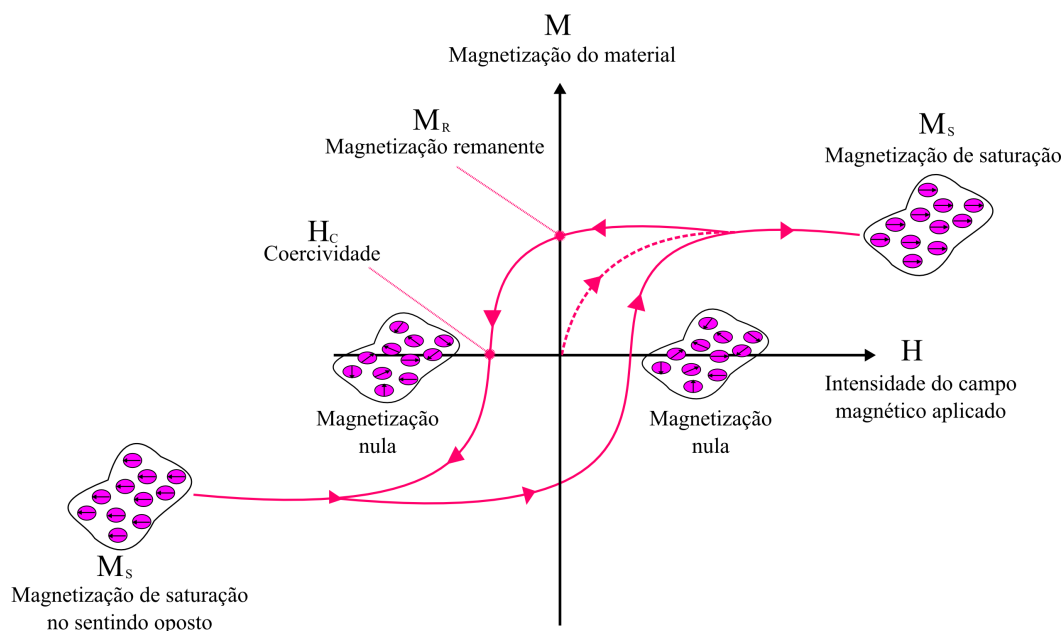


Figura 2.3: Curva de histerese magnética de um material ferromagnético.

(Figura 2.4a- região amarela) é reduzido, a energia para criar uma parede de domínio passa a aumentar consideravelmente em relação àquela necessária para reduzir a energia magnetostática do sistema, atingindo um diâmetro crítico (D_c), para o qual as paredes de domínio não são mais criadas, dando origem aos monodomínios magnéticos. D_c depende da magnetização de saturação da partícula, da energia anisotrópica e das interações individuais entre os spins. Abaixo de D_c , a partícula pode ser representada por um monodomínio uniformemente magnetizado com todos seus spins alinhados na mesma direção (Figura 2.4a- região verde). [58, 61, 62] Ao se aplicar um campo magnético externo \vec{H} em sentido oposto, a magnetização será revertida e o campo coercivo \vec{H}_c necessário para reduzir a magnetização \vec{M} para zero será alto, fazendo com que as partículas na forma de monodomínio apresentem coercividade alta. Existe um valor para o diâmetro das partículas, abaixo do diâmetro crítico (Figura 2.4a - região rosa), para o qual a energia térmica $k_B T$ excederá a energia de barreira $K_{ef} V$, e a magnetização será facilmente revertida, em

que k_B é a constante de Boltzmann e K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva. Para $k_B T > K_{ef} V$, o sistema se comporta como um material paramagnético, mas com um momento magnético atômico gigante (superparamagnetismo).

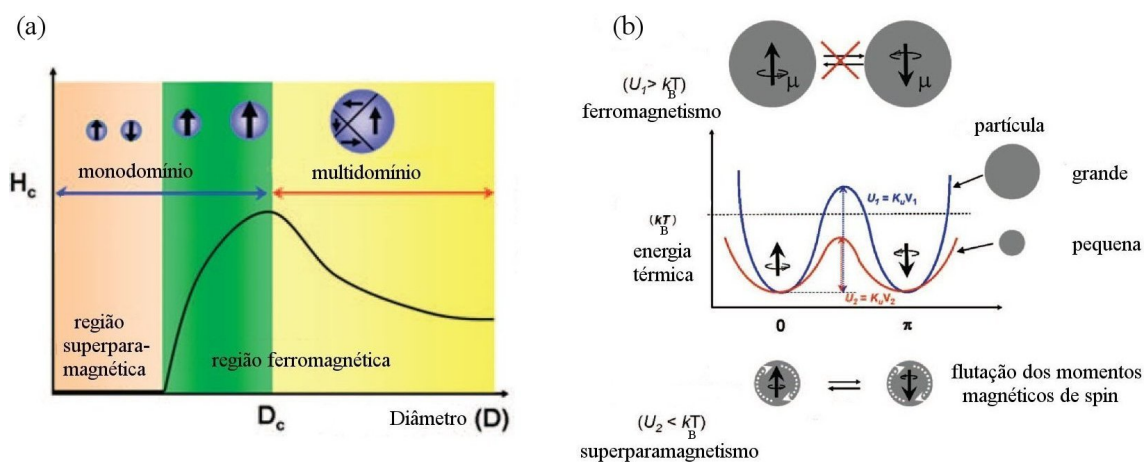


Figura 2.4: (a) A região rosa representa o superparamagnetismo e a região verde e amarela o ferromagnetismo. (b) Diagrama de energia de partículas magnéticas, mostrando o ferromagnetismo em uma partícula grande (em cima) e o superparamagnetismo em pequenas partículas (embaixo). Figura modificada de [63].

Em materiais bulk, a energia de anisotropia magnética (U_1) é muito maior que a energia térmica ($k_B T$) e não ocorre flutuação da direção dos momentos magnéticos de spin (Figura 2.4b - parte superior). Em partículas grandes, a energia térmica não é suficiente para superar a barreira $K_{ef} V_1$ necessária para inverter a direção do momento magnético da partícula (Figura 2.4b central - linha azul), porém para partículas pequenas, a energia térmica é suficiente para superar a barreira $K_{ef} V_2$ e causar uma flutuação da direção dos momentos magnéticos de spin (Figura 2.4b central - linha vermelha). Tais flutuações levam a uma magnetização líquida igual a zero, caracterizando o superparamagnetismo. Quando essa relação ocorre, a energia térmica é grande o suficiente para induzir flutuações na direção do momento

magnético da partícula com um tempo chamado de relaxação magnética τ . A teoria para descrever esse fenômeno foi desenvolvida por Néel e Brown [59, 60] onde τ_N pode ser descrita como tempo de relaxação magnética Néel-Brown dada por:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\left(\frac{K_{ef}V}{k_B T}\right)} \quad (2.3)$$

τ_0 assume os valores na faixa de $10^{-11} - 10^{-9}$ s.

Se o tempo característico de uma medida (t_m) é muito menor que o tempo de relaxação magnética τ , em uma dada temperatura, o momento magnético da partícula se mantém bloqueado (ferromagnético) durante o período de observação. Na situação contrária, $t_m > \tau$, o sistema se encontraria no estado desbloqueado (superparamagnético). A temperatura que separa esses dois regimes (ferromagnético e superparamagnético) é chamada de temperatura de bloqueio, T_B . Para curvas de magnetização versus campo magnético, um colóide superparamagnético não vai apresentar histerese quando a medida for realizada na condição $T > T_B$.

2.1.2 Anisotropia Magnética

As partículas de monodomínios apresentam comportamentos magnéticos diferentes dos materiais bulk de multidomínios, em particular, nos mecanismos para a reversão da direção de magnetização, sob efeito de um campo magnético. [64] O fenômeno da anisotropia magnética descreve a preferência que as partículas apresentam para se magnetizarem em uma determinada direção. Nas partículas na forma de monodomínios, as contribuições para a anisotropia magnética são: a anisotropia magnetocristalina, a anisotropia de forma, a anisotropia de tensão (*strain*) e a anisotropia de superfície.

Para materiais formados por monodomínios com anisotropia uniaxial, a energia magnetocristalina é dada por:

$$E(\theta) = K_{ef}V\text{sen}^2\theta \quad (2.4)$$

K_{ef} é a constante de anisotropia efetiva e V o volume da partícula. $K_{ef}V$ representa a energia de barreira anisotrópica efetiva que separa as duas direções de magnetização.

A energia de anisotropia de tensão (E_t) é descrita como uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia de $K_\sigma = (3/2)\lambda_s\sigma$ e dada por: [64]

$$E_t = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\text{cos}^2\theta \quad (2.5)$$

λ_s é a magnetostrição de saturação e σ a tensão por unidade de superfície.

A forma das partículas também influencia a anisotropia magnética. Para uma amostra elipsoidal de monodomínio magnetizada uniformemente em uma direção formando um ângulo θ' com o eixo de simetria (eixo c), tem-se que a energia de anisotropia magnética de forma (E_f) é dada em função dos fatores de desmagnetização N_j : [64]

$$E_f = \frac{\vec{\mu}_0}{2}N_cM^2 + \frac{\mu_0}{2}(N_a - N_c)M^2\text{sen}^2\theta' \quad (2.6)$$

$\vec{\mu}_0$ é a permeabilidade do vácuo, M a magnetização, N_c é o fator de desmagnetização na direção do eixo mais longo e N_a é o fator de desmagnetização na direção do eixo mais curto. Como $N_a > N_c$, para um elipsóide com $c \gg a$, tem-se:

$$E_f \cong K_u\text{sen}^2\theta' \quad (2.7)$$

$$K_u = \frac{\mu_0}{2}M^2N_a.$$

Portanto, a anisotropia magnética efetiva é dada por:

$$K_{ef} = K_v + \frac{S}{V}K_s \quad (2.8)$$

em que K_s é a anisotropia da superfície e K_v é a anisotropia volumétrica, que engloba a anisotropia cristalina, de forma e de tensão. Analogamente, a mudança na simetria dos átomos na superfície de filmes finos tem um impacto na sua anisotropia magnética e no eixo de fácil magnetização. Para o caso de filmes finos de espessura t , a anisotropia magnética pode ser escrita da seguinte forma: [65]

$$K_{ef} = 2\frac{K_s}{t} + K_v - \mu_0 M^2 \quad (2.9)$$

2.1.3 Interação de troca

A teoria molecular de Weiss não conseguiu explicar todas as particularidades das propriedades dos materiais magnéticos, sendo necessária uma teoria mais aprofundada como a interação de troca. Diferentemente dos íons magnéticos livres no espaço, em materiais magnéticos, os íons ou átomos magnéticos estão próximos uns dos outros, devendo-se considerar a primeira interação entre eles, a interação magnética dipolar. A energia de interação E_{dd} de longo alcance entre dois dipolos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ alinhados, separados por uma distância \vec{r} é dada por: [65]

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \left(\frac{3}{r^2} \right) (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2.10)$$

Considerando-se os momentos dipolares da ordem de μ_B , a energia para ordenar esses momentos magnéticos será equivalente à energia térmica de 1K, podendo ser desprezada por ser muito baixa. Logo, o ordenamento magnético de longo alcance dominante em um material magnético não ocorrerá devido às interações magnéticas dipolares, mas sim devido às interações de troca entre os momentos magnéticos de

spin de íons ou átomos próximos. Essa interação é consequência do princípio de exclusão de Pauli. Considerando dois elétrons em um átomo que possuem spins antiparalelos entre si. Eles poderão ter o mesmo número quântico orbital, aumentando a repulsão eletrostática Coulombiana. [65] Porém, se os spins forem paralelos, os elétrons devem ocupar diferentes orbitais, com uma repulsão Coulombiana de menor intensidade. Assim, a orientação dos spins impõe regras de seleção na parte espacial da função de onda, determinando a magnitude da interação Coulombiana entre os elétrons. Para demonstrar esse efeito, considera-se um átomo excitado de hélio em que um elétron está na orbital atômico 1s e o outro no 2s, para ambas as configurações paralelas e antiparalelas dos spins. O Hamiltoniano que descreve a interação de troca entre duas configurações de spins, \vec{S}_i e \vec{S}_j é dado por:

$$H = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.11)$$

J_{ij} é a constante de troca. Esse tratamento foi apresentado por Heisenberg [66] que explicou a diferença entre o ortho- e o para-hélio, que correspondem aos spins antiparalelos e paralelos, respectivamente. Um tratamento similar para a molécula de hidrogênio, H_2 , [67] mostra que dependendo da paridade da parte espacial da função de onda, as configurações de spin que minimizariam a energia do sistema são os singletos e os tripletos. No caso do singlete, a interação é do tipo antiferromagnética ($J_{ij} < 0$) e no do triplete, do tipo ferromagnética ($J_{ij} > 0$).

2.2 Estrutura Cristalina dos Óxidos de Ferro

Na ausência de campo externo aplicado, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea porque seus momentos magnéticos dos íons do cristal se alinham paralelamente em relação aos momentos magnéticos adjacentes e apresentem uma intensidade proporcional à magnetização, dada por (2.1). Porém,

quando os íons apresentam momentos magnéticos diferentes tanto na magnitude quanto no sentido, têm-se os materiais ferrimagnéticos. Nestes materiais, os dipolos magnéticos fracos estão alinhados antiparalelamente aos dipolos adjacentes mais fortes. Os materiais ferrimagnéticos, em particular, as ferritas, formam o escopo deste trabalho, apresentam os momentos de dipolos magnéticos alinhados antiparalelamente, de módulos diferentes, com magnetização espontânea à temperatura ambiente, na ausência de campo externo aplicado.

As ferritas são óxidos que podem ser representados pela fórmula geral $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, originando os óxidos mistos, onde M^{2+} é um cátion divalente de um metal de transição (Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd), ou óxidos puros com $M=Fe$. Esses materiais apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio, formada por uma rede cúbica unitária de face centrada (fcc) de ânions de oxigênio, com sítios preenchidos por cátions de um metal de transição, como apresentado na Figura 2.5. Existem dois tipos de sítios A e B, que diferem no tipo de coordenação: tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Considerando-se uma célula unitária, com aresta de 8Å , ela conterá 32 íons de oxigênio, com cátions que ocupam somente 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. [56]

As simetrias translacionais e locais correspondentes ao grupo espacial O_h^7 são aplicadas somente se todos os íons M^{2+} se encontram nos sítios tetraédricos, e todos os Fe^{3+} nos sítios octaédricos. Nessa configuração, a estrutura espinélio é chamada de normal; caso contrário, quando a metade dos cátions de Fe^{3+} está no sítio A e o restante juntamente com os íons M^{2+} é distribuído pelo sítio B, é chamada de espinélio inversa. Os casos intermediários entre os tipos normal e inverso são considerados espinélio mista, e para caracterizá-los detalhadamente é necessário fornecer o grau de inversão (ρ). A fórmula que descreve esse grau é dada por:

$$M_\rho^{2+} Fe_{1-\rho}^{3+} [M_{1-\rho}^{2+} Fe_{1+\rho}^{3+}] O_4^{2-} \quad (2.12)$$

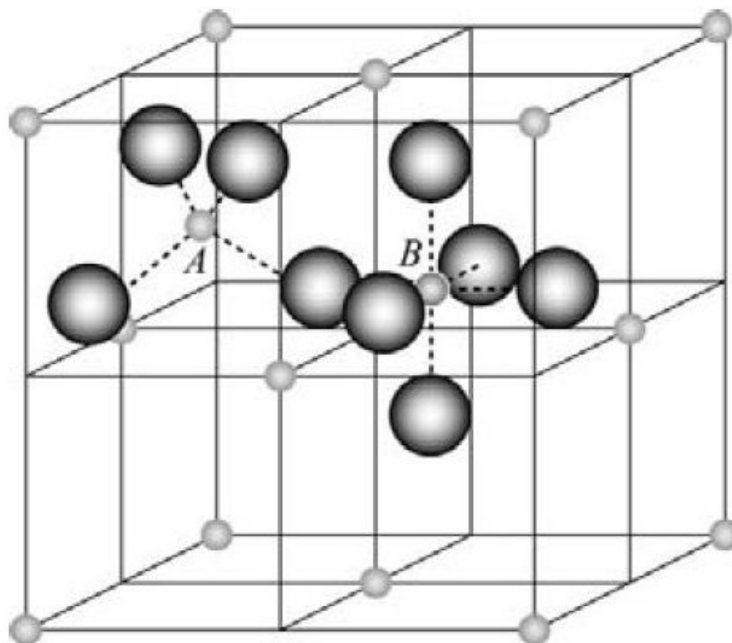


Figura 2.5: Esquema da estrutura espinélio formada por uma rede fcc de ânions de oxigênios (esferas maiores), com sítios preenchidos por cátions (esferas menores). Os sítios A e B são também representados. Figura modificada por [56].

os cátions no sítio B estão em colchete. Para a estrutura espinélio normal $\varrho = 1$, e para a inversa, $\varrho = 0$.

A Figura 2.6 mostra o esquema dos sítios A e B de uma estrutura de magnetita, Fe_3O_4 , na qual as esferas maiores são os átomos de oxigênio. Observam-se três sítios de átomo de ferro, dois sítios centrados em íons de Fe^{2+} e de Fe^{3+} octaédricos e um sítio centrado no íon Fe^{3+} tetraédrico. A fórmula da magnetita pode ser escrita como $(Fe^{3+})_{tet}(Fe^{2+}Fe^{3+})_{oct}(O^{2-})_4$.

Os íons de Fe^{2+} e metade dos íons de Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos e seus momentos magnéticos de spin se alinham antiparalelamente aos momentos magnéticos de spin do restante dos íons de Fe^{3+} que ocupam o sítio tetraédrico (Figura 2.6). Os íons de Fe^{3+} possuem um momento magnético igual a $\pm 5\mu_B$

e os íons de Fe^{2+} um momento magnético igual a $\pm 4\mu_B$. Essa configuração faz com que o momento magnético total por unidade de $(Fe^{3+})_A(Fe^{2+}Fe^{3+})_B$ seja de aproximadamente de $4\mu_B$, pois os íons Fe^{3+} no sítio tetraédrico e octaédricos estão acoplados antiferromagneticamente por interação de supertroca (*Superexchange* - SE na Figura 2.6) e os seus momentos magnéticos se cancelam. Essa interação ocorre devido ao acoplamento de dois íons magnéticos por meio de um íon não magnético, que no caso da Figura 2.6, é o oxigênio. Por outro lado, o mesmo átomo de oxigênio, também realiza uma interação de dupla troca (*Double Exchange* - DE na Figura 2.6) entre os íons de diferentes valências, Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos sítios octaédricos. Quando se utilizam os dopantes $M^{2+} = Co$ e Ni , por exemplo, para substituir o $(Fe^{2+})_B$ tem-se uma mudança líquida nos momentos magnéticos, resultando em valores de $3\mu_B$ e $2\mu_B$, respectivamente. [57]

O óxido de ferro usado neste trabalho é a ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ que apresenta uma estrutura espinélio cúbica, com os íons de Co^{2+} localizados nos sítios B e os íons Fe^{3+} distribuídos nos sítios A e B. O material na forma bulk apresenta um parâmetro de rede da célula unitária de $8,38 \text{ \AA}$, uma constante de anisotropia que pode variar de $1,8$ a $3,0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ e magnetização de saturação de $80,8 \text{ emu/g}$ à temperatura ambiente e $93,9 \text{ emu/g}$ em 5 K . [68] A ferrita de cobalto bulk tem uma estrutura espinélio inversa, porém quando se trata de nanopartículas, sua estrutura pode ser predominantemente mista, [69] dependendo do processo de síntese. O momento magnético por célula unitária dependerá, portanto, do grau de inversão (ρ) da estrutura cristalina.

A ferrita de cobalto apresenta características magnéticas como alta anisotropia magnetocristalina, alta coercividade, magnetização de saturação moderada e alta estabilidade em função da temperatura. [54] A interação de troca dos íons de cobalto com os íons de ferro faz com que a anisotropia magnetocristalina da estrutura da ferrita de cobalto aumente, implicando em alta coercividade. [69]

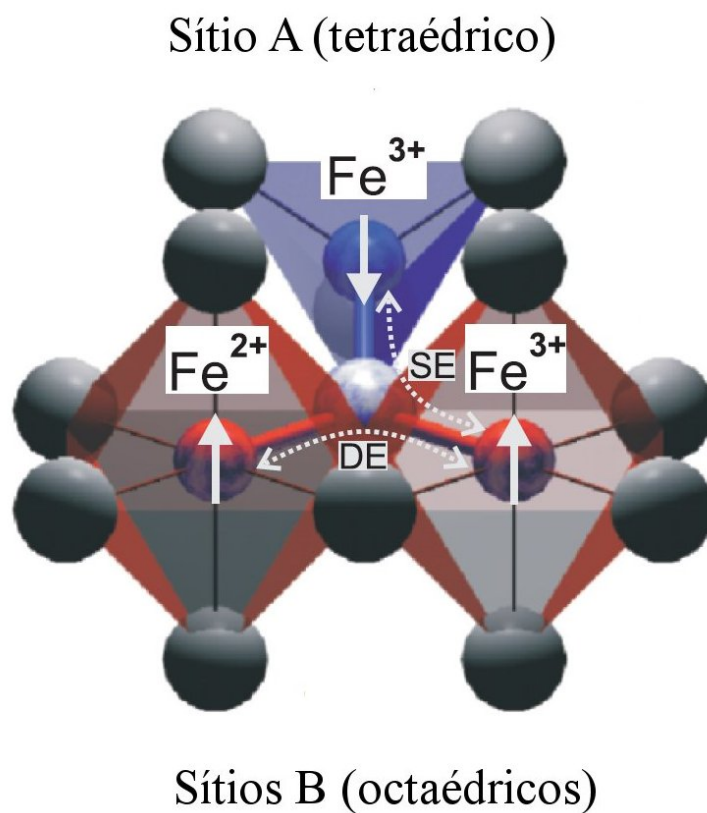


Figura 2.6: Esquema dos sítios octaédricos e tetraédrico para a Fe_3O_4 . As esferas maiores são os átomos de oxigênio. Figura modificada de [57].

2.3 Fluidos Magnéticos

A maioria das aplicações que envolvem partículas magnéticas requer que elas sejam estabilizadas na forma de dispersão coloidal, também chamada de fluido magnético (FM). O FM consiste basicamente por uma fase dispersa sólida, as nanopartículas magnéticas, e outra fase dispersora líquida, um solvente orgânico ou aquoso. Ao longo do tempo, as nanopartículas dispersas no fluido tendem a se aglomerar para reduzir a alta energia livre da superfície. Como esse processo é lento, as propriedades dos fluidos se mantêm inalteradas por um longo período. [70]

As interações atrativas entre as partículas dispersas devem ser balanceadas pelas interações repulsivas, caso contrário, serão formados aglomerados que prejudicarão a estabilidade do fluido magnético. Na preparação do FM, a estabilidade é conseguida por dois processos: a repulsão eletrostática e a estérica, que se contrapõem à atração de Van der Waals e dipolar magnética existente entre as nanopartículas. Assim, têm-se os fluidos magnéticos iônicos (FMI), em que a agregação é evitada induzindo-se uma interação repulsiva eletrostática, e os fluidos magnéticos surfactados (FMS), nos quais as nanopartículas magnéticas são recobertas com um surfactante para provocar uma repulsão estérica entre elas. Neste caso, os fluidos magnéticos são dispersos em meios polares. [70]

Existem ainda outros tipos de interações que são importantes na estabilidade do colóide. A força gravitacional atrai as partículas, enquanto a agitação térmica se contrapõe, fazendo com que as partículas fiquem dispersas no líquido, voltando a um equilíbrio isotrópico. Duas interações também podem agir concomitantemente, como a estérica e a eletrostática, isso ocorre quando as moléculas adsorvidas na superfície das partículas possuem cargas elétricas, compatíveis com a estabilização no solvente, dando origem à repulsão eletrostática. [70]

Além da energia de interação dipolo-dipolo (equação 2.10) entre as nanopartículas, também ocorre a interação de Van der Waals, na qual os átomos neutros ou moléculas se atraem e são atraídos por cargas elétricas devido ao comportamento flutuante dos elétrons dos átomos neutros ou moléculas. [71] Essa interação acontece por causa de vários tipos de interações, como as interações entre dipolos induzidos e dipolos permanentes.

Considerando duas cargas de mesma intensidade e de sinais iguais, separadas por uma distância $s + d$, onde s é a distância de superfície a superfície da nanopartícula, d é o diâmetro das partículas e δ a espessura da camada protetora (camada iônica e/ou molecular), conforme o esquema mostrado na Figura 2.7.

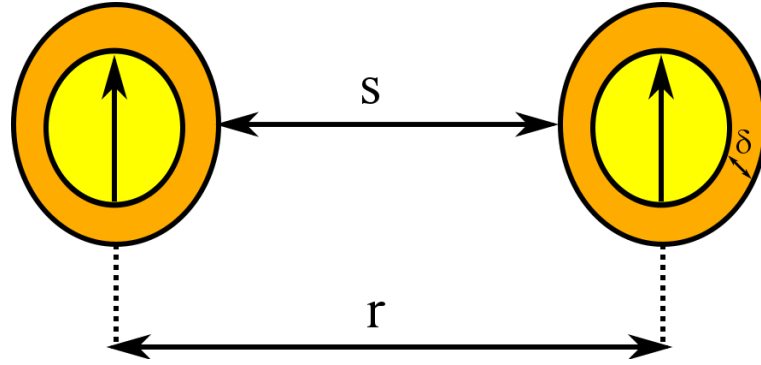


Figura 2.7: Representação de duas partículas com diâmetro d em um líquido carreador; a espessura da camada protetora é δ (camada iônica e/ou molecular), s é a distância e superfície a superfície das partículas e r é a distância entre os centros das partículas.

A energia de interação entre as partículas esféricas idênticas apresentadas na Figura 2.7, E_{vw} , é dada por: [72]

$$E_{vw}(s, \delta) = -\frac{1}{12}(A_{cc}H_{cc} + A_{ca}H_{ca} + 2A_{cc}^{1/2}A_{ca}^{1/2}H_{cc(a)}) \quad (2.13)$$

Os subscritos indicam: cc - casca/carço (no vácuo); ca - carço/água (no vácuo) e cc(a) - casca/carço (na água). As dimensões geométricas podem ser descritas em $H_{ij}(s, \delta)$, descrito por:

$$H_{ij}(s, \delta) = \left(\frac{b_{ij}}{a_{ij}^2 + a_{ij}b_{ij} + a_{ij}} \right)_{i \neq j} + \frac{b_{ij}}{a_{ij}^2 + a_{ij}b_{ij} + a_{ij} + b_{ij}} + 2ln \frac{a_{ij}^2 + a_{ij}b_{ij} + a_{ij}}{a_{ij}^2 + a_{ij}b_{ij} + a_{ij} + b_{ij}} \quad (2.14)$$

com:

$$a_{cc} = \frac{s + 2\delta}{d}; b_{cc} = 1; a_{ca} = \frac{s}{d + 2\delta}; b_{ca} = 1; a_{cc(a)} = \frac{s + \delta}{d}; b_{cc(a)} = \frac{d + 2\delta}{2d} \quad (2.15)$$

A_{ij} é a constante de Hamaker, que depende das propriedades dielétricas das nanopartículas e do meio, dada por:

$$A_{ij} = (A_{ii}^{1/2} - A_{jj}^{1/2}) \quad (2.16)$$

Essas forças atrativas são contrapostas pelas forças de repulsão: interação estérica e a repulsão eletrostática. No primeiro caso, a interação repulsiva se origina com as moléculas adsorvidas de acordo com o tratamento superficial realizadas nas nanopartículas. O papel dessa camada adsorvida, ou surfactante, é produzir uma repulsão entrópica para suprimir a atração de curto alcance promovida pela força de van der Waals, prevenindo uma agregação irreversível. [73] Quando duas partículas se aproximam uma da outra, elas tenderão a comprimir as camadas adsorvidas na superfície, que agem como amortecedores. A interação estérica por unidade de área da superfície entre duas esferas idênticas é dada por:

$$E_{es}(s) = \frac{E}{1,325} \left(2\delta - \frac{s}{2}\right)^{5/2} \left(\frac{d}{2} + \delta\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

onde a $E = 10^6$ Pa, o módulo de Young característico para matrizes poliméricas. [74] Essas interações de repulsão são de extrema valia, já que camadas adsorvidas de agentes de proteção acarretam uma diminuição na constante efetiva de Hamaker, enfraquecendo a atração promovida pela força de van der Waals entre as nanopartículas. Quando moléculas são adsorvidas nas superfícies das nanopartículas ocorre uma diminuição da desordem do sistema à medida que as nanopartículas se aproximam.

O outro tipo de interação repulsiva utilizada para se obter a estabilização dessas dispersões coloidais é a repulsão eletrostática. Quando as partículas possuem cargas e potenciais de superfícies iguais e de mesmo sinal, elas tendem a se repelir, criando uma barreira de potencial que impede a agregação. [75]

Em um meio polar, as partículas adquirem cargas elétricas superficiais originárias da ionização, da adsorção de íons ou da dissolução de íons. Essa distribuição

influencia os íons do meio em torno das partículas, em que os íons de carga oposta, os contraíons, são atraídos para a superfície da nanopartícula e os íons de carga de mesmo sinal, que não foram adsorvidos (coíons) são repelidos. Com isso, o efeito de movimento térmico leva à formação da dupla camada elétrica, formada por duas partes: a região interna, com os íons adsorvidos e uma região difusa, na qual se distribuem os contraíons em excesso e os coíons. [76]

A energia de repulsão eletrostática de nanopartículas esféricas, igualmente carregadas e com os íons tratados com cargas z é dada por: [76]

$$E_{\text{eletrostatica}} = \frac{B\varepsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-\kappa x] \quad (2.18)$$

x é a menor distância entre esferas idênticas de raio $a = \frac{D}{2}$ e diâmetro D , $B = 4,36 \times 10^{20} A^{-2} s^{-2}$, ε é a permissividade do meio e γ é dado por:

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_\delta/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_\delta/2kT] + 1} \quad (2.19)$$

ψ_δ é o potencial de Stern (ou zeta) e κ é dado por:

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A C z^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

N_A é a constante de Avogrado, C a concentração do eletrólito.

A síntese de FM normalmente é realizada em três etapas: inicialmente as nanopartículas (caroço) são sintetizadas; em seguida, sofrem um tratamento superficial, e finalmente são dispersas em um meio adequado requerido para cada aplicação. Porém, existem algumas metodologias de preparação onde as três etapas são realizadas simultaneamente e o FM é obtido em uma única etapa, ou em outros casos, em duas. [70]

As condições de síntese de nanopartícula devem ser otimizadas de modo a produzir partículas com boa cristalinidade, estabilidade química e estrutural e distribuição de tamanho pequena. Um dos métodos químicos mais utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas é a coprecipitação por hidrólise alcalina de íons de metais de transição em meio aquoso. Em seguida, as nanopartículas são dispersas em meio polar ou apolar. Esse método foi utilizado para preparação das amostras estudadas neste trabalho.

O método de coprecipitação em meio aquoso é um método de baixo custo, conveniente para preparação em grandes quantidades. Por meio desse método, é possível sintetizar partículas pequenas, de alta pureza e de composições estequiométricas de óxidos puros ou mistos, com características controláveis. Por exemplo, o ajuste do tamanho das nanopartículas depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura da reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação, a concentração de íons e o tipo de base utilizada (hidróxido de sódio - NaOH, hidróxido de potássio - KOH, hidróxido de amônio - NH_4OH). [77, 78] As nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas seguindo o protocolo desenvolvido pela Professora Emília C. D. Lima, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás, UFG.

2.4 Sistemas Nanoparticulados

As partículas magnéticas podem ser incorporadas (*ex situ*) ou sintetizadas *in situ* em matrizes orgânicas ou inorgânicas, incluindo polímeros, [25] silício [79] e materiais porosos, [80] formando os nanocompósitos. As propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas, elétricas e ópticas desses sistemas dependem das propriedades intrínsecas das partículas magnéticas e da matriz hospedeira, e da interação das nanopartículas com a matriz.

Em nanocompósitos magnéticos, podem ocorrer diferentes tipos de interações entre as partículas e as suas intensidades variam de acordo com a concentração da fase magnética desses sistemas. As nanopartículas magnéticas podem interagir, dependendo da distância entre elas na matriz hospedeira, por meio de diferentes mecanismos, como as interações dipolares (equação 2.10), interação de troca (equação 2.11), de supertroca em alguns sistemas nos quais a matriz é isolante, ou por meio da interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), no caso em que a matriz é formada por um material metálico e essas interações afetam as propriedades magnéticas do sistema como um todo. [81] A interação RKKY é uma interação de longo alcance que ocorre entre os íons magnéticos na matriz estabilizadora metálica por meio dos íons não magnéticos condutores. A interação resultante entre os íons magnéticos pode ser tanto ferro ou antiferromagnética, dependendo de $1/d_{ij}^3$, em que d_{ij} é a distância entre as partículas i e j . [65]

Para um sistema de N_P nanopartículas magnéticas estabilizadas em uma matriz polimérica, sob o efeito de um campo magnético externo \vec{H} , e com contribuições de energia magnetocristalina, de energia de anisotropia de forma e de energia de interação dipolo-dipolo, tem-se que a energia que descreve todo o sistema é dada por:

$$E = \sum_i^{N_P} \left[-\vec{m}_i \vec{H} - K_{ef} V_i \left(\frac{\vec{m}_i \hat{e}_i^{ef}}{|\vec{m}_i|} \right)^2 - K_f V_i \left(\frac{\vec{m}_i \hat{e}_i^u}{|\vec{m}_i|} \right)^2 + \sum_{j \neq i}^{N_P} \frac{\vec{m}_i \vec{m}_j - 3(\vec{m}_i \hat{r}_{ij})(\vec{m}_j \hat{r}_{ij})}{(F|r_{ij}|)^3} \right] \quad (2.21)$$

o primeiro termo se refere à energia das partículas sob o efeito do campo externo, o segundo termo à energia magnetocristalina, o terceiro termo à energia de anisotropia de forma e o último termo à energia de interação dipolo-dipolo. Na equação (2.21), $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, \vec{m}_i o momento magnético de cada partícula, V_i o volume de cada partícula, \hat{e}_i^{ef} o eixo de fácil magnetização para cada nanopartícula para cálculo da energia magnetocristalina, K_f a constante de anisotropia de forma,

\hat{e}_i^u o eixo de fácil magnetização para cada nanopartícula para cálculo da energia de anisotropia de forma e F o fator usado para controlar a força da interação dipolar das partículas.

2.5 Polímeros Conjugados

Polímeros são macromoléculas com alta massa molar formadas por unidades químicas repetitivas (meros) ligadas covalentemente. São materiais bastante utilizados na indústria devido às suas propriedades como alta flexibilidade, facilidade de processamento, leveza, resistência ao impacto e à corrosão. Por muito tempo, os materiais poliméricos foram considerados como isolantes devido às suas baixas condutividades elétricas. Esse pensamento foi modificado a partir da observação de condução elétrica, da mesma ordem do cobre, em filmes de poliacetileno dopado com iodo. [10]

O poliacetileno $(-CH-)_x$ é o protótipo mais simples de um polímero conjugado e sua cadeia principal consiste inteiramente de átomos de carbono unidos por ligações simples ou duplas, que se alternam regularmente (conjugação). A conjugação leva à formação de um orbital molecular estendido ao longo dos planos superior e inferior da cadeia polimérica. Essa configuração poderia ser descrita por um modelo de bandas, na qual a banda de valência é semipreenchida, típica de um metal. Entretanto, todas as tentativas de produzir um poliacetileno puro levaram a materiais isolantes, contradizendo o modelo de condução proposto inicialmente. Somente em 1977 [10] que pesquisadores conseguiram demonstrar que filmes finos de poliacetileno podem conduzir eletricidade quando dopados com halogênios como cloro, bromo e iodo ou com pentafluoreto de arsênio (AsF_5). O reconhecimento do trabalho ocorreu posteriormente, em 2000, quando o Prêmio Nobel de Química foi concedido aos autores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa.

Quando dopado, o poliacetileno pode apresentar condutividade elétrica da ordem de 10^7 S.m^{-1} , [10] valor este próximo da condutividade típica do cobre ($5,9 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ a 20°C). O termo dopado, emprestado da física de semicondutores inorgânicos, refere-se à introdução de portadores de carga na estrutura do material. Entretanto, no caso dos polímeros conjugados, a dopagem não leva à substituição de átomos originais da cadeia polimérica ou da rede por átomos de impureza. A concentração de dopantes usada nos polímeros ($10^2 - 10^{-1}$ mol de dopante por mol de monômero) é muito mais elevada do que a usada em semicondutores inorgânicos ($10^{-5} - 10^{-8}$ átomos de dopante por átomo de semiconductor). Outra diferença é que a dopagem dos polímeros é um processo reversível e que pode ser realizado um grande número de vezes (da ordem de 10^6) sem degradação das propriedades originais do material.

De acordo com MacDiarmid, [82] existem 3 tipos principais de dopagem aplicados a polímeros conjugados: a) dopagem por oxidorredução; b) dopagem sem íons dopantes e c) dopagem não oxidativa. Na dopagem por oxidorredução, as ligações π , elétrons de valência desemparelhada, sofrem reações de oxidorredução sob as quais o número de elétrons da cadeia principal é alterado. Todos os polímeros conjugados podem ser dopados segundo esse processo. Os termos dopagem do tipo-P e tipo-N referem-se a reações de oxidação e redução, respectivamente. Esse processo pode ser conduzido por um dopante químico, como halogênios, ou eletroquímico, via oxidação anódica do polímero em um meio suporte eletrolítico. Os contraíons do agente dopante são incorporados (mas não substituem átomos do polímero) para manter a eletroneutralidade do sistema.

Na dopagem sem íons dopantes, dois subtipos são tratados: fotodopagem e dopagem por injeção de carga. No primeiro subtipo, quando o polímero conjugado é exposto a uma fonte de radiação com energia maior que a energia de separação de bandas e pares elétron-buraco são gerados. Se o polímero é mantido sob ação

da radiação e um campo elétrico é aplicado, elétrons e buracos se separam e uma fotocondutividade é observada. No segundo subtipo, um filme de polímero conjugado é depositado sobre a superfície de um metal contendo uma camada de material dielétrico. Quando um potencial elétrico é aplicado, uma camada de carga superficial é formada no filme polimérico sem haver a presença de um íon dopante.

O terceiro tipo de dopagem, também chamado de protonação, é baseado em um processo não oxidativo, pois não há alteração do número de elétrons da cadeia principal. Esse mecanismo é observado exclusivamente em polianilina e seus derivados e consiste na reação de protonação de átomos de nitrogênio da cadeia principal, que se tornam portadores de carga positivos ou pólarons. [83]

Os polímeros conjugados dopados apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas similares aos metais, certa flexibilidade, resistência mecânica e baixo custo de produção. [84] As principais aplicações comerciais dos polímeros conjugados são em baterias, [85] sensores químicos, [84, 86] diodos emissores de luz, [87] e escudos eletromagnéticos. [88]

Embora o poliacetileno seja o protótipo mais simples de polímero conjugado, esse possui algumas limitações tais como dificuldade de processamento e uma alta instabilidade em ambiente atmosférico. Diferentemente dos poliacetilenos, os polifenilenos, polienos cíclicos, são conhecidos por serem estáveis termicamente devido à sua aromaticidade, [89–91] fator esse que motivou o desenvolvimento de polímeros condutores aromáticos para diferentes aplicações. Dentre os polímeros condutores aromáticos que exibem boa estabilidade, condutividade e que podem ser obtidos por meio de um processo de síntese simples, temos: PPy (polipirrol), PANI (polianilina) e PEDOT (poli(3,4-etilenodioxifenol)). [92]

O PEDOT é um dos exemplos de politiofenos com alta estabilidade eletroquímica, térmica, com absorção óptica igual a 2 eV e quando dopado pode apresentar alta condutividade de até 200 S/cm. [93] A Figura 2.8 apresenta um esquema com

as fórmulas estruturais de polímeros conjugados.

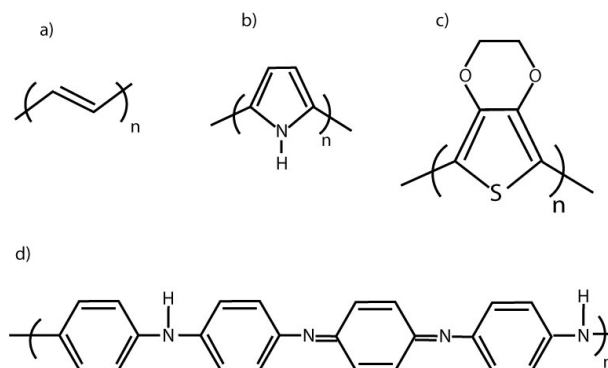


Figura 2.8: Fórmula estrutural de alguns polímeros conjugados: a) poliacetileno; b) polipirrol; c) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e d) polianilina.

Os politiofenos possuem uma degenerescência fraca no estado dimerizado fazendo com que os pólarons e os bipólarons confinados na rede se tornem portadores de carga importantes na configuração eletrônica. [93] Nanocompósitos híbridos de óxidos de ferro e PEDOT foram produzidos sintetizando o polímero conjugado na presença de nanopartículas magnéticas, [94, 95] produzindo materiais em forma de pó. Porém, para a sua utilização, se faz necessária mais uma etapa no processo para obtenção de filmes. A Bayer Corporation introduziu no mercado uma forma solúvel do PEDOT, disponível como uma dispersão coloidal aquosa. [96] O material é dopado com um poliácido, o poli(ácido estireno sulfônico), dando origem ao complexo polieletrólítico (PEDOT:PSS) que é estável a temperatura ambiente e processável por métodos que empregam soluções aquosas em uma faixa grande de pH.

Neste trabalho, os polímeros PSS, PEDOT:PSS e PANI foram empregados na preparação de nanocompósitos híbridos dopados com nanopartículas de ferrita de cobalto. Os nanocompósitos formados por multicamadas de nanopartículas de ferrita de cobalto e polímeros foram preparados por meio da técnica LbL.

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

A produção de materiais funcionais sempre vem acompanhada de uma caracterização detalhada de todas as etapas de fabricação e de suas propriedades. No caso da fabricação de filmes poliméricos ultrafinos dopados com nanopartículas magnéticas preparados pela técnica LbL, as caracterizações da solução coloidal que é usada como fonte das partículas e da fase sólida, a matriz polimérica, são realizadas previamente. Em seguida, a deposição dos nanofilmes é monitorada estudando-se o processo de adsorção das nanopartículas no substrato e na matriz polimérica. Após a preparação dos filmes, a caracterização morfológica, magnética e elétrica é realizada.

Dentro desse contexto, na primeira etapa deste trabalho foram utilizados vários métodos de caracterização, visando obter informações sobre formato, distribuição de tamanho, composição, carga e propriedades magnéticas das partículas e/ou do fluido magnético. Dentre as técnicas utilizadas estão a difração de raios-X, a microscopia eletrônica de transmissão, as espectroscopias Raman e no UV-visível.

A cinética de adsorção das nanopartículas em substratos sólidos foi estudada por meio das técnicas de espectroscopia no UV-visível e da microbalança de quartzo (QCM). Em seguida, a caracterização das nanoestruturas fabricadas foi realizada utilizando-se as técnicas de microscopia de força atômica, as espectroscopias

Raman, no UV-visível, QCM, medidas magnéticas e elétricas. Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas neste trabalho.

3.1 Difração de raios-X

Os dados obtidos por meio da técnica de difração de raios-X aplicada a nanocristais fornecem informações sobre a qualidade cristalina, sendo possível estimar o valor da constante da rede cristalina e do diâmetro médio das partículas. O diâmetro médio do domínio cristalino pode, por exemplo, ser determinado a partir da largura a meia altura (*full-width at half maximum* -FWHM) do pico de reflexão mais intenso, a partir da equação de Scherrer: [97]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos\theta} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do raios-X incidentes, Δ é dado por $\Delta = (B_{med}^2 - B_{pad}^2)^{1/2}$, B_{med} é a largura a meia altura medida e B_{pad} é a largura a meia altura da amostra padrão utilizada, e θ o ângulo do pico mais intenso, que no caso da estrutura espinélio, se refere ao plano de difração [311]. Para se obter o diâmetro médio das nanopartículas por esta técnica, considera-se que a cristalinidade das amostras é mantida, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos de planos [h,k,l] é constante.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos de amostras em forma de pó. As medidas foram feitas em varredura contínua na faixa de 10 - 80° (2θ), em passos de 2°/min. Foi utilizado o equipamento Shimadzu modelo XRD 600, com radiação $Cu - K\alpha = 1,54056$, em 40 kV e a 30 mA. Os dados de difração de raios-X foram fornecidos pela Professora Emília C. D. Lima, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás - UFG.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A observação direta das micrografias de partículas fornece informações sobre a forma, tamanho e dispersão do tamanho das mesmas. A morfologia e as dimensões das nanopartículas foram acessadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). [98] A análise foi feita a partir da amostra de fluido magnético depositada sobre uma tela de microscópio coberta por uma membrana de carbono. Os histogramas foram obtidos medindo-se o diâmetro de um número grande de nanopartículas a partir de várias micrografias. [99] Os parâmetros que descrevem os perfis de tamanho das partículas podem ser obtidos utilizando-se o procedimento padrão, ajustando-se o histograma de tamanhos medidos com uma distribuição log-normal $P(D)$ do tipo: [100]

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{\ln [D/D_{MET}]^2}{2\sigma^2} \quad (3.2)$$

σ é o desvio padrão do diâmetro (dispersão) e D_{MET} é o diâmetro médio.

As medidas foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão (ver Figura 3.1) modelo JEOL 1011, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília. As micrografias foram obtidas a partir de uma gota do fluido depositada em uma tela de cobre de 100 mesh coberta com um polímero (Formvar) e seca à temperatura ambiente.

3.3 Microbalança de quartzo (QCM)

A microbalança de quartzo (QCM) é amplamente utilizada em técnicas de reconhecimento molecular, [101, 102] na determinação de propriedades viscoelásticas de fluidos [103] e no estudo de filmes finos. [104]

A técnica se baseia na dependência da frequência de oscilação do cristal de



Figura 3.1: Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEOL 1011 localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia - Universidade de Brasília.

quartzo com a massa depositada sobre o mesmo, ou de alguma variação do meio em que o cristal se encontra. Os dados são analisados por meio da aplicação direta ou de variações da equação de Sauerbrey. Considerando-se a deposição de filmes finos e rígidos, a equação de Sauerbrey é dada por: [105]

$$\Delta f = -\frac{1}{C_f} \Delta m \quad (3.3)$$

Δf é a variação da frequência, Δm a variação de massa depositada sobre o cristal e C_f a constante de sensibilidade de massa.

Ao se aplicar um potencial elétrico no cristal, a deformação mecânica será proporcional ao potencial elétrico aplicado e dependerá da simetria do cristal, da

configuração e da orientação do potencial elétrico, e do ângulo de corte do cristal em relação ao eixo cristalino. Ou seja, somente cristais com ângulos específicos exibirão deformação mecânica. O cristal de quartzo mais utilizado é o cristal de corte (AT), que é produzido ao se cortar lâminas de quartzo num ângulo de $35^{\circ}10'$ em relação ao eixo z, ilustrado na Figura 3.2.

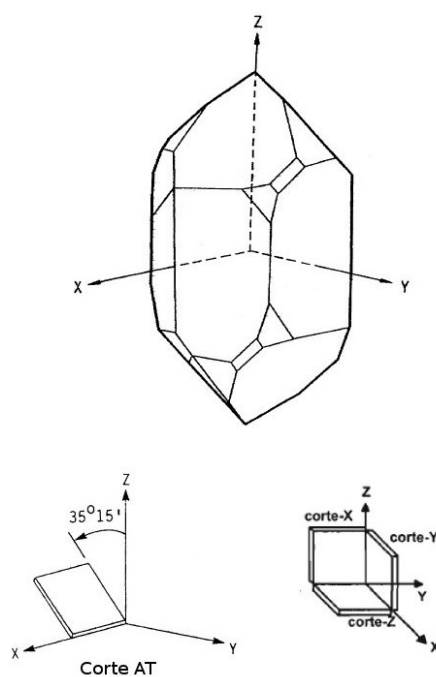


Figura 3.2: Corte AT do cristal de quartzo. Figura modificada de [106]

O resultado do movimento vibracional do cristal de quartzo é a formação de uma onda acústica transversal que se propaga através da espessura do cristal (t_q), refletindo-se nas suas superfícies. Quando um material é adsorvido no cristal, considera-se que a onda acústica continuará o seu percurso através do material depositado, como se fosse uma extensão do cristal de quartzo. Assim, a variação de frequência (Δf) é calculada como resultado de um aumento da espessura do cristal de quartzo: [107]

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta t}{t_q} \quad (3.4)$$

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2t_q} \text{ com } v_{tr} = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} \text{ e } \Delta t = \frac{\Delta m}{\rho_q A}$$

$2t_q$ é o comprimento de onda acústica estacionária na condição de ressonância; v_{tr} a velocidade transversal para o cristal de quartzo (q) com corte AT, com uma área ativa piezoelétrica A; ρ_q a densidade e μ_q o módulo de deformação. Ainda na mesma expressão, f_0 é a frequência fundamental do cristal de quartzo e Δm a variação de massa. Assim, tem-se: [107]

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (3.5)$$

A expressão (3.5) foi demonstrada pelo Professor Günter Sauerbrey em 1959, ao perceber que ocorria uma diminuição na frequência ao se adsorver massa à superfície de um sensor de uma microbalança de quartzo, que era proporcional à quantidade de massa adsorvida. Igualando-se as expressões (3.5) e (3.3), obtém-se a constante C_f igual a:

$$C_f = \frac{A\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2f_0^2} \quad (3.6)$$

Paterno e colaboradores [17, 30] produziram nanocompósitos de multicamadas baseados em nanopartículas de maghemita automontados com polieletrólitos. Entretanto, a determinação da massa de nanopartículas adsorvidas em substratos planos é limitada, já que as bandas dos óxidos de ferro observadas por medidas de espectroscopia no UV-visível normalmente não possuem estrutura bem determinada, implicando em erros significativos de determinação de massas muito pequenas. Como alternativa, a técnica QCM que vem sendo utilizada no estudo cinético

e termodinâmico da adsorção de diversas moléculas/partículas em substrato plano, oferecendo maior sensibilidade.

Para desenvolver o estudo da adsorção de nanopartícula de ferrita em substratos planos *in situ* na QCM utilizou-se o seguinte sistema: cristais de quartzo recobertos com um filme fino de ouro concêntrico que possuem uma frequência característica de 5 MHz, com corte AT e constante $C_f = 56,6 \text{ Hz}\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^2$. Os cristais são conectados a uma câmara em politetrafluoretileno (PTFE) vedada, que faz a conexão com o circuito responsável pela oscilação do cristal (QCM 200 STANFORD). A solução introduzida na QCM tem um fluxo controlado de $60 \mu\text{L min}^{-1}$ com a ajuda de uma bomba peristáltica (ISMATEC IPC), ver Figura 3.3. As medidas foram realizadas no Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos, em São Paulo.

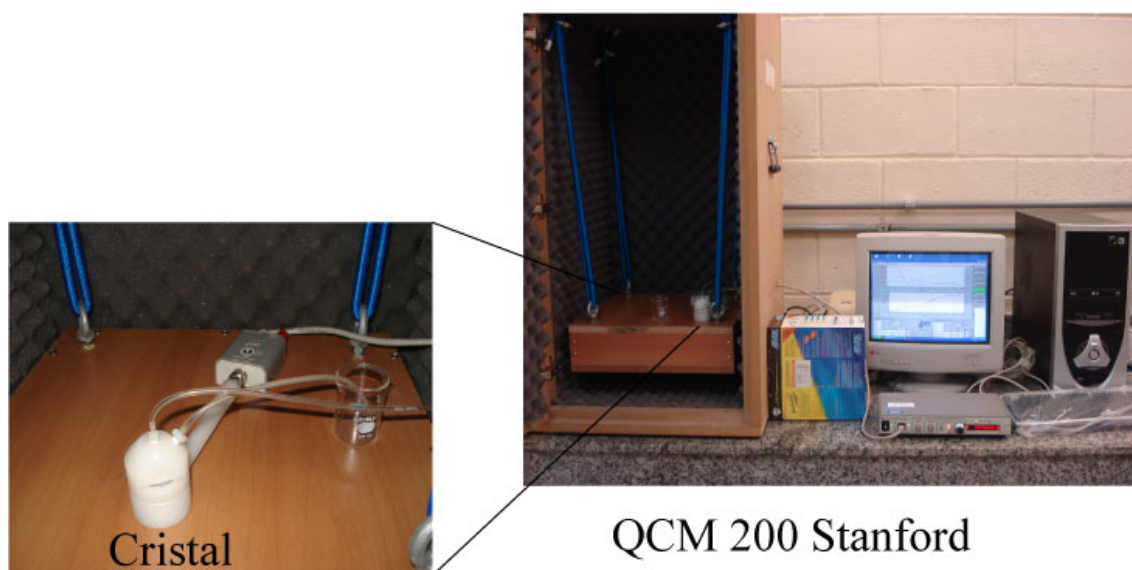


Figura 3.3: Equipamento utilizado para as medidas de QCM.

3.4 Microscopia de Força Atômica

Binning, Quate e Gerber desenvolveram em 1986, o microscópio de força atômica, enquanto trabalhavam para melhorar o desempenho do microscópio de tunelamento (STM). [108] Como resultado obtiveram um equipamento para o estudo de amostras condutoras e isolantes. O microscópio de força atômica utiliza uma varredura por meio de uma sonda de dimensão muito reduzida mantida a uma distância da ordem de ångströms da superfície estudada. O equipamento fornece informações com alta resolução espacial e vertical da amostra, em diversos meios como o ar, o vácuo ou em meio líquido.

A sonda do microscópio de força atômica é formada por uma alavanca - uma haste flexível - em cuja parte inferior existe uma ponta piramidal de alguns micra de comprimento (agulha). Essa sonda varre a superfície da amostra por meio de um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas capazes de se movimentarem nas três direções (x,y,z). O efeito piezoelétrico do grego *piezein* - pressão - diz respeito a uma pressão mecânica aplicada, no caso nas cerâmicas, gerando um potencial elétrico correspondente, através do material, proporcional à pressão aplicada.

A sonda realiza movimento na direção (x,y) na superfície a ser estudada e as interações entre a agulha e a superfície da amostra tais como força de van der Waals, força eletrostática, força magnética e força de atrito podem ser medidas. Para isso, incide um laser sobre a parte superior espelhada da sonda para que ocorra uma reflexão do feixe em um espelho e, em seguida, em um conjunto de fotodetectores, que medem as variações de posição e de intensidade do feixe do laser. Assim, quando a agulha é submetida a alguma dessas forças, a alavanca sofre uma deflexão que modifica o ângulo de incidência do feixe do laser. O conjunto de fotodetectores transforma essa mudança de posição do feixe do laser em sinal elétrico - voltagem - que é aplicada ao piezo que se dilata ou se contrai alterando a direção

z, retroalimentando o sistema de varredura e corrigindo a posição da alavanca. [109]

Esse sistema mantém constante a posição da agulha com relação à superfície da amostra por meio da variação da voltagem aplicada nas cerâmicas piezoelétricas. Essa voltagem é convertida em nanômetros, e o dado é armazenado em um arquivo digital para a formação da imagem. Cada ponto medido é apresentado sob forma de uma matriz de pontos (512 x 512) em tons de amarelo (0 a 255) formando a imagem. [109] Um esquema do funcionamento do microscópio de força atômica é apresentado na Figura 3.4.

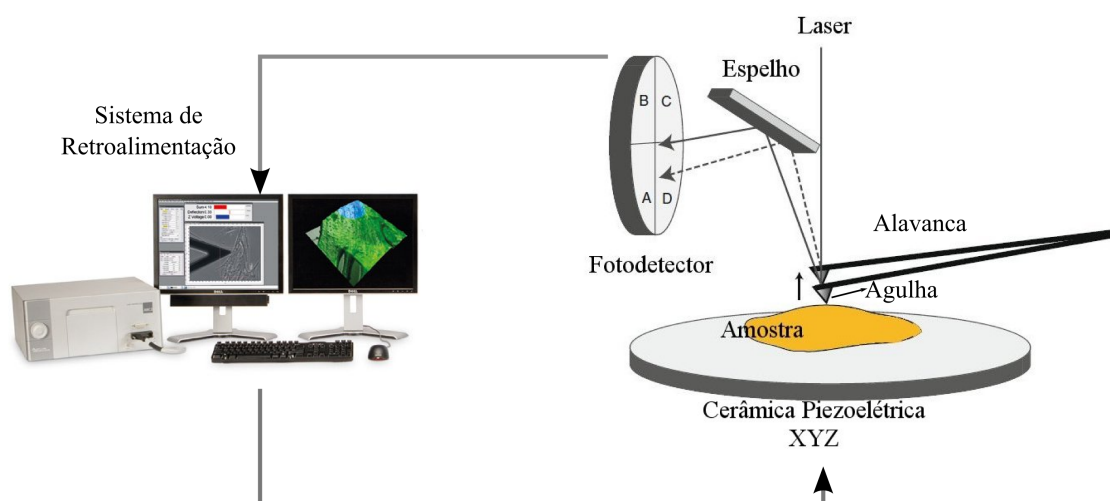


Figura 3.4: Esquema do microscópio de força atômica. Figura modificada de [110].

O modo mais simples para a operação do microscópio de força atômica é o modo contato, em que a distância entre a sonda e a superfície da amostra é de poucos ângstrons. A superfície a ser estudada deve ser rígida o suficiente para que as forças geradas não danifiquem tanto a sonda quanto a amostra. Os modos contato intermitente (*tapping mode*) ou não contato são menos invasivos, e podem também dar informações sobre forças de longo alcance entre a amostra e a sonda. Nessas técnicas, a alavanca oscila em alta frequência (100 kHz a 1 MHz) a

poucos nanômetros acima da superfície da amostra devido a uma força resultante de amplitude F_ω próxima da frequência de ressonância da alavanca ω_0 . Considerando a alavanca como um oscilador harmônico simples, a magnitude $|z_\omega|$ da sua resposta em função da frequência gerada pelo movimento da alavanca, é dada por: [109]

$$|z_\omega| = \frac{F_\omega}{B} \frac{\omega_0^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \left(\frac{\omega\omega_0}{Q}\right)^2}} \quad (3.7)$$

sendo Q a razão entre a energia armazenada na alavanca com a energia dissipada pela oscilação por ciclo, e B a constante que depende do material da ponta de prova e da superfície. Em ressonância, $\omega = \omega_0$, a resposta é Q vezes maior que em baixas frequências, permitindo detectar pequenas forças. A interação modifica a frequência de ressonância ω_0 e/ou modifica Q . Essa mudança é gravada e recuperada para construir a imagem topográfica da amostra. Por exemplo, na operação no modo intermitente, que foi utilizado neste trabalho, a ponta toca suavemente a superfície da amostra durante o ciclo de oscilação da alavanca, na máxima aproximação entre a agulha e a amostra.

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) foram obtidas utilizando-se o microscópio de força atômica modelo Digital MultiMode Nanoscope IIIa (pontas de silício, de forma retangular, com constante de mola do cantilever de 70 N.m^{-1}) no modo intermitente. As rugosidades (R_{rms} - *root-mean-square-roughness*) das amostras foram calculadas utilizando o programa fornecido pelo instrumento. As medidas foram realizadas pelo Dr. Marcelo A. Pereira-Silva no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - Campus São Carlos.

3.5 Espectroscopia no UV-visível

A espectroscopia na região UV-visível (UV-vis) é uma das técnicas analíticas

mais usadas devido ao seu custo relativamente baixo e à sua análise simples. O princípio da técnica se baseia nas transições eletrônicas de espécies atômicas ou moleculares devido à absorção ou à emissão de radiação eletromagnética na região do ultravioleta e na região do visível. A frequência da radiação absorvida ou emitida dá informações sobre a energia da transição eletrônica que ocorre na amostra analisada, enquanto a intensidade é relacionada com a probabilidade da transição ocorrer. A espectroscopia no UV-vis permite obter uma análise quantitativa da concentração das substâncias que absorvem/emitem radiação, e, pode inclusive, ser adequada para monitorar o crescimento de filmes automontados. [111]

A espectroscopia no UV-vis é fundamentada na absorbância (A) ou na transmitância (T) de soluções contidas em um recipiente com um caminho óptico b conhecido. A concentração C de uma espécie absorvedora será proporcional à absorbância, cuja relação é dada lei de Lambert-Beer: [112]

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \zeta b C \quad (3.8)$$

ζ é a absorvidade molar, uma constante de proporcionalidade, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente; P_0 é a potência inicial que incide no recipiente e P a potência final após atravessar o recipiente. Após a passagem de uma radiação monocromática com potência inicial P_0 através do recipiente espessura b , que contém as espécies (átomos, íons ou moléculas), sua potência decrescerá para P , implicando no sinal negativo na equação 3.8. Um espectro de absorção mostra o número de bandas de absorção correspondente aos grupos estruturais contidos nas moléculas que compõem as amostras.

As medidas de espectroscopia UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC, no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica largamente utilizada nas mais diversas áreas, da análise não destrutiva de antigas pinturas [113] a nanomateriais. [114–118] O espalhamento Raman se refere ao espalhamento inelástico da luz monocromática pela matéria e foi teoricamente previsto por Smekal (1923), mas somente em 1928 foi descoberto experimentalmente por Sir Chandrasekhara Raman. Raman observou que, ao passar um feixe monocromático de luz por substâncias líquidas e sólidas, a frequência da luz espalhada era diferente da luz incidente. Inicialmente, ele utilizou radiações altamente monocromáticas originárias de um arco de mercúrio juntamente com um condensador de grande abertura e um filtro azul cobalto. [119] Esses experimentos mostraram que os espectros obtidos podiam dar informações sobre as características do material, tais como a simetria cristalina, arranjo atômico, interações entre as moléculas e identificação das espécies orgânicas e inorgânicas em solução.

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e, em geral, não requer preparação da amostra, podendo ser realizada à temperatura ambiente, e a análise dos resultados pode ser obtida de forma qualitativa e/ou quantitativa.

3.6.1 Efeito Raman

A interação da luz com a matéria produz vários fenômenos físicos, tais como espalhamento da luz (Raman e Rayleigh), absorção e luminescência. Em particular, o Efeito Raman ocorre quando da interação da luz com sólido, líquido ou gás se produz um espalhamento no qual a frequência da luz espalhada é maior ou menor do que a da luz incidente. O efeito está ligado à variação do momento de dipolo induzido na matéria provocado pelo campo elétrico da radiação incidente. [120, 121]

O Efeito Raman pode ser descrito considerando as vibrações ocasionadas

pela incidência da radiação monocromática na matéria representadas por um oscilador harmônico de constante de mola k . O Hamiltoniano H do oscilador harmônico pode ser dado por: [120]

$$H = T + V \quad (3.9)$$

T é a energia cinética e V a energia potencial. Considerando-se uma molécula diatômica, tem-se:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{kq^2}{2} \quad (3.10)$$

$q = \Delta r$ a coordenada interna da molécula diatômica e μ a sua massa reduzida.

A função de onda que satisfaz a equação de Schrödinger, $H\psi = T\psi + V\psi = E\psi$ é dada por:

$$\psi_\nu = \left[\frac{\beta}{\pi} \right]^{1/4} \left[\frac{1}{2^\nu \nu!} \right]^{1/2} H_\nu(\sqrt{\beta}q) \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2}\right) \quad (3.11)$$

$H_\nu(\sqrt{\beta}q)$ são os polinômios de Hermite, ν o valor da frequência para um oscilador clássico e $\beta = \sqrt{(\nu k)/\hbar}$. Os autovalores E_ν , correspondentes para cada frequência ν , são dados por:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.12)$$

As transições vibracionais são dadas, usualmente, em unidade de cm^{-1} (número de onda) e os termos de energia G_ν podem ser escritos nesta unidade:

$$G_\nu(cm^{-1}) = \frac{1}{hc} E_\nu = \frac{\nu}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.13)$$

$\omega = \nu/c$ é o valor clássico do número de onda do oscilador, em cm^{-1} . [120]

As regras de seleção para que o efeito Raman ocorra são dadas pela variação do momento de dipolo induzido $\left[P_x P_y P_z \right]$ que rege o espalhamento inelástico de uma radiação monocromática na molécula que pode ser definida por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

$\left[E_x E_y E_z \right]$ são os níveis de energia perturbados pelo fóton da radiação incidente e $(\alpha_{ij})_{mn}$ é o tensor de polarizabilidade, dado por $\int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau$. ψ_m é a função de onda para um estado vibracional m e ψ_n para um estado vibracional n . Para que o efeito Raman ocorra, é necessário que:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{mn} \psi_n d\tau \neq 0 \quad (3.14)$$

ψ_m e ψ_n são dadas pela equação 3.11. Considerando-se o desenvolvimento de séries de Taylor, tem-se que:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.15)$$

Ao substituir (3.15) em (3.14), tem-se:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (3.16)$$

O primeiro termo da equação 3.16 é igual a zero considerando-se as relações de ortogonalidade entre as funções ψ_m e ψ_n , e para satisfazer a condição (3.14), é necessário que:

- ◇ $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \neq 0$, ou seja, que se tenha variação da polarizabilidade;
- ◇ $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, o produto $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Para isso, como q é uma função ímpar, temos que o produto $\psi_m \psi_n$ tem que ser ímpar. A regra de seleção para o oscilador harmônico será então de $\Delta\omega = \pm 1$, onde o sinal $+$ corresponde ao espalhamento Raman Stokes e o sinal $-$ para o Raman anti-Stokes, descritos pela Figura 3.5

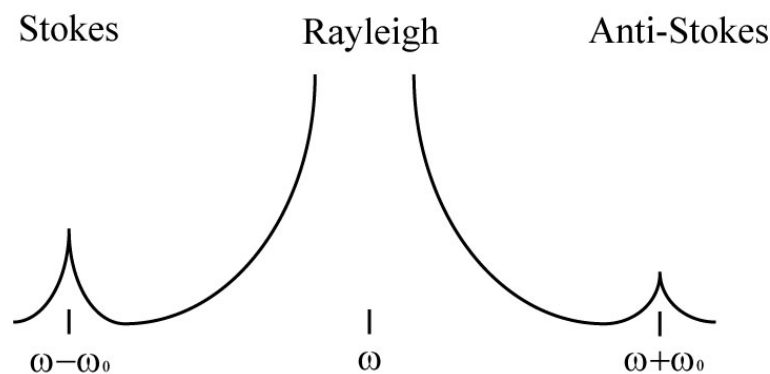


Figura 3.5: Esquema dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. A luz incidente com frequência ω gera um espalhamento de luz elástica (Rayleigh) e dois espalhamentos inelásticos de frequência $\omega - \omega_0$ (Stokes) e $\omega + \omega_0$ (anti-Stokes).

Considerando-se a distribuição de Boltzman para as moléculas de uma amostra à temperatura ambiente, a população de moléculas no estado excitado é menor que as no estado fundamental, [122] fazendo com que o número de processos Raman anti-Stokes seja menor do que os de Raman Stokes.

No sólido cristalino, as vibrações podem ser descritas como uma superposição de ondas planas modeladas por quasi-partículas denominadas fônons, que contribuem para a variação da polarizabilidade durante o espalhamento da luz. A energia da vibração da rede cristalina é quantizada e o quantum de energia, fônon,

é análogo ao fóton nas ondas eletromagnéticas. No efeito Raman, um fóton é espalhado inelasticamente por um cristal, criando ou aniquilando um fônon. A regra de seleção para a primeira ordem do efeito Raman é dado por: [55]

$$\omega = \omega' \pm \Omega; \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K}, \quad (3.17)$$

ω , \mathbf{k} referem-se à frequência e o número de onda do fóton incidente, respectivamente; ω' , \mathbf{k}' referem-se à frequência e ao número de onda do fóton espalhado, respectivamente, e Ω , \mathbf{K} referem-se à frequência e ao número de onda, respectivamente, do fônon criado ou aniquilado no espalhamento. O sinal positivo indica um espalhamento anti-Stokes e o negativo um espalhamento Stokes. Assim, os fótons de frequências $(\omega + \Omega)$ e $(\omega - \Omega)$ podem ser emitidos acompanhados por uma absorção ou emissão de fônon de frequência Ω . Esses fônons envolvidos são os próximos do centro da zona de Brillouin. Essa regra de seleção imposta é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede e da simetria dos elementos constituintes, devido à conservação de momento. Logo, a espectroscopia Raman é uma técnica poderosa no estudo de materiais sólidos, podendo dar informações sobre possíveis quebras de simetria, defeitos ou impurezas das amostras.

3.6.2 Espectroscopia Raman aplicada a óxidos de ferro

Conforme foi visto, os principais óxidos de ferro usados na preparação de fluidos magnéticos são a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) e entre os óxidos mistos, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Esses materiais apresentam uma estrutura do tipo espinélio e pertencem ao grupo espacial $O_h^7(Fd3m)$, com os seguintes modos vibracionais previstos pela teoria de grupo: [123]

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u} \quad (3.18)$$

Destes, cinco são modos ativos para a espectroscopia Raman: ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$), quatro são não ativos: (T_{1g} , A_{2u} , E_u e T_{2u}), quatro são para o infravermelho ($4T_{1u}$) e o T_{1u} é um modo acústico.

Pelo Modelo Molecular primeiramente proposto por Waldron, [124] os modos vibracionais das ferritas do tipo B_2AX_4 , poderiam ser estudados em termos de três unidades individuais da simetria tetraédrica. A estrutura espinélio (ver Figura 2.6) da Fe_3O_4 contém um tetraedro FeO_4 onde os átomos de ferro possuem coordenação octoédrica (D_{3d}), e dois tetraedros FeO_4 com coordenação tetraédrica (T_d). Pela teoria de grupo e pela análise vibracional da rede cristalina baseada na descrição quasi-molecular da estrutura espinélio, os modos normais do tetraedro FeO_4 podem ser descritos como: A_{1g} , estiramento simétrico da ligação dos átomos de oxigênio ao longo das ligações Fe-O; E_g , flexão simétrica das ligações dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro; T_{2g}^1 , movimento de translação de todo tetraedro FeO_4 ; T_{2g}^2 , estiramento assimétrico das ligações dos átomos de oxigênio e dos átomos de ferro e T_{2g}^3 , flexão assimétrica das ligações dos átomos de oxigênio ao longo das ligações Fe-O. [125]

Um espectro Raman obtido de cristal ferrita de cobalto (bulk) é apresentado na Figura 3.6. Os espectros Raman de nanopartículas de óxidos de ferro podem apresentar algumas divergências sobre a identificação e surgimento dos modos Raman em relação aos materiais bulk. A Tabela 3.1 ilustra um resumo dos modos observados apresentados na literatura para a ferrita de cobalto na forma bulk e nanoparticulada.

De acordo com Yu, [54] no caso de ferritas mistas, A_{1g} é o modo vibracional de maior frequência, atribuído ao sítio tetraédrico e o modo T_{2g}^3 ao sítio octaédrico. Percebe-se ainda pela Tabela 3.1 que existem alguns modos previstos pela teoria de grupo que não são observados em todas as referências, e que os modos vibracionais Raman da ferrita de cobalto apresentam estruturas mais frequentes em torno de

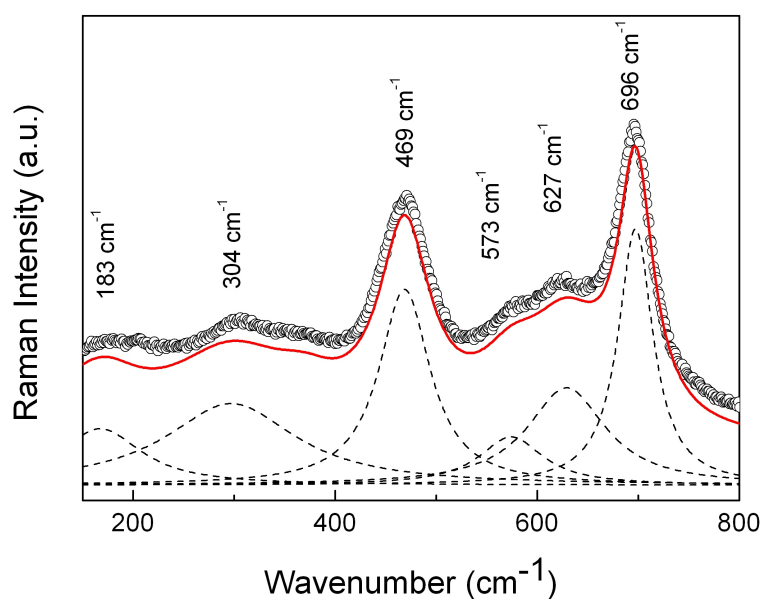


Figura 3.6: Espectro Raman da amostra de ferrita de cobalto bulk obtido por Z. Q. Wang. [126] O ajuste dos dados foi realizado considerando funções lorentzianas.

188, 300, 475, 640 e 680 cm^{-1} , os modos utilizados neste trabalho.

Dos vários trabalhos relacionados ao estudo de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando a espectroscopia Raman, pode-se concluir que muitos são os fatores responsáveis pelo surgimento dos modos vibracionais. Os principais são os que afetam a simetria de arranjo cristalino como a presença de cátions localizados em posições intersticiais da rede, composições químicas não estequiométricas, pequenas distorções na rede cristalina e dimensões das nanopartículas. Devido ao tamanho reduzido, a regra de conservação de momento deixa de ser válida, e alguns fônons proibidos passam a ser detectados. Uma evidência desse efeito é vista quando alguns modos Raman aparecem no espectro de IR de nanomateriais e vice-versa. [132]

O equipamento utilizado para a realização das medidas Raman foi o espectrômetro triplo Jobin Yvon T64000 em configuração tripla subtrativa, acoplado ao microscópio óptico para as medidas na configuração micro-Raman (objetiva de

Tabela 3.1: Identificação dos modos vibracionais da $CoFe_2O_4$ para material na forma de bulk e nanoparticulado obtidos da literatura.

Referências	Amostra	Modos Raman observados (cm^{-1})						
Wang <i>et al</i> [126]	bulk	188	300		471	563	617	683
Nakagomi <i>et al</i> [127]	partícula		300		470	530	650	690
Soler <i>et al</i> [128]	nanopartícula	190	300	340	475	516	610	680
Ayyappan <i>et al</i> [118]	nanopartícula	188		340	488		643	698
Zhang <i>et al</i> [129]	nanopartícula	180	315		480		640	680
Viart <i>et al</i> [130]	nanopartícula	180	308	360	475		630	690
Qu <i>et al</i> [131]	nanopartícula	190	289		451		595	663

50 x, um *spot* da ordem de $5 \mu m$). No espectrômetro, cada grade possui 1800/mm e a dispersão para o comprimento de onda de 600 nm é de 0,64 nm/mm. O laser utilizado foi o de Argônio (Coherent) de comprimento de onda de 514,5 nm. Foram usados filtros de densidade neutra para variação da intensidade de excitação e uma CCD (*Charged Couple Device*) de 2048 x 512 *pixels* resfriada a nitrogênio líquido como detector (ver Figura 3.7).

3.7 Medidas Magnéticas

O interesse crescente em nanopartículas de óxidos de ferro, seja para pesquisa fundamental ou visando as potenciais aplicações tecnológicas, é motivado pelas suas propriedades não usuais ou melhoradas em relação àquelas apresentadas pelo mesmo material na forma bulk. Pode-se destacar o superparamagnetismo apresentado por

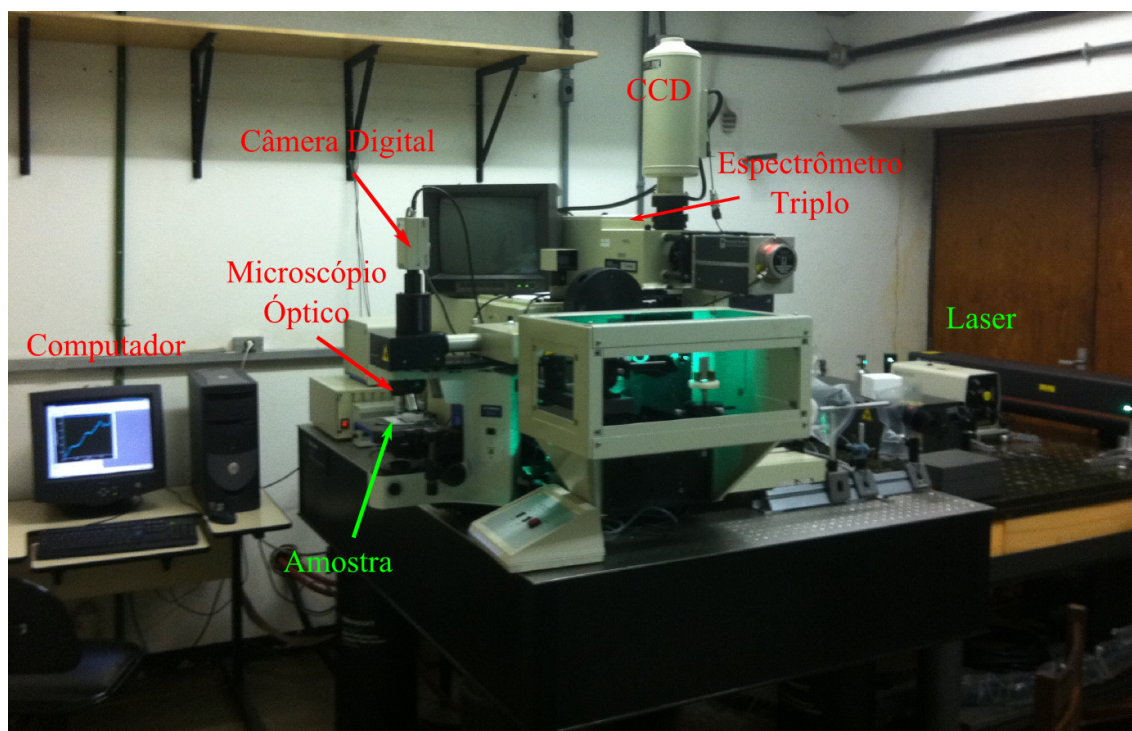


Figura 3.7: Equipamento utilizado para a realização das medidas Raman.

esses materiais em dimensões da ordem de nanômetros.

O estudo das propriedades magnéticas desses materiais tem avançado com o desenvolvimento de novos equipamentos, tais como os magnetômetros baseados nos sensores de Dispositivos Supercondutores de Interferência Quântica (*Superconducting Quantum Interference Device* - SQUID) que possuem uma grande sensibilidade. Eles são bastante utilizados numa variedade de aplicações como, por exemplo, detectores para a aquisição de imagem por ressonância magnética (*Magnetic Resonance Image* - MRI), [133] em astrofísica, [134] e na geofísica. [135] A Figura 3.8 ilustra a alta sensibilidade do SQUID em comparação das ordens de grandeza dos campos magnéticos.

Fazem parte de um magnetômetro, além do sensor de campo magnético (neste caso o SQUID-DC), a fonte de corrente, o eletroímã e o sistema de movi-

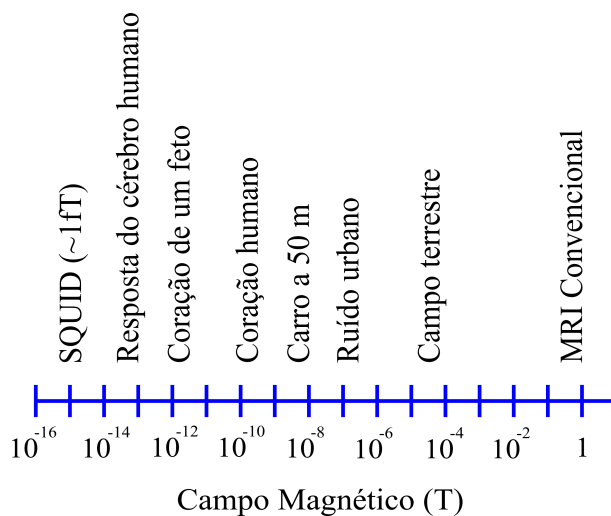


Figura 3.8: Comparação das ordens de grandeza de campos magnéticos em escala logarítmica.

mentação da amostra. O SQUID-DC é montado dentro de um criostato de ^4He com bobinas supercondutoras. Um esquema do interior do criostato é mostrado na Figura 3.9. O equipamento é formado por quatro câmaras: a primeira, OVC (*Out Vacuum Chamber*) onde se faz o vácuo, propiciando um isolamento térmico; a segunda, onde fica o nitrogênio líquido; a terceira câmara para o hélio líquido que contém o SQUID-DC, a bobina supercondutora e o gradiômetro e quarta câmara contém a amostra. O ímã supercondutor gera um campo magnético na região da amostra que se magnetiza e produz um campo induzido lido pelo sensor (SQUID-DC). O gradiômetro servirá para filtrar o fluxo de campo magnético e as bobinas de cancelamento para limitá-lo.

Neste trabalho, as propriedades magnéticas em função do campo magnético aplicado e da temperatura foram obtidas utilizando-se o magnetômetro SQUID (Cryogenics SX600 SQUID). As medidas foram realizadas em cooperação com o Professor João Paulo Sinnecker, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Rio de Janeiro.

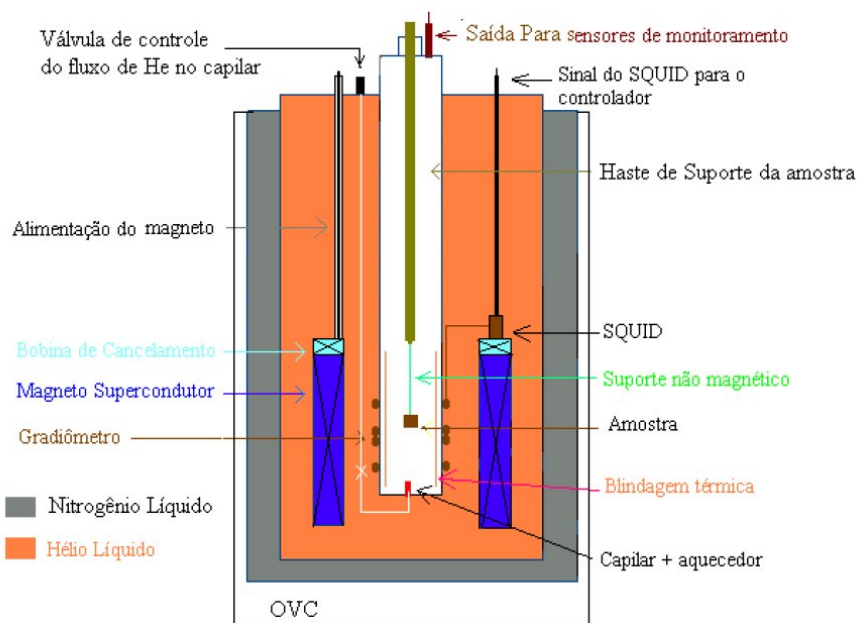


Figura 3.9: Esquema do interior do criostato utilizado no magnetômetro SQUID-DC.

Figura obtida de Araújo [136].

3.8 Espectroscopia de Impedância

Nos últimos anos, os sensores químicos estão sendo investigados intensamente devido à rápida e fidedigna análise de composição química das amostras (gasosas ou líquidas) e novas aplicações tais como análise clínica, [137] controle de qualidade de combustíveis, [138] de bebidas [139] e detecção de poluentes. [140] Um conjunto de vários sensores químicos não seletivos, popularmente conhecidos como línguas ou narizes eletrônicos é utilizado para análise de amostras compostas de diversos elementos como apresentado na Figura 3.10. Esses sistemas são formados pelos seguintes componentes: a) analito; b) sistema sensor composto por um

conjunto de sensores químicos não seletivos conectados a uma cabeça sensora; c) sistema de medida e d) um software com um algoritmo apropriado para analisar os dados. Sistemas tais como línguas ou narizes eletrônicos são desenvolvidos para serem capazes de identificar sabores ou odores artificiais ou não em líquidos ou gases, sendo capazes de analisar amostras detectando os componentes mesmo em níveis de concentração muito baixos (da ordem de ppm e ppb).



Figura 3.10: Ilustração de línguas e narizes eletrônicos com suas contrapartes humanas.

Sensores baseados em filmes nanoestruturados de polímeros condutores depositados em microeletrodos interdigitados (*interdigitated microelectrode* - IME) para o uso em línguas eletrônicas foram introduzidos por Riul e colaboradores. [141,142] O sistema de caracterização nesse tipo de dispositivo utilizado é fundamentado na espectroscopia de impedância por meio das quais mudanças do meio, tais como variação do pH, da força iônica e de composição química podem ser identificadas e quantificadas. Estes tipos de sistemas são baseados em medidas de impedância em função de frequências. Além disso, o IME oferece algumas van-

tagens adicionais, como a sua alta sensibilidade e a possibilidade de ser produzido em áreas muito pequenas (da ordem de alguns milímetros) permitindo a fabricação de dispositivos miniaturizados. [143]

O sistema utilizado para caracterização elétrica é composto pelos eletrodos imersos ou não em solução, mantidos em um sistema para controle de temperatura; multiplexador de 10 canais; um medidor de impedância (solartron interfaceado por GPIB) e computador. A Figura 3.11 apresenta um esquema do arranjo experimental do sistema usado para realizar as medidas de espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas imergindo-se o eletrodo nos analitos, mantidos por meio de um banho térmico à temperatura de 25°C. As frequências utilizadas para as medidas são predeterminadas. As capacitâncias medidas geram um padrão de resposta elétrica particular para cada eletrodo, sendo que a aquisição de dados deve ser realizada sequencialmente, iniciando e terminando por água. A repetição das medidas é realizada variando-se a ordem de sequência de medida dos eletrólitos. Os dados foram adquiridos por meio da linguagem LabView.

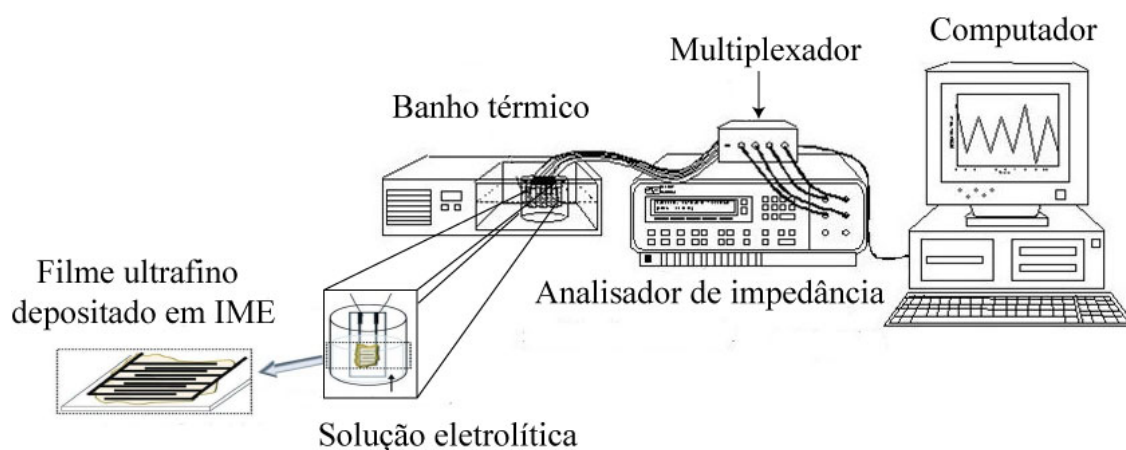


Figura 3.11: Esquema do arranjo experimental utilizado para realizar as medidas de espectroscopia de impedância.

O filme depositado em contato com a solução eletrolítica pode ser modelado

como um circuito elétrico equivalente, ilustrado na Figura 3.12. A Figura 3.12a apresenta uma visão longitudinal da estrutura formada por um eletrodo coberto por um filme ultrafino imerso em um eletrólito, e a Figura 3.12b um esquema do circuito equivalente.

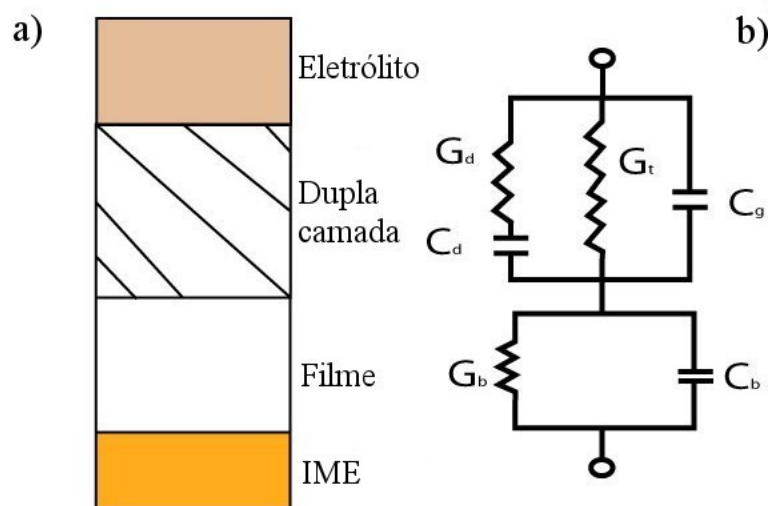


Figura 3.12: Visão transversal da estrutura composta por um IME coberto por um filme ultrafino imersa em um eletrólito e (b) esquema do circuito equivalente, figura modificada de Riul Jr. [145]

Quando imersos em uma solução eletrolítica, a adsorção de íons na superfície dos filmes depositados sobre o IME e de contraíons na solução eletrolítica com uma condutância (G_d) formam uma dupla camada eletrostática que tem uma capacitância representada por C_d . Na interface IME/eletrólito, existe uma transferência de carga do filme para o eletrólito que é representada pela condutância G_t . A condutância total do eletrólito ($G_t + G_d$) é aproximada ao valor G_d devido à condutividade fraca dos filmes que torna $G_d \gg G_t$, ver Figura 3.12b. Estes filmes adsorvidos nos IMEs são representados pela associação em paralelo de G_b e C_b e em série com a impedância da solução. A capacitância geométrica dos IMEs é representada pela capacitância

C_g . A dupla camada elétrica responde a baixas frequências, abaixo de 100 Hz, enquanto que a presença dos filmes é manifestada em frequências intermediárias na faixa entre 100 e 10^4 Hz. Para altas frequências acima de 10^5 Hz, a impedância é dominada pela capacitância geométrica dos IMEs. [145, 146]

A partir da condutância e da capacitância do circuito equivalente da Figura 3.12b, obtém-se a admitância (Y_T), representada como: [145]

$$Y_T = G_T + j\omega C_T \quad (3.19)$$

j é unidade imaginária e ω a frequência aplicada no circuito. Portanto, é possível obter a resistência e a capacitância dos eletrólitos a partir dos dados de impedância da equação 3.19. Com essas informações, as propriedades elétricas dos nanocompósitos depositados sobre microeletrodos interdigitados e expostos a soluções aquosas de diferentes íons metálicos podem ser estudadas.

Para uma melhor apuração dos dados, foi realizado um estudo de análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*), método estatístico que reduz a dimensionalidade dos dados multivariáveis iniciais, transformando-os em um novo conjunto de dados, as componentes principais, combinações lineares de todas as variáveis originais, que contêm todas as informações relevantes dos dados originais. [147] A redução é obtida ao se fazer uma projeção do conjunto inicial dos dados, tratados como estruturas vetoriais, em subespaços vetoriais. Assim, as componentes principais serão um conjunto de variáveis não correlacionadas transformadas a partir de um conjunto de multivariáveis originais intercorrelacionadas. A matriz de transformação será a matriz em que as colunas são os autovetores da matriz de covariância (matriz com os valores quadráticos do desvio padrão das medidas) estimada dos dados, e o autovetor com o maior autovalor associado será a componente principal do conjunto de dados originais. As primeiras componentes principais representarão o autovetor com o maior autovalor, ou seja, em que haja a

maior variância dos dados originais, e as segundas componentes principais a segunda maior variância. Com isso, as duas primeiras componentes principais conseguem descrever o sistema original quase que inteiramente.

O método PCA decompõe uma matriz de dados X de posto r - a dimensão de uma matriz, em uma soma de matrizes de posto 1. A grande vantagem da técnica é que não é necessário ter conhecimento prévio das amostras ou das variáveis e que a estrutura dos dados é representada pela menor quantidade de variáveis possíveis. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são descritos o processo de síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto e suas características; o estudo *in situ* da adsorção das mesmas utilizando a técnica de QCM e o método de automontagem empregado para a preparação dos filmes finos utilizados neste trabalho. A deposição de filmes sobre eletrodos também é apresentada.

4.1 Materiais

Os reagentes nitrato de cobalto II ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sódio ($NaOH$), nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ácido perclórico ($HClO_4$), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de amônio (NH_4OH), metanol (CH_3OH), ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA) e 3-mercapto-1-propanosulfonato de sódio (3-MPS), poliestireno sulfonato de sódio (PSS, 70 000 g/mol - Aldrich), lignina sulfonada (LS - Melbar) e polianilina na forma desdopada (PANI-EB, 10000 g/mol - Aldrich) utilizados neste trabalho são de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. Toda a água usada neste trabalho provém de um

sistema de purificação Milli-Q (resistividade da água de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

A dispersão PEDOT:PSS (CleviosTM AIP 4083) foi adquirida da empresa H.C. Starck e utilizada sem purificação adicional. Para a deposição dos filmes, as dispersões foram diluídas em soluções de HCl em pH 2 numa proporção de 1:6 (v/v). A estrutura química do PEDOT:PSS é apresentada na Figura 4.1.

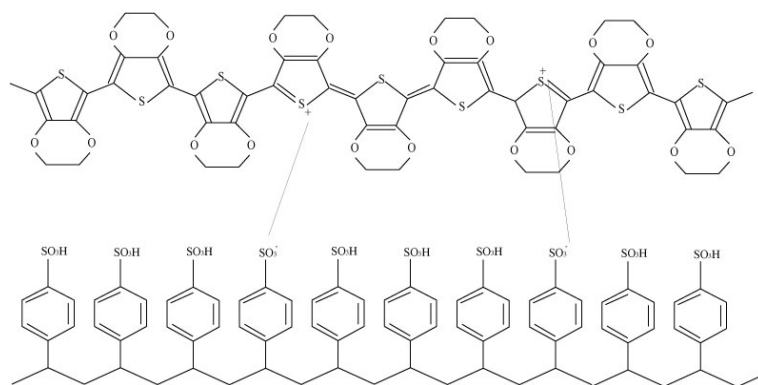


Figura 4.1: Estrutura química da dispersão PEDOT:PSS.

4.2 Síntese das nanopartículas magnéticas

Conforme foi mencionando no Capítulo 2, as nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método de coprecipitação por hidrólise alcalina em meio aquoso e dispersas na forma coloidal. [148]. As amostras de ferrita de cobalto foram preparadas a partir do protocolo desenvolvido pela professora Emília C. D. Lima no Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás - UFG. O esquema do processo de síntese é apresentado na Figura 4.2.

Inicialmente, foram preparadas soluções, em separado, de nitrato de cobalto II ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,1 mol/L) e de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,2 mol/L) em 250 mL de água destilada. Em seguida, essas soluções foram adicionadas a 40 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, em aquecimento até atingir o ponto de ebulição.

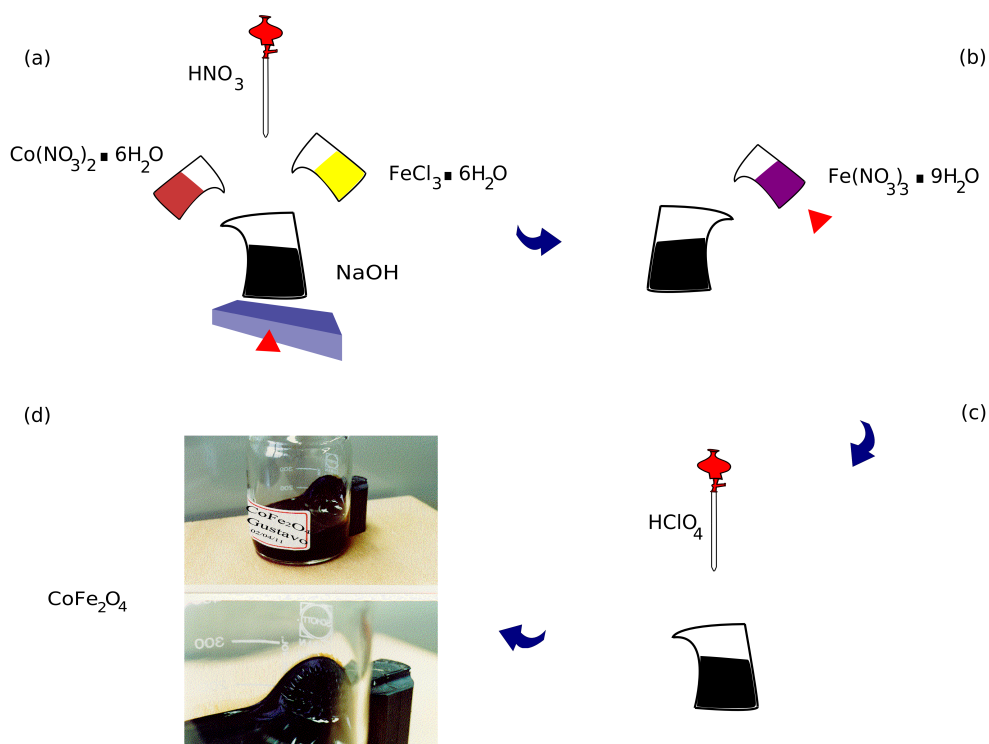


Figura 4.2: Esquema do processo de síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto. (a) Síntese da nanopartícula por meio da coprecipitação em meio aquoso alcalino dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} ; (b) Passivação das nanopartículas sintetizadas com nitrato de ferro III; (c) Peptização e (d) Imagem da amostra de fluido magnético de ferrita de cobalto na presença de um ímã e amplificação da região próxima ao ímã.

Após a ebulição e sob agitação, foram acrescentados 100 mL de hidróxido de sódio (3,0 mol/L), para atingir o pH igual a 12. Ao se adicionar a solução contendo os íons de Co^{2+} e Fe^{3+} à solução alcalina tem-se o início os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de ferrita de cobalto. As condições experimentais dessa parte do processo são importantes na determinação das dimensões das nanopartículas. [149]

O precipitado preto e magnético formado foi isolado do sobrenadante por decantação e lavado com água destilada até obter pH igual a 7. O sólido foi isolado por centrifugação. Em seguida, a nanopartícula de ferrita de cobalto foi passivada por meio de um tratamento superficial com solução de nitrato férrico com o objetivo de prevenir a sua dissolução em meio ácido. [148] A solução de nitrato férrico foi adicionada ao sólido sob aquecimento até a temperatura de ebulição e, em seguida, todo o conjunto foi colocado sob agitação. A próxima etapa foi a adição por gotejamento de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) no material passivado até que o pH 6 fosse atingido. O precipitado composto de nanopartículas de ferrita de cobalto foi lavado diversas vezes com água deionizada até que o pH neutro fosse atingido. Em seguida, adicionou-se o ácido perclórico (0,25 mol/L) gotejando-se em agitação até peptizar. Após a centrifugação, tem-se o fluido iônico de ferrita de cobalto, que foi utilizado como fonte de nanopartículas para preparação dos filmes. Para o estudo de adsorção de nanopartículas e para a fabricação de filmes LbL, dispersões aquosas de ferrita de cobalto foram preparadas a partir da diluição da amostra preparada de fluido iônico de ferrita de cobalto.

4.2.1 Caracterização das nanopartículas magnéticas

O potencial Zeta e o raio hidrodinâmico foram medidos utilizando-se o equipamento Zeta Sizer (Malver Instrument Zeta Sizer Nano Series ZS90), no Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás, UFG. O raio hidrodinâmico obtido foi igual a 41,9 nm e o potencial Zeta igual a +37,2 mV, resultado este que confirma a presença de cargas positivas na superfície das nanopartículas de ferrita de cobalto.

A razão molar $[Fe^{3+}]/[Co^{2+}]$ das nanopartículas foi determinada por meio de absorção atômica utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer 5000. A solução foi preparada a partir de uma alíquota de 200 μ L do fluido, que foi dissolvida e

diluída para um volume final de 100 mL. A razão $[Fe^{3+}]/[Co^{2+}] = 3:1$ foi obtida imediatamente após o término da síntese da amostra.

As técnicas de caracterização utilizadas para avaliar a morfologia e a composição das partículas e/ou do fluido magnético foram difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e absorção no UV-visível. A Figura 4.3 apresenta: (a) difratograma; (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão e histograma usado para cálculo do diâmetro; (c) espectro Raman e (d) espectro UV-vis para a amostra de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, na forma de pó (a) e (c) e de fluido magnético (b) e (d).

A análise do difratograma da amostra de ferrita de cobalto, apresentada na Figura 4.3a, revela a estrutura espinélio cúbica característica da $CoFe_2O_4$. [150] O diâmetro médio foi obtido a partir da equação 3.1, sendo igual a $D_{DRX} = 11,6$ nm e o parâmetro de rede calculado foi de 0,825 nm, próximo do valor da ferrita de cobalto na forma bulk de 0,839 nm. [148]

A morfologia e a distribuição de tamanho das nanopartículas foram obtidas por MET, conforme o procedimento discutido no capítulo 3. A Figura 4.3b ilustra uma micrografia para a amostra de ferrita de cobalto e o histograma obtido a partir de várias micrografias. Os valores do diâmetro (D_{MET}) e da dispersão (σ) obtidos a partir do ajuste dos dados usando a equação 3.2 foram iguais a $10,5 \pm 0,1$ nm e $0,15 \pm 0,01$, respectivamente.

Para a caracterização por meio da espectroscopia Raman, a amostra de FM iônico de ferrita de cobalto foi seca em estufa à temperatura de 60°C até a evaporação do líquido carreador (água). A Figura 4.3c apresenta o espectro da amostra em pó colocada em uma lâmina de vidro recoberta com uma camada de ouro (100 nm), sob uma intensidade do laser de 0,4 mW. As bandas observadas na região de 150 - 800 cm^{-1} são associadas aos modos vibracionais das estruturas cristalinas dos óxidos de ferro.

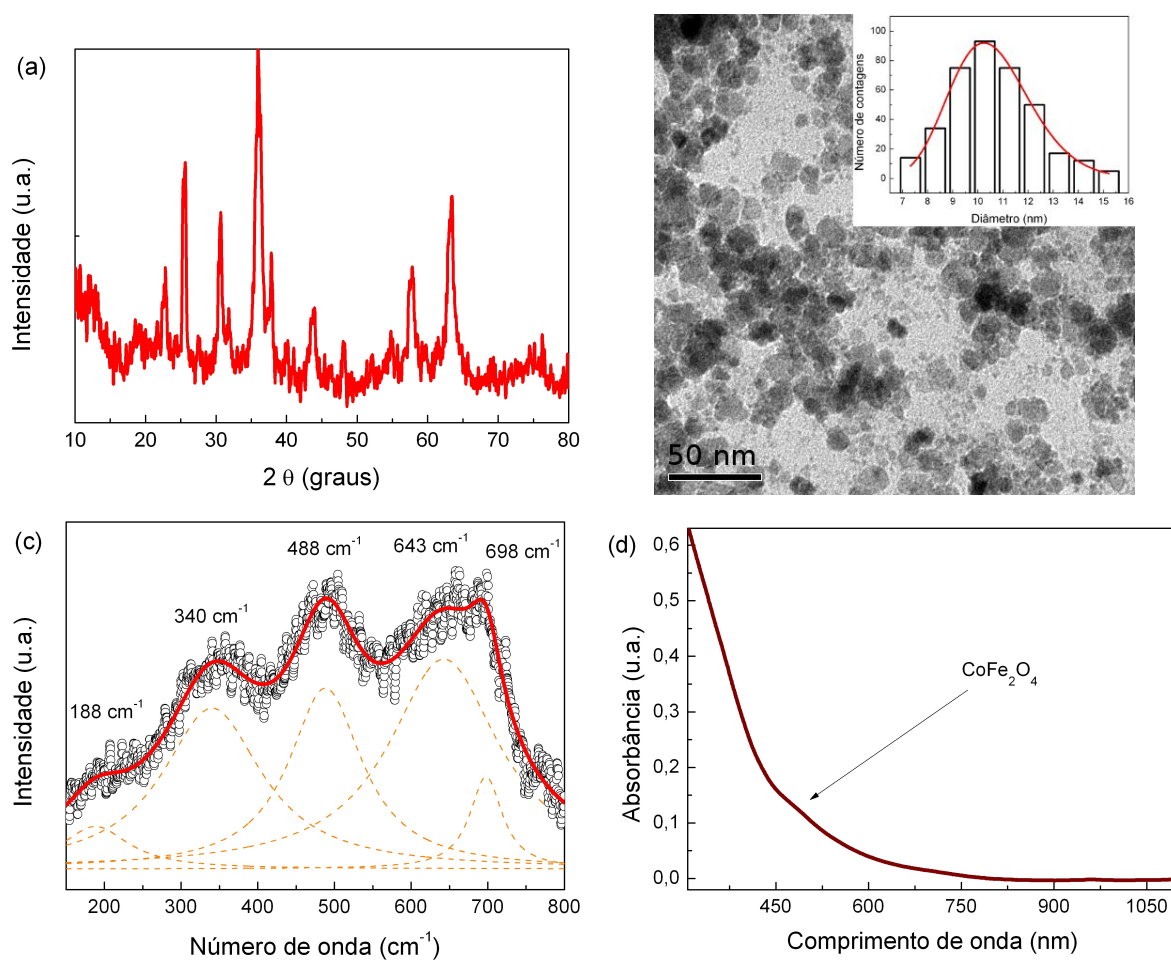


Figura 4.3: (a) Difratoograma obtido para a amostra de ferrita de cobalto em forma de pó; (b) Micrografia obtida por MET da amostra de fluido magnético iônico de ferrita de cobalto. No detalhe o histograma para tamanhos da amostra de CoFe_2O_4 obtido a partir de micrografias de MET; (c) Espectro Raman obtido da amostra de ferrita de cobalto em forma de pó sob intensidade do laser incidente de 0,4 mW e (d) Espectro de UV-vis do fluido magnético iônico de ferrita de cobalto.

Não foi observada a presença de outra estrutura cristalina, como as fases de FeO e de $\gamma - Fe_2O_3$. Conforme foi discutido no capítulo 3, as bandas Raman estão associadas aos modos ativos esperados para o grupo espacial O_h^7 da estrutura espinélio. Conforme observada na Tabela 3.1, percebe-se que o espectro da amostra de ferrita de cobalto pode ser ajustado por funções lorentzianas apresentando 5 picos: A_{1g} (698 cm^{-1}), T_{2g}^2 (643 cm^{-1}), T_{2g}^3 (488 cm^{-1}), E_g (340 cm^{-1}) e T_{2g}^1 (188 cm^{-1}). De acordo com Yu [54], o modo vibracional T_{2g}^3 é atribuído ao sítio octaédrico.

A Figura 4.3d mostra o espectro de absorção de UV-visível, ausente de bandas estruturadas e com ombro em torno de 480 nm, atribuído a transições eletrônicas em semicondutores e característico de nanopartícula de ferrita de cobalto. [151]

4.3 Preparação dos substratos

Para as medidas realizadas por meio da técnica QCM, os cristais de quartzo recobertos com filme fino de ouro concêntrico foram modificados para se introduzir cargas negativas em sua superfície, com o objetivo de realizar a deposição LbL baseada na atração eletrostática, seguindo-se os seguintes protocolos:

Protocolo1 - Funcionalização com 3-MPA (ver Figura 4.4a):

- ♡ Lavar os cristais com a solução piranha (H_2SO_4/H_2O_2 , 3:1 v/v);
- ♡ Enxaguar com água destilada;
- ♡ Hidrofilização dos cristais de quartzo com 0,5 mL de 3-MPA em 100 mL de metanol pernoite;
- ♡ Enxaguar com água destilada;
- ♡ Secar com N_2 .

Protocolo 2 - Funcionalização com 3-MPS (ver Figura 4.4b):

- ✓ Lavar os cristais com a solução piranha (H_2SO_4/H_2O_2 , 3:1 v/v);
- ✓ Enxaguar com água destilada;
- ✓ Funcionalização dos cristais de quartzo 0,5 mL de 3-mercaptopropil-1-propanosulfonato de sódio (3-MPS) em 100 mL de metanol pernoite;
- ✓ Enxaguar com água destilada;
- ✓ Secar com N_2 .

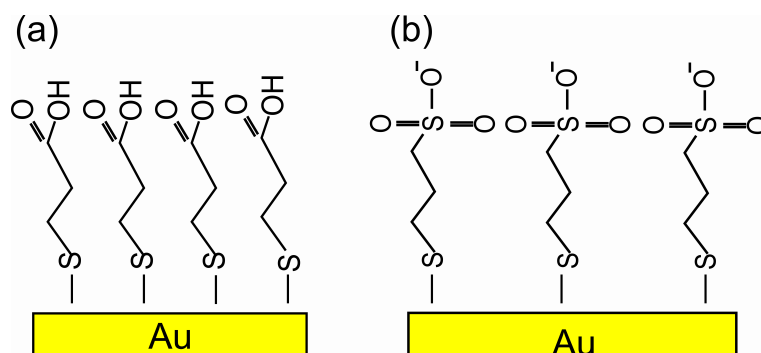


Figura 4.4: Estrutura química de (a) 3-MPA e (b) 3-MPS utilizadas para a funcionalização dos cristais na QCM.

Os filmes automontados caracterizados pelas técnicas de MFA e de espectroscopia UV-Vis foram depositados em lâminas de vidro óptico - BK7 da Opto Eletrônica S.A. (10 mm x 25 mm x 1 mm). A superfície das placas foi modificada quimicamente por meio de um processo de limpeza, tornando-se negativamente carregadas por meio de uma limpeza sequencial usando solução piranha (H_2SO_4/H_2O_2 , 3:1 v/v), seguida por uma solução RCA ($H_2O/H_2O_2/NH_4OH$, 5:1:1 v/v), removendo-se gordura e alguns metais que possam estar na superfície das lâminas. Os substratos usados na deposição dos filmes automontados para as medidas magnéticas foram lâminas de silício monocristalino de orientação [100], os quais foram submetidos ao mesmo processo de limpeza utilizado para as lâminas de vidro.

Para as medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas lâminas de vidro cobertas com ouro (10 mm x 25mm x 1mm), as quais foram funcionalizadas seguindo-se:

Protocolo 3

- ♠ Funcionalização das lâminas com 0,5 mL de 3-mercaptopropil-sulfonato de sódio (3-MPS) em 100 mL de metanol pernoite;
- ♠ Enxaguar as lâminas com metanol;
- ♠ Colocar em um béquer com metanol no ultrassom por 2-3 minutos;
- ♠ Enxaguar com água destilada;
- ♠ Colocar em um béquer com água deionizada no ultrassom por 2-3 minutos;
- ♠ Secar com N_2 .

4.4 Estudo da cinética de adsorção das nanopartículas de ferrita de cobalto em substratos planos por meio da técnica QCM

O estudo da cinética de adsorção e da interação termodinâmica das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ foi realizado utilizando-se as técnicas de espectroscopia UV-vis e QCM. A análise quantitativa da adsorção molecular no substrato plano foi realizada por meio da espectroscopia de UV-Vis. Para este estudo, é necessário obter uma curva de calibração para a conversão de valores de intensidade de absorvância para quantidade de material adsorvido (mg/m^2), em função da concentração de nanopartículas no FM. A curva de calibração inserida na Figura 4.5 foi obtida a

partir dos valores de absorbância em 480 nm (ver Figura 4.3d) em função da concentração do FM com concentrações de nanopartícula na faixa de $7,5 \times 10^{-9}$ a $9,0 \times 10^{-8}$ mol/L. A conversão foi realizada considerando a equação 3.8, cujo valor da absortividade molar a (m^2/g) foi obtido por meio da inclinação da curva inserida na Figura 4.5, obtendo-se o valor igual a $6,2 \times 10^2 m^2/g$.

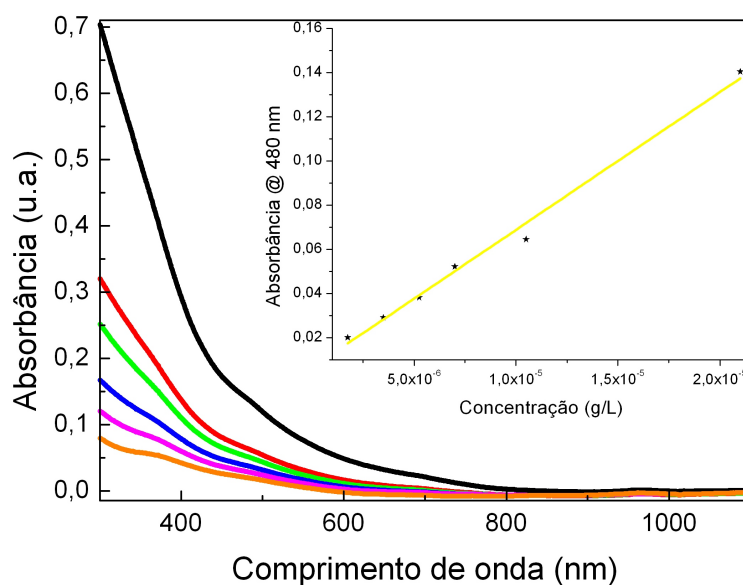


Figura 4.5: Curva de calibração para diferentes concentrações de $CoFe_2O_4$ no fluido.

Inicialmente, o estudo da adsorção por meio de espectroscopia no UV-vis foi realizado em função do tempo de imersão do substrato em soluções coloidais com diferentes concentrações de nanopartículas. Os espectros UV-vis foram obtidos em triplicata para cada tempo de adsorção. A adsorção de monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em superfícies planas foi realizada seguindo-se o procedimento: inicialmente, o conjunto de três placas de vidro, modificadas quimicamente pelo processo de limpeza descritos na seção anterior, foi introduzido na solução de ferrita de cobalto na concentração de $9,0 \times 10^{-6}$ mol/L; em seguida, os tempos de imersão escolhidos foram: 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 900, 1800 e 3600 segundos

para cada conjunto, e após cada adsorção, o conjunto foi lavado em uma solução de pH 1,85 sob agitação magnética e depois seco em um fluxo de N_2 .

No caso do estudo da adsorção utilizando a técnica de QCM, os cristais modificados seguindo-se os protocolos 1 e 2 foram conectados à câmara da QCM com um lado em contato com as soluções de deposição e o outro em contato com o ar. A influência dos diferentes processos de funcionalização do cristal, ou da formação de sítios na superfície dos cristais cobertos por um filme de ouro concêntrico, foi analisada.

O estudo de adsorção foi realizado seguindo-se o procedimento: inicialmente, a câmara foi preenchida pela solução de ácido clorídrico (pH 1,85) por meio da bomba peristáltica para produzir uma linha de base para as análises. Em seguida, para monitorar a adsorção das nanopartículas em substratos planares, a solução de $CoFe_2O_4$ foi introduzida até que a câmara fosse completamente preenchida (300 μ L). O fluxo se manteve constante durante cinco minutos, e, em seguida, foi interrompido durante dez minutos. Posteriormente, a solução de limpeza foi introduzida durante vinte minutos para completar o experimento. A adsorção da primeira camada de $CoFe_2O_4$ é observada pelo monitoramento da variação da frequência com o tempo.

Para o estudo da adsorção da primeira camada das nanopartículas de ferrita de cobalto, foram utilizadas quatro concentrações diluídas da solução estoque preparada seguindo-se o procedimento apresentado na seção 4.2 para os cristais modificados via protocolos 1 ou 2. As concentrações utilizadas foram: AM-A: $9,0 \times 10^{-6}$ mol/L; AM-B: $9,0 \times 10^{-7}$ mol/L; AM-C: $3,0 \times 10^{-7}$ mol/L; AM-D: $1,3 \times 10^{-7}$ mol/L e AM-E: $9,0 \times 10^{-8}$ mol/L, expressas em mols de ferrita de cobalto por litro.

4.5 Morfologia de camadas de nanopartículas de ferrita de cobalto adsorvidas em substratos planos

A morfologia das camadas de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ adsorvidas em lâminas de vidro foi estudada por meio de microscopia de força atômica. A adsorção da monocamada de $CoFe_2O_4$ em superfícies planas foi realizada seguindo o procedimento: inicialmente, placas de vidro modificadas pelo processo de limpeza, tornando-se negativamente carregadas por meio de uma limpeza sequencial utilizando solução piranha, seguida por uma solução RCA, foram introduzidas na dispersão coloidal diluída AM-B; em seguida, foram escolhidos três tempos de imersão: 10, 180 e 600 segundos; após cada adsorção, as placas foram lavadas em uma solução aquosa de pH 1,85 durante 20 segundos, sob agitação magnética e depois secas por um fluxo de N_2 e em seguida, as imagens de MFA de topografia e de fase foram obtidas para cada amostra.

4.6 Estudo *in situ* da deposição de filmes ultrafinos por meio da técnica QCM

Os cristais modificados seguindo-se o protocolo 2 foram introduzidos na câmara da QCM, conforme foi discutido na seção 4.4. Primeiramente, um fluxo de solução de ácido clorídrico (pH 1,85) foi introduzido na câmara. Em seguida, a dispersão de $CoFe_2O_4$ foi introduzida até que a câmara fosse completamente preenchida (300 μL). O fluxo se manteve constante durante cinco minutos e em seguida foi interrompido por dez minutos. Na etapa seguinte, a solução de PSS (1 $g \cdot mol^{-1}$) foi introduzida na câmara durante cinco minutos. O sistema teve seu processamento interrompido durante 10 minutos e, em seguida, o fluxo foi mantido durante 20 minutos para introdução da solução de limpeza. Após estas etapas,

formou-se a primeira bicamada de $(CoFe_2O_4/PSS)$, da mesma forma que ocorre no processo de automontagem descrito anteriormente. Filmes nanoestruturados são obtidos a partir da repetição dessas etapas de adsorção de bicamadas. O aumento da massa é observado pelo monitoramento da variação da frequência com o tempo.

Três concentrações diferentes de nanopartículas de ferrita de cobalto foram utilizadas para a fabricação de filmes, com o número de bicamadas variando de um a dez, nomeadas como $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-An}$, $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Bn}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-En}$, com os subscritos An, Bn e En representando as amostras AM-A, AM-B e AM-E, respectivamente, e n o número de bicamadas.

4.7 Filmes poliméricos dopados com nanopartículas de ferrita de cobalto

A técnica de deposição de automontagem camada por camada (LbL) baseada na atração eletrostática dos polieletrólitos, pode ser implementada com relativa facilidade. A primeira camada deve ser depositada em substrato previamente tratado, química ou fisicamente, de modo a apresentar sítios carregados, positivos ou negativos. Uma vez tratado, o substrato com carga negativa (ou positiva) é mergulhado em uma solução de polieletrólito de carga oposta, um policátion (ou poliânion) por um breve período de tempo. A adsorção ocorre pela atração eletrostática entre os grupos ionizados e os sítios carregados do substrato, e é controlada por um processo de supercompensação de cargas. Nesse processo, a adsorção de polieletrólito prossegue até que a carga líquida do substrato seja invertida, ou seja, as cargas do substrato são supercompensadas pelo polieletrólito. Com isso, o substrato com a camada adsorvida passa a repelir eletrostaticamente os entes remanescentes em solução, e a adsorção é interrompida. Esse efeito assegura a regularidade da deposição e é possível graças ao elevado número de grupos ionizados do polieletrólito

e a flexibilidade de suas cadeias, no caso de polímeros. [152] Após esse processo de inversão, o conjunto é lavado para remoção de moléculas fracamente adsorvidas. A secagem entre as camadas é opcional, mas geralmente é realizada, pois melhora a qualidade do filme. [45] O conjunto é subsequentemente imerso na solução eletrolítica de cargas contrárias, lavado e seco como na etapa anterior, formando uma bicamada de materiais aniônicos e catiônicos alternadamente adsorvidos.

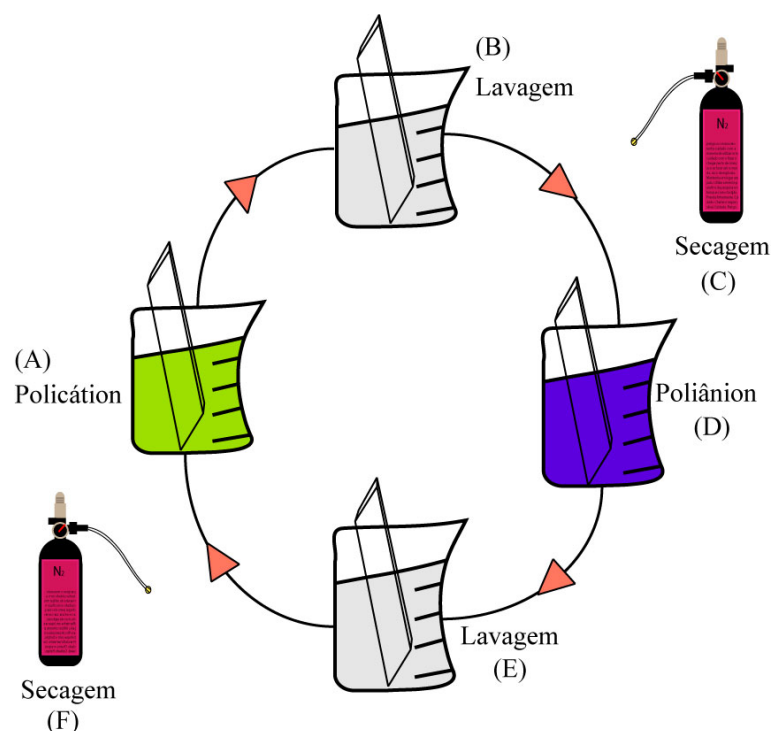


Figura 4.6: Esquema do processo de deposição de filmes por meio da técnica LbL, mostrando a imersão do substrato na dispersões/soluções de polieletrólitos. As etapas A e D representam a adsorção do policação e do poliânion respectivamente, as etapas B e E o processo de limpeza e as etapas C e F os processos de secagem.

O processo LbL é ilustrado esquematicamente na Figura 4.6, onde as etapas A e D representam a adsorção do policação e do poliânion respectivamente, as eta-

pas B e E o processo de limpeza e as etapas C e F o processo de secagem, que pode ser realizado com um fluxo de gás como ar sintético ou N_2 . Repetição das etapas mostradas na Figura 4.6 levam à formação de um filme ultrafino, com estrutura de multicamadas. Tempos típicos de adsorção por camada variam de minutos para o caso de polieletrólitos, [153] a horas no caso de nanopartículas de ouro. [154] Os tempos de adsorção também dependem das massas molares dos polieletrólitos, das concentrações, pH, força iônica e, em alguns casos, da agitação das soluções/dispersões.

Neste trabalho, os filmes foram depositados a partir de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com superfície carregada positivamente (cátions) presentes em fluidos magnéticos iônicos e de PANI (polication), e como poliânions foram utilizados os polímeros PSS, PEDOT : PSS e LS.

As dispersões coloidais e as soluções poliméricas foram preparadas separadamente. A fabricação dos filmes foi realizada seguindo-se o procedimento:

- ★ Imersão do substrato (lâminas de vidro, lâminas de vidro cobertas com ouro ou lâminas de silício) na dispersão de nanopartículas (AM-A, AM-B ou AM-E) durante cinco minutos;
- ★ Limpeza do conjunto em solução aquosa de HCl de pH 1,85 durante trinta segundos;
- ★ Secagem da monocamada por fluxo de N_2 ;
- ★ Imersão do substrato com uma monocamada de ferrita de cobalto na solução de poliânion (PSS) ou (PEDOT:PSS), por três minutos;
- ★ Limpeza em solução aquosa de HCl de pH 1,85 durante trinta segundos;
- ★ Secagem do conjunto dispersão de nanopartículas + poliânion por fluxo de N_2 . A primeira bicamada é formada por: ($CoFe_2O_4$ /PSS) ou ($CoFe_2O_4$ / PEDOT : PSS).

Esta sequência foi repetida de acordo com o número de bicamadas de cada amostra preparada. Todas as deposições foram feitas à temperatura ambiente (25 °C), mantendo-se o pH das soluções/dispersões igual a 1,85. Observa-se que a primeira camada é formada por nanopartículas e polímeros. No texto, em geral, será utilizado o termo bicamada, exceto no estudo da adsorção de nanopartículas sobre o substrato ou camada polimérico por meio da QCM, que a referência será feita à camada de nanopartículas.

Os estudos cinético, estrutural, magnético e morfológico foram realizados nos filmes nanoestruturados preparados a partir do fluido magnético de concentração AM-B. A nomenclatura aplicada para as amostras preparadas e os substratos utilizados em cada técnica são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Descrição das amostras utilizadas em cada técnica de caracterização.

Técnica	Substrato	Nº de bicamadas	Amostra
UV-vis	Vidro	1 a 10	$(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$
UV-vis	Vidro	1 a 10	$(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$
MFA	Vidro	1, 3, 5 e 10	$(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$
MFA	Vidro	2	$(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$
Raman	Ouro	10	$(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$
Medidas Magnéticas	Silício	10	$(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$

4.8 Espectroscopia de Impedância

Filmes poliméricos dopados com nanopartículas de ferrita de cobalto foram depositados por meio da técnica de automontagem em microeletrodos interdigita-

dos (IMEs), para caracterização das propriedades elétricas por meio de medidas de impedância. Os IMEs foram fabricados no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A Figura 4.7a apresenta a geometria com 50 pares de dígitos, 10 μm de largura, 5 mm de comprimento, sendo que a distância entre os dígitos é de 10 μm . A Figura 4.7b apresenta uma imagem do dispositivo utilizado nas medidas. A definição da geometria foi obtida por meio de fotolitografia convencional em uma camada de ouro com espessura de 2000 Å depositada por *sputtering* em substrato de vidro. As medidas de impedância foram conduzidas em um analisador de impedância Solartron SI 1260. Os microeletrodos foram acoplados a um suporte, o qual foi conectado ao analisador por meio de um cabo serial. Entre o suporte e o analisador foi introduzido um sistema eletrônico de chaveamento (multiplexador) que permite a medição sequencial de até 10 eletrodos. Os espectros de impedância foram obtidos na faixa de 10 MHz até 1 Hz, empregando-se um sinal de amplitude de 50 mV, com os eletrodos imersos em água e em soluções aquosas de diferentes sais. Este procedimento foi adotado para avaliar o potencial dos filmes como sensores químicos. Posteriormente, a resposta elétrica do arranjo de filmes para soluções de diferentes sais foi avaliada por análise das componentes principais (PCA).

Filme de diferentes arquiteturas foram preparados com o fluido iônico de ferrita de cobalto de concentração AM-B, a dispersão PEDOT:PSS, PSS, polianilina (PANI) e lignina sulfonada (LS). A solução de PANI (MM 10 000 g/mol) foi obtida segundo método descrito na literatura. [17]. Primeiramente, cerca de 100 mg de PANI-EB foram dissolvidos em 20 mL N,N-dimetilacetamida (DMA) à temperatura ambiente e sob agitação magnética, durante 18h. A solução obtida foi filtrada em papel de filtro nº4 (porosidade 10 μm) e acidificada para a dopagem do polímero, gotejando-se 0,1 mol/L de HCl até que a cor da solução mudasse de azul para verde-escuro. Finalmente, a solução foi diluída em solução aquosa de HCl (pH 2,7). A

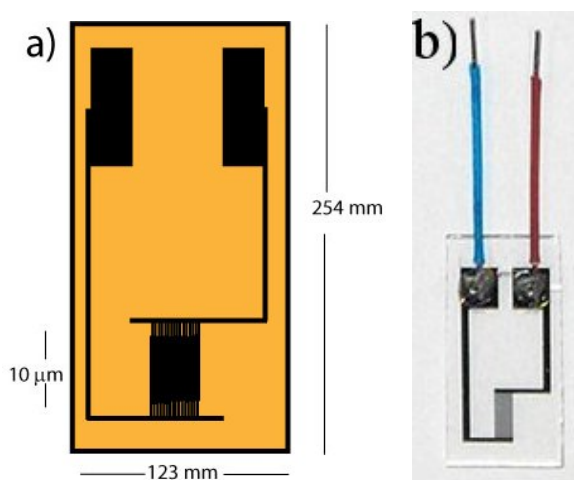


Figura 4.7: (a) Geometria do microeletrodo interdigitado utilizado (b) IME utilizado nas medidas.

solução de LS (0,3 g/L) foi obtida a partir da dissolução do material diretamente em solução aquosa de HCl pH 3, seguida de filtragem em papel de filtro comum.

A deposição dos nanofilmes nos eletrodos foi realizada por meio da técnica de automontagem (Figura 4.6), obtendo-se as amostras com as seguintes arquiteturas, onde o Branco corresponde ao eletrodo sem filme:

- ‡ $(PANI/PSS)_{10}$
- ‡ $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{10}$
- ‡ $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_5$
- ‡ $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_3$
- ‡ $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_1$
- ‡ $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$
- ‡ $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_5$

‡ $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_3$

‡ $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_1$

‡ Branco

A resposta da impedância real e imaginária em função da frequência foi obtida para a mesma série de nanocompósitos com diferentes números de bicamadas, em função da frequência para três amostras: ar ambiente, água ultrapura e NaCl 20 mmol/L. Neste caso, foram introduzidos dois controles, Branco e o segundo, o controle filme, denominado $(PANI/PSS)_{10}$ contendo apenas polímeros, sem nanopartículas de ferrita de cobalto. As amostras foram imersas em cada solução e as medidas de impedância foram realizadas em função da frequência para os diferentes ambientes: ar, água ultrapura e NaCl 20 mmol/L.

Em seguida, o desempenho dos eletrodos recobertos com os filmes com as duas arquiteturas de nanocompósitos como sensores não específicos de uma língua eletrônica baseada em medidas de capacitância foi avaliado. Os espectros de impedância foram obtidos a partir da imersão da língua eletrônica em diferentes sais inorgânicos mantidos por meio de banho térmico à temperatura de 25 °C, listados abaixo:

20 mmol/L de cloreto de ferro III ($FeCl_3.6H_2O$)

20 mmol/L de cloreto de manganês II ($MnCl_2.4H_2O$)

20 mmol/L de cloreto de cobalto II ($CoCl_2.6H_2O$)

20 mmol/L de cloreto de zinco II ($ZnCl_2$)

20 mmol/L de cloreto de potássio (KCl)

20 mmol/L de cloreto de sódio ($NaCl$)

‡ 20 mmol/L de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Um terceiro experimento foi realizado, imergindo os eletrodos em solução de NaCl. Inicialmente, os eletrodos são imersos durante cinco minutos em água ultrapura para calibração do sistema. Em seguida, eles são imersos em NaCl, e em água ultrapura novamente. Durante a imersão em cada solução, a medida de capacitância foi realizada para uma dada frequência. O procedimento foi repetido para as frequências de 100 Hz, 1 kHz e 100 kHz. As medidas foram realizadas à temperatura constante de 25°C mantido por meio de um banho térmico.

Para uma melhor apuração dos dados, foi realizado um estudo de análise de componentes principais (PCA) na matriz de dados com as respostas elétricas em capacitância dos diferentes eletrodos modificados com nanocompósitos para água e soluções aquosas de diferentes sais: 20 mmol/L de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, de $ZnCl_2$, de KCl , de $NaCl$ e de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho sobre a preparação de nanocompósitos híbridos a partir de soluções coloidais de ferrita de cobalto e de sistemas polieletrólitos, como o PSS e o PEDOT:PSS por meio da técnica de automontagem camada por camada. Inicialmente, a cinética de adsorção das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ sobre substratos planos é investigada a partir de dados obtidos por espectroscopia UV-visível e de microbalança de cristal de quartzo (QCM). Em seguida, a estrutura, propriedades e a morfologia dos filmes poliméricos dopados com ferrita de cobalto são avaliadas por microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia Raman, medidas magnéticas e espectroscopia de impedância.

5.1 Estudo da cinética de adsorção de nanopartículas de ferrita de cobalto em substratos planos

Inicialmente, a cinética da adsorção de uma monocamada de $CoFe_2O_4$ em substratos planos em função do tempo de imersão foi estudada, por meio da técnica

de espectroscopia UV-vis. Os espectros UV-vis foram coletados para cada tempo de adsorção. Os valores de absorvância correspondentes a 480 nm, característico da ferrita de cobalto (Figura 4.3d), foram usados para estimar a quantidade de material adsorvido ($\mu\text{g}/\text{m}^2$), de acordo com a lei de Lambert-Beer (equação 3.8). A Figura 5.1 ilustra a média dos valores estimados de massa adsorvida de nanopartículas por área, considerando-se um conjunto de três substratos para cada tempo de adsorção.

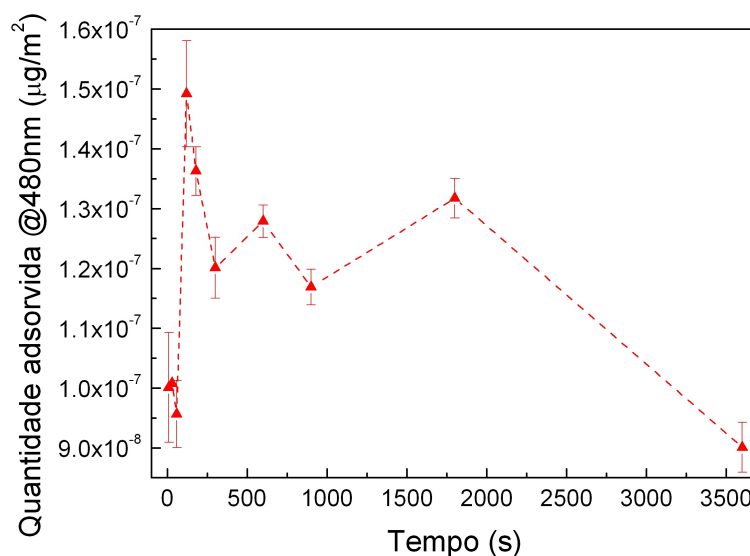


Figura 5.1: Média dos valores de material de ferrita de cobalto adsorvido utilizando-se o FM de concentração AM-A durante os tempos de imersão de: 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 900, 1800 e 3600 segundos.

Observa-se na Figura 5.1 que o patamar de equilíbrio não é atingido e que os valores de massa adsorvidos ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) são muito pequenos, ocorrendo um decréscimo da massa. Esse comportamento não usual foi atribuído à baixa sensibilidade do espectrofotômetro para concentrações tão baixas de nanopartículas adsorvidas. [156] De fato, os valores de absorvância medidos para uma única camada foram da mesma ordem do limite de detecção do aparelho ($\pm 0,01$). Desse modo, o estudo da cinética

da adsorção foi realizado utilizando a microbalança de quartzo (QCM) para fluidos magnéticos em cristais de quartzo modificados utilizando o protocolo 1, descrito na seção 4.3. A Figura 5.2 ilustra a variação da frequência durante a adsorção da primeira monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em cristais de quartzo modificados com 3-MPA, (ver Figura 4.4a) durante os tempos de imersão na faixa de 0 - 1200 segundos, para diferentes concentrações das nanopartículas de $CoFe_2O_4$. A massa adsorvida foi calculada utilizando-se a equação de Sauerbrey (3.3).

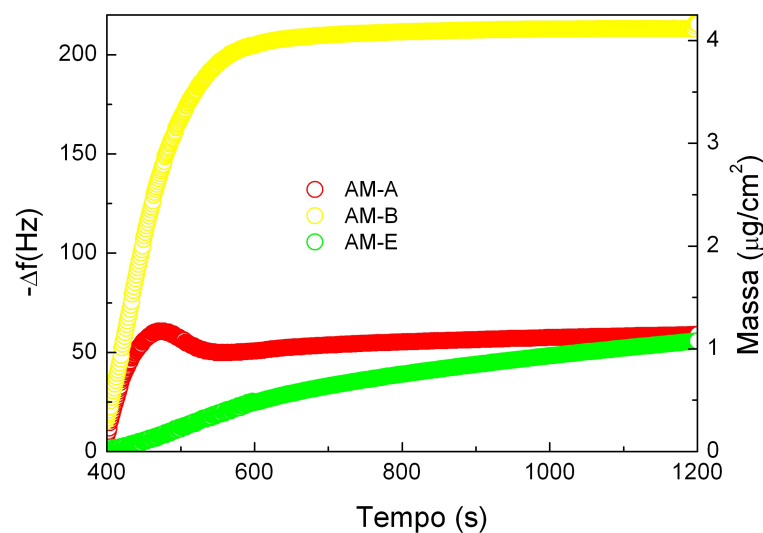


Figura 5.2: Variação da frequência durante a adsorção da primeira monocamada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPA em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B e AM-E.

Observa-se na Figura 5.2 que a amostra AM-A, com a dispersão de ferrita de cobalto com a maior concentração, apresentou menor quantidade de massa adsorvida do que a amostra AM-B, o que não seria esperado. Esse resultado poderia sugerir que o protocolo 1 não produz um número suficiente de sítios negativos para o processo de adsorção na superfície dos cristais. Isso ocorre porque em pH igual a 1,85, as moléculas de 3-MPA permanecem neutras (o valor do pKa de $-COOH$ é

igual a 4,7). Visando aumentar a densidade de cargas (–) na superfície dos cristais cobertos com ouro, foi utilizado o protocolo 2 para funcionalização desses substratos, descrito na seção 4.3. O mesmo experimento foi realizado novamente utilizando FM com concentrações de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, AM-A, AM-B e AM-E. A funcionalização do substrato com 3-MPS faz com que os cristais de quartzo apresentem cargas negativas para uma faixa de pH mais ampla, pois o pKa de $-SO_3$ é igual a 0,7.

A Figura 5.3 ilustra a variação da frequência durante a adsorção da primeira monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em cristais modificados com 3-MPS (ver Figura 4.4b), durante os tempos de imersão na faixa de 0 - 1200 segundos, para diferentes concentrações de $CoFe_2O_4$. A massa adsorvida foi calculada utilizando a equação de Sauerbrey (3.3).

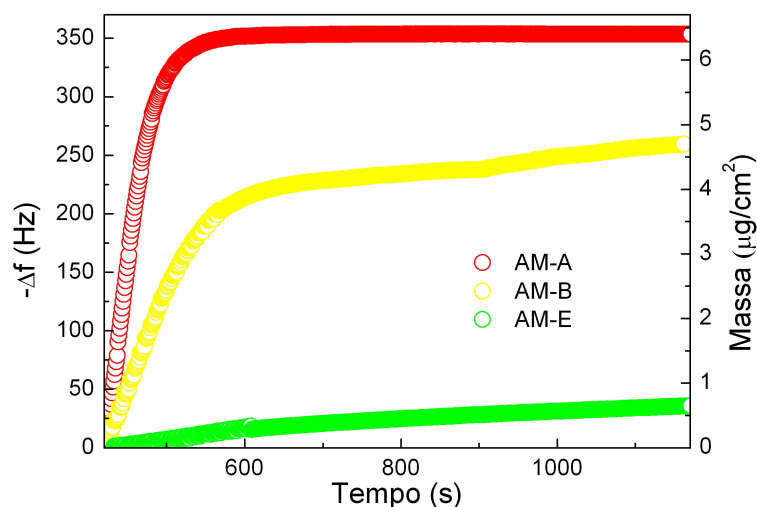


Figura 5.3: Variação da frequência durante a adsorção da primeira camada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPS, em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B e AM-E.

Observa-se que os valores de variação de frequência saturam para todas

as concentrações neste intervalo de tempo. Para as amostras AM-A e AM-B, a variação da frequência aumenta, e a saturação é alcançada mais rapidamente do que para a amostra AM-E. Observa-se também que quanto maior a concentração de nanopartículas de ferrita de cobalto no FM, maior é a quantidade de massa adsorvida. A variação assintótica observada na Figura 5.3 para a massa adsorvida em função do tempo sugere a ocorrência de um processo cinético de primeira ordem.

5.1.1 Teoria de adsorção de Langmuir

Considerando-se um processo de adsorção espontâneo, a superfície recoberta Γ pode ser representada por: [157]

$$\Gamma = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}}$$

Essa grandeza representa uma fração dos sítios disponíveis que foram ocupados, ou seja, uma fração de uma monocamada ($0 \leq \Gamma \leq 1$). Não existe preferência entre os sítios de adsorção e a superfície é considerada uniforme. Uma partícula vai adsorver em um determinado sítio, independentemente da ocupação dos sítios vizinhos, isto é, não há interações entre os adsorvatos. Conseqüentemente, quanto mais e mais partículas forem adsorvidas, a habilidade da superfície de ancorar novas partículas diminui proporcionalmente. [157]

No equilíbrio, a variação de Γ com a concentração de uma solução coloidal, a uma temperatura constante, pode ser descrita pela isoterma de Langmuir, para a qual a taxa de adsorção na superfície é dada por: [158]

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a(1 - \Gamma)C - k_d\Gamma \quad (5.1)$$

em que k_a e k_d são as constantes de velocidade para a adsorção e para a dessorção, respectivamente, C a concentração da dispersão coloidal (no nosso estudo,

em mols de ferrita de cobalto por litro) e $(1-\Gamma)$ a fração do número de sítios vacantes. Integrando-se a equação 5.1, tem-se:

$$\Gamma(t) = \frac{C}{C + (k_d/k_a)} [1 - e^{-(k_a C + k_d)t}] \quad (5.2)$$

ou:

$$\Gamma(t) = \Gamma(\infty) [1 - e^{-k_{obs}t}] \quad (5.3)$$

$\Gamma(t)$ a função da quantidade de massa adsorvida por área no instante t .

$$\Gamma(\infty) = \frac{C}{C + (k_d/k_a)} \quad (5.4)$$

a quantidade adsorvida no limite do tempo de adsorção.

$$k_{obs} = k_a C + k_d \quad (5.5)$$

a constante da taxa de adsorção observada.

A Figura 5.4 ilustra os dados experimentais obtidos (ver Figura 5.3) para a massa adsorvida, ajustados utilizando-se a equação 5.3. Os valores estimados para $\Gamma(\infty)$ e de k_{obs} a partir das equações 5.4 e 5.5 e a massa adsorvida (equação 3.3) em função da concentração de nanopartícula no FM são apresentados na Tabela 5.1.

A Figura 5.5 apresenta os valores de k_{obs} em função da concentração de nanopartículas no FM usado para a deposição. A partir de um ajuste linear, foi possível estimar os valores das constantes de adsorção e de dessorção, cujos valores estão listados na Tabela 5.2. Observa-se que a adsorção das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em substratos planos ocorre a uma taxa $k_a \cdot 10^6$ vezes maior do que a taxa de dessorção k_d . A constante de equilíbrio para o processo espontâneo,

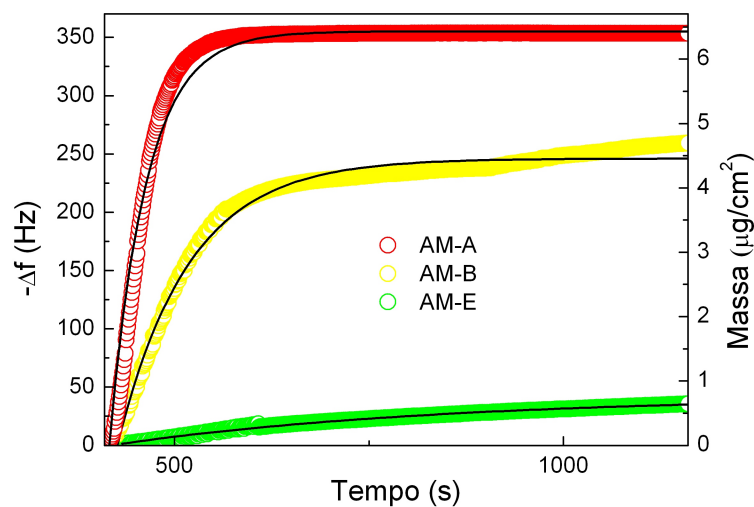


Figura 5.4: Variação da frequência durante a adsorção da primeira camada de nanopartículas em cristais de quartzo modificados com 3-MPS, em função do tempo para as concentrações AM-A, AM-B, AM-E. Os dados experimentais foram ajustados usando-se a equação 5.3.

Tabela 5.1: Valores estimados para $\Gamma(\infty)$, k_{obs} e massa adsorvida em função da concentração das nanopartículas no FM.

C(mol/L)	$k_{obs}(s^{-1})$	$\Gamma(\infty)(Hz)$	Massa adsorvida($\mu g/cm^2$)
AM-A	$(2123 \pm 40)10^{-5}$	$355,0 \pm 0,4$	6,37
AM-B	$(1091 \pm 10)10^{-5}$	$246,0 \pm 0,4$	4,35
AM-C	$(267 \pm 1)10^{-5}$	$204,0 \pm 0,6$	3,60
AM-D	$(287 \pm 2)10^{-5}$	$81,0 \pm 0,2$	1,43
AM-E	$(234 \pm 3)10^{-5}$	$43,0 \pm 0,2$	0,76

dada por $K = k_a/k_d$ é igual a $0,5 \times 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1}$, considerando-se os dados da Tabela 5.2. Este valor é da mesma ordem de constantes de equilíbrio encontradas na literatura, para processos semelhantes, [37,50] evidenciando uma forte associação entre as nanopartículas de ferrita de cobalto e o substrato.

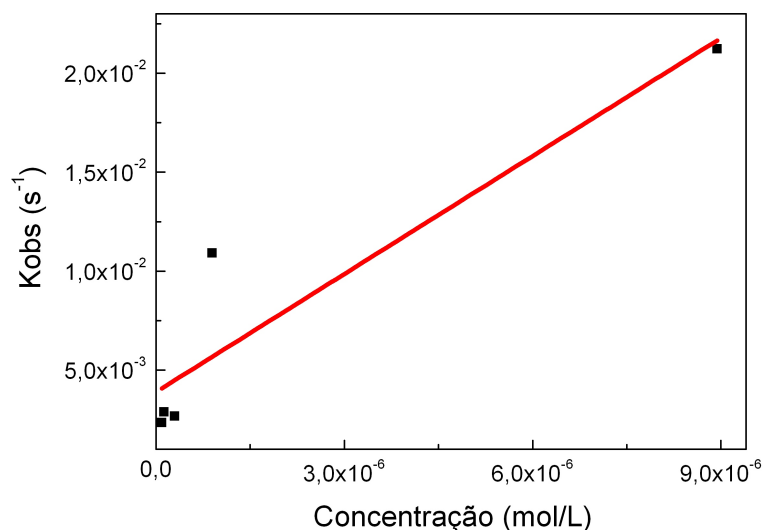


Figura 5.5: Os valores k_{obs} obtidos do ajuste da equação 5.3 dos dados experimentais em função da concentração das nanopartículas.

A energia livre padrão de Gibbs pode ser estimada utilizando-se a equação fundamental de equilíbrio: [159] $\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K$. Considerando-se o valor de K obtido e o valor da energia livre de Gibbs negativo, apresentado na Tabela 5.2 ($-7,8 \pm 0,1 \text{ kcal/mol}$), pode-se caracterizar o sistema como um processo de adsorção espontâneo, que ocorre na maior parte dos casos em que a adsorção é dominada pela atração eletrostática entre sítios de cargas opostas. [37, 160, 161] O processo de adsorção é acompanhado por um aumento de entropia devido à liberação dos contraíons do substrato e das nanopartículas quando estas são adsorvidas, aumentando o grau de desordem na dispersão coloidal.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros k_a e k_d , da constante de Langmuir K e da energia livre padrão de Gibbs ΔG_{ads} .

$k_a((mol/L)^{-1}s^{-1})$	$k_d(s^{-1})$	$K(mol/L)^{-1}$	$\Delta G_{ads}(kcal/mol)$
$(2,0 \pm 0,4) \times 10^3$	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(0,5 \pm 0,1) \times 10^6$	$-7,8 \pm 0,1$

A energia livre de Gibbs também pode ser descrita por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.6)$$

ΔH e ΔS representam a entalpia e a entropia, respectivamente. No início do processo de adsorção, a entalpia é positiva, pois uma energia deve ser fornecida para que as moléculas de água inicialmente adsorvidas sejam removidas. Logo, ocorre uma competição entre o processo de adsorção das nanopartículas e o de dessorção das moléculas de água nos sítios do substrato plano.

O comportamento no equilíbrio do processo de adsorção das nanopartículas de ferrita de cobalto em substratos planos também foi interpretado considerando a dependência do recobrimento da superfície com as concentrações dos adsorvatos $\Gamma(C)$ a certa temperatura (isoterma): [162]

$$\Gamma(C) = \frac{\Gamma_{max}K_L C}{1 + K_L C} \quad (5.7)$$

ou

$$\frac{C}{\Gamma(C)} = \frac{1}{\Gamma_{max}K_L} + \frac{C}{\Gamma_{max}} \quad (5.8)$$

onde Γ_{max} é a quantidade máxima de nanopartículas adsorvidas (ou o fator de recobrimento máximo).

A Figura 5.6a ilustra a isoterma de adsorção obtida a partir dos dados apresentados na Figura 5.3a, após o tempo de adsorção igual a 20 minutos (tempo para atingir o equilíbrio), em função da concentração das nanopartículas (AM-A, AM-B, AM-C, AM-D e AM-E). Os dados foram ajustados utilizando-se a equação 5.7, estimando-se o valor para Γ_{max} igual a $6,51 \mu g/cm^2$. A forma linear da curva de Langmuir $C/\Gamma(C)$, em função da concentração está ilustrada na Figura 5.6b, com os dados ajustados segundo a equação 5.8. Observa-se na Figura 5.6b que o fator de recobrimento das nanopartículas no substrato depende linearmente da concentração de nanopartículas na dispersão coloidal.

O valor da constante de equilíbrio K_L , estimada por meio do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais apresentados na Figura 5.6a, é igual a $2,1 \times 10^6 (mol/L)^{-1}$, sendo da mesma ordem do valor encontrado por meio do estudo cinético [$0,5 \times 10^6 (mol/L)^{-1}$ - Tabela 5.2]. Apesar do erro experimental, a magnitude de ambos os valores é comparável e indica uma forte interação entre as nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e os grupos sulfônicos presentes na superfície de ouro no cristal de quartzo.

A quantidade de nanopartículas por área de cristal pode ser estimada considerando-se o modelo para esse sistema onde todos os sítios de adsorção estão ocupados, com as nanopartículas formando uma monocamada composta por um arranjo hexagonal de esferas.

O cálculo do número máximo (100%) de partículas por unidade de área de cristal de quartzo obtido, considerando-se o diâmetro $D_{TEM} = 10,5 \text{ nm}$, é de $2,0 \times 10^{12}$ nanopartículas por cm^2 . Considerando-se esse valor calculado e os dados apresentados na Tabela 5.1, para a massa adsorvida por meio da equação de Sauerbrey (equação 3.3), para cada concentração das dispersões coloidais, pode-se concluir que o recobrimento relativo superficial é igual a: 92%, 64%, 53%, 21% e 11% para as monocamadas de nanopartículas adsorvidas em substratos planos a par-

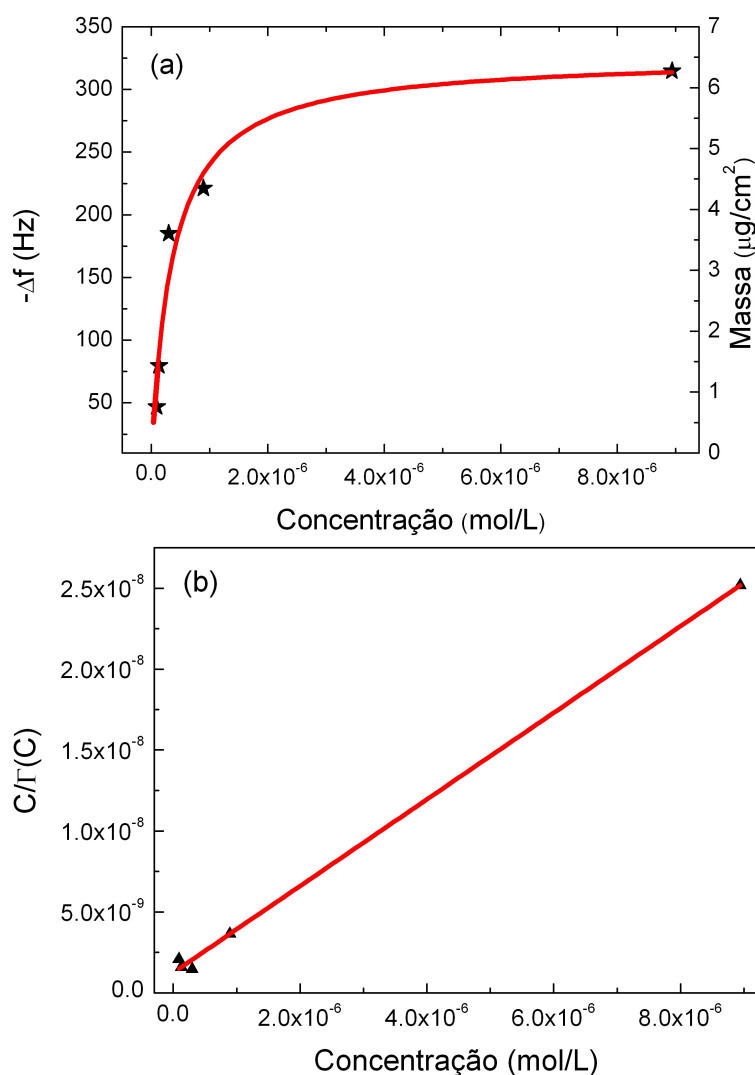


Figura 5.6: (a) Isotherma de adsorção de Langmuir de nanopartículas de CoFe_2O_4 adsorvidas em superfícies de ouro modificadas com 3-MPS considerando os dados apresentados na Figura 5.3; (b) Forma linear da curva de Langmuir $C/\Gamma(C)$, em função da concentração.

tir das dispersões coloidais AM-A, AM-B, AM-C, AM-D e AM-E, respectivamente. O recobrimento total refere-se ao caso limite no qual todos os sítios de adsorção disponíveis são ocupados devido ao grande número de nanopartículas disponíveis,

como no caso da dispersão coloidal AM-A. É interessante notar que a obtenção do valor teórico para comparação foi realizada levando-se em conta o diâmetro médio das nanopartículas, considerando-se que cada partícula é adsorvida individualmente, quando na realidade as interações magnetodipolares entre as partículas em coloides magnéticos podem causar a formação de agregados de partículas na solução. [163] O formato mais comum dos agregados é a forma de cadeias compostas de partículas cujos momentos magnéticos estão na posição de energia mais favorável e são independentes o suficiente para que todo o sistema possa ainda ser descrito pela teoria do superparamagnetismo. O processo de agregação não pode ser descrito sem levar em conta a polidispersão presente nos ferrofluidos. Nesse sistema, a maior parte dos agregados é constituída de dímeros, que são formados por grandes partículas no seu centro e uma partícula nas suas bordas. [164] Essa formação espontânea de dímeros nos fluidos magnéticos é comprovada experimentalmente por medidas de birrefringência [165] e de ressonância magnética. [166]

Comparando-se os protocolos 1 e 2 utilizado para a modificação superficial dos cristais de quartzo e os dados de recobrimento relativo superficial das nanopartículas de $CoFe_2O_4$, pode-se concluir que a adsorção ocorre principalmente devido à atração eletrostática entre as densidades de cargas ($-$) devida ao grupo $-SO_3$ presentes no substrato de ouro e as nanopartículas.

5.2 Estudo morfológico das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ adsorvidas em substratos planos

O monitoramento do processo de adsorção das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ foi verificado por MFA. Os estudos foram realizados em amostras preparadas a partir de FM AM-B em função do tempo de imersão do substrato na dispersão coloidal. Os substratos foram imersos uma única vez considerando-se dois tempos de adsorção

de 10 e 180s. A Figura 5.7 ilustra as imagens MFA em 2D de topografia (a,c) e amplitude (b,d) e em 3D de topografia (e,f) de uma monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ depositada a partir de FM AM-B com os tempos de imersão de 10s (a,b,e) e 180s (c,d,f).

Observa-se na Figura 5.7(a,b), correspondente ao menor tempo de imersão, que os substratos não estão inteiramente recobertos pelos núcleos de nanopartículas, mas sim com nanopartículas que podem ser observadas individualmente e alguns agregados. Estruturas esféricas na imagem de amplitude (Figura 5.7b) coincidem com os elementos observados na imagem topográfica (Figura 5.7a). Quando o tempo de imersão aumenta para 180 segundos, Figura 5.7(c,d), a superfície parece completamente nucleada de nanopartículas de ferrita de cobalto. Um grande número de aglomerados também é observado nas imagens de MFA em 3D (ver Figuras 5.7e e 5.7f). O fato de que se pode observar nanopartículas individuais na monocamada obtida para 10s de imersão, poderia indicar que os aglomerados são formados na superfície do substrato. Porém, esses aglomerados podem estar presentes na dispersão coloidal, conforme foi discutido anteriormente nesta seção.

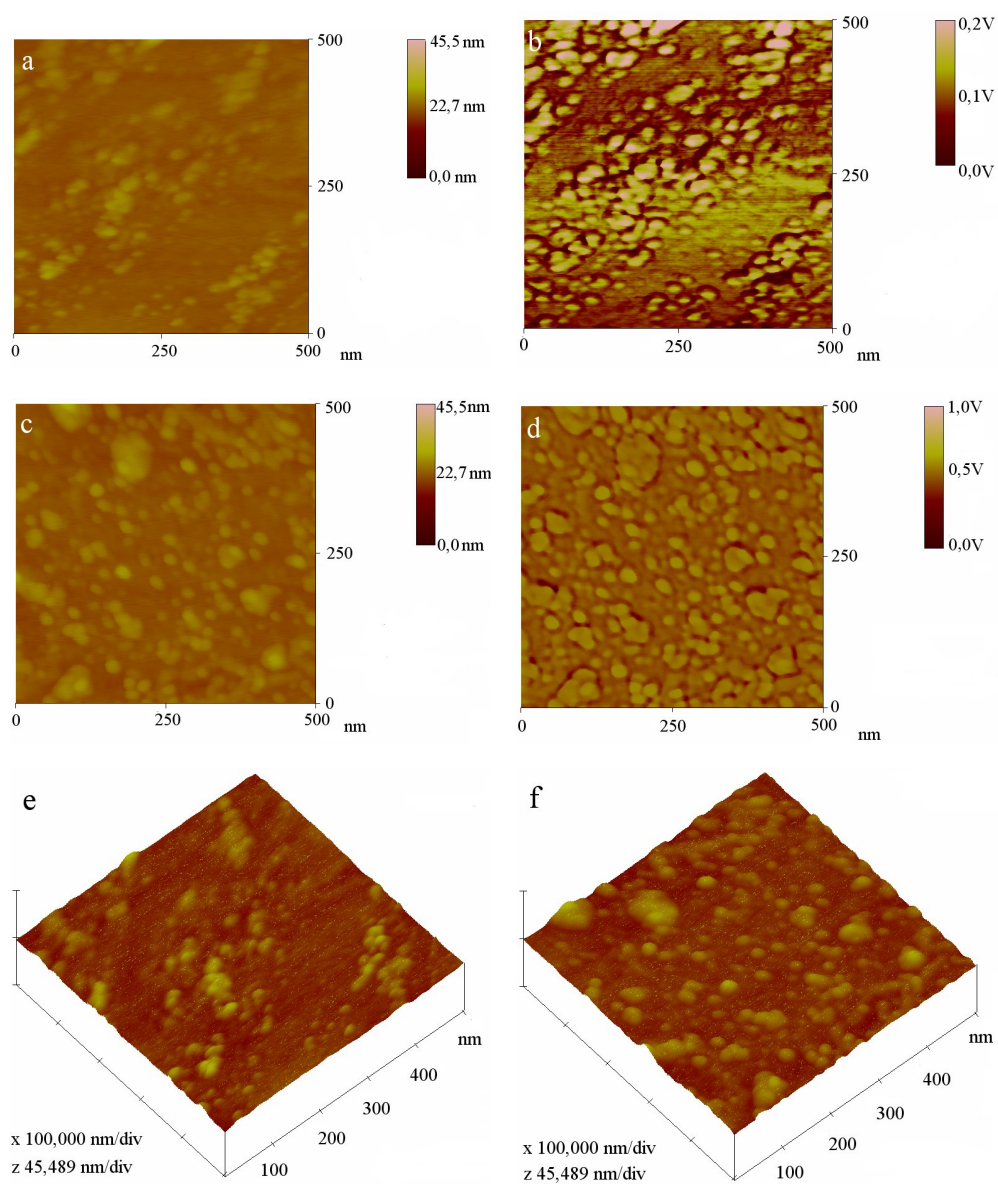


Figura 5.7: Imagens MFA em 2D de topografia (a,c) e amplitude (b,d) e em 3D de topografia (e,f) de uma monocamada de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ depositada a partir de FM AM-B com os tempos de imersão de 10s (a,b,e) e 180s (c,d,f).

5.3 Estudo *in situ* da deposição de filmes ultrafinos por meio da técnica QCM

A cinética de adsorção de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ nas diferentes camadas (substrato e no polímero) em um filme produzido pela técnica de QCM foi investigada *in situ* empregando-se dispersão coloidal magnética em diferentes concentrações de nanopartículas e o polieletrólito PSS, mantendo-se o pH da dispersão e do polieletrólito igual a 1,85. O procedimento descrito na seção 4.6 foi realizado introduzindo-se alternadamente as dispersões coloidais magnéticas e polieletrólitos na câmara da QCM (*in situ*) de modo similar ao empregado no procedimento de automontagem. As concentrações das nanopartículas no FM escolhidas para o processo de adsorção foram: AM-A, AM-B e AM-E. A Figura 5.8 apresenta todo o ciclo de adsorção com estrutura de 10 bicamadas de $CoFe_2O_4/PSS$ para as diferentes concentrações de fluido magnético $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A10}$, $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B10}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-E10}$ monitorados pela técnica QCM, onde o detalhe apresentado na Figura 5.8a ilustra a variação de frequência para cada etapa do processo de adsorção da nanopartículas ou do PSS. O comportamento de adsorção das estruturas apresentadas na Figura 5.8 decorre do processo de supercompensação de cargas, pois a adsorção da nanopartícula/polieletrólito prossegue até que a carga líquida da camada previamente adsorvida seja invertida, ou seja, as cargas da primeira camada são supercompensadas pela segunda camada e assim sucessivamente, formando a estrutura de multicamadas. Pode-se observar nas Figuras 5.8a e 5.8b que a variação da frequência se mantém constante e igual para a cada etapa do processo de adsorção para as amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A10}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B10}$, indicando que a deposição de massa é regular no que se refere às maiores concentrações de FM. Observa-se na Figura 5.8c que a deposição da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-E10}$ realizada com o FM de menor concentração apresenta um crescimento menos regular

quando comparado com as amostras obtidas com FM de maiores concentrações, sendo interrompido após algumas bicamadas depositadas. Considerando-se que o processo de adsorção depende das interações eletrostáticas, é plausível concluir que a concentração baixa de nanopartículas de ferrita de cobalto na amostra AM-E seja responsável pelo contínuo decréscimo no número de sítios positivos levando à gradual redução da adsorção até sua completa extinção.

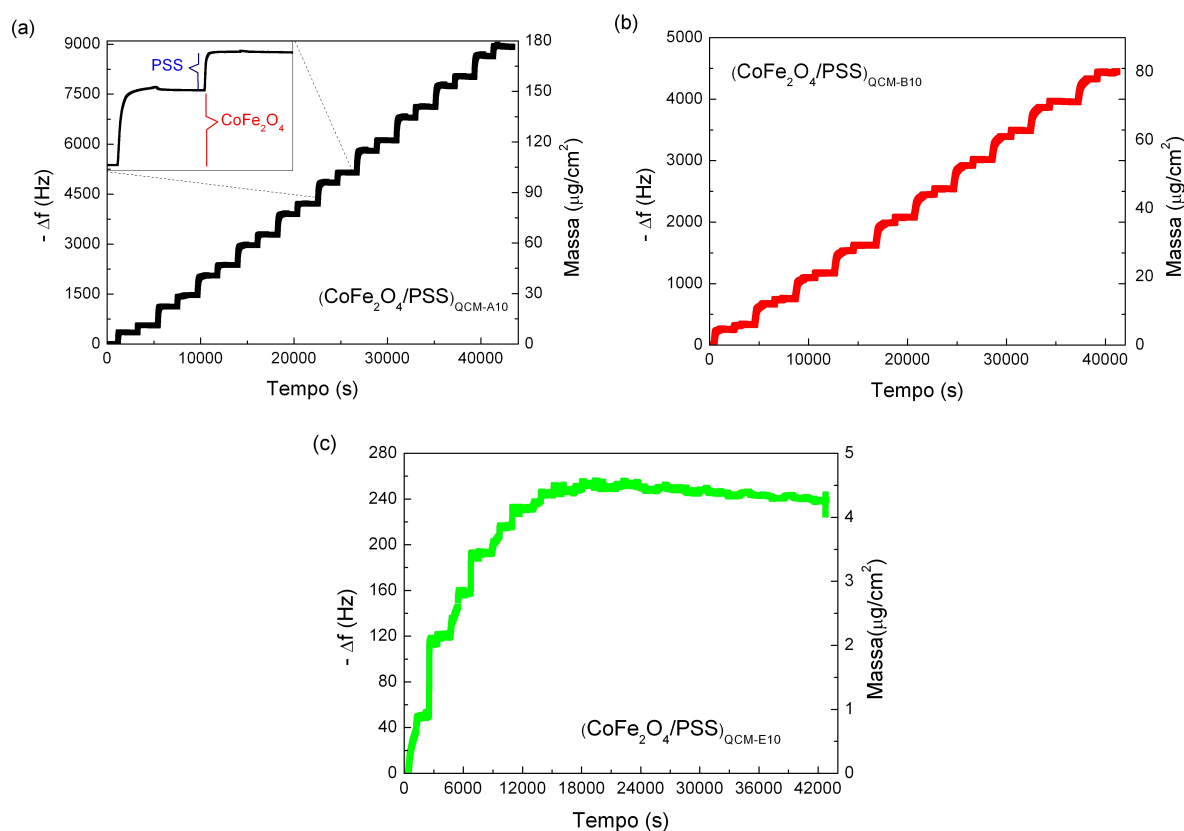


Figura 5.8: Monitoramento da deposição de filmes com estruturas de 10 bicamadas via QCM: (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A10}$, (b) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B10}$ e (c) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-E10}$.

A Figura 5.9 apresenta os dados experimentais para a variação de frequência em função do tempo de adsorção das amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-p}$ relativas à p

igual a 1, 3, 5 e 10 camadas de nanopartículas adsorvida diretamente no substrato ($p=1$) e sobre o polímero PSS ($p=3, 5$ e 10) para multicamadas depositadas com fluido magnético AM-A e AM-B.

A saturação dos valores de Δf leva mais tempo para ser atingida para as camadas de nanopartícula mais afastadas do substrato. Com relação ao monitoramento de deposição das camadas $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Ap}$ (Figura 5.9a), a massa das nanopartículas por unidade de área calculada na primeira camada é menor ($6,4 \mu g/cm^2$) em relação às outras camadas: 3^a - $10,5 \mu g/cm^2$; 5^a - $11,2 \mu g/cm^2$; 10^a - $11,8 \mu g/cm^2$. O mesmo efeito ocorre para as multicamadas $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Bp}$ (Figura 5.9b), cujos resultados são $4,4 \mu g/cm^2$ para a primeira camada; 3^a - $6,3 \mu g/cm^2$; 5^a - $6,4 \mu g/cm^2$; 10^a - $6,5 \mu g/cm^2$. A diferença entre os valores para as massas adsorvidas de nanopartículas no substrato e sobre o polímero pode ser entendida considerando-se que a área superficial de uma camada sobre o primeiro é menor do que sobre o segundo. A Figura 5.9 apresenta também o ajuste dos dados experimentais considerando-se um processo cinético de primeira ordem (equação 5.3), cujos parâmetros são apresentados na Tabela 5.3.

A medida do tempo de adsorção das nanopartículas diretamente no substrato ou no PSS é verificada pelo cálculo da constante de adsorção observada k_{obs} , obtida da equação de processo cinético de primeira ordem (equação 5.3). Os valores de k_{obs} apresentados na Tabela 5.3 diminuem com o aumento da quantidade de camadas de nanopartículas adsorvidas, indicando que a adsorção das nanopartículas se torna mais lenta à medida que a distância da camada adsorvida ao substrato aumenta. Esse comportamento pode ser entendido considerando-se que as nanopartículas, uma vez adsorvidas no substrato, não teriam um tempo adicional para melhor acomodação ou reorganização e por isso o processo é rápido. Enquanto que, no interior da estrutura de multicamadas, a adsorção ocorre em uma superfície mais rugosa formada pelas camadas previamente adsorvidas de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em-

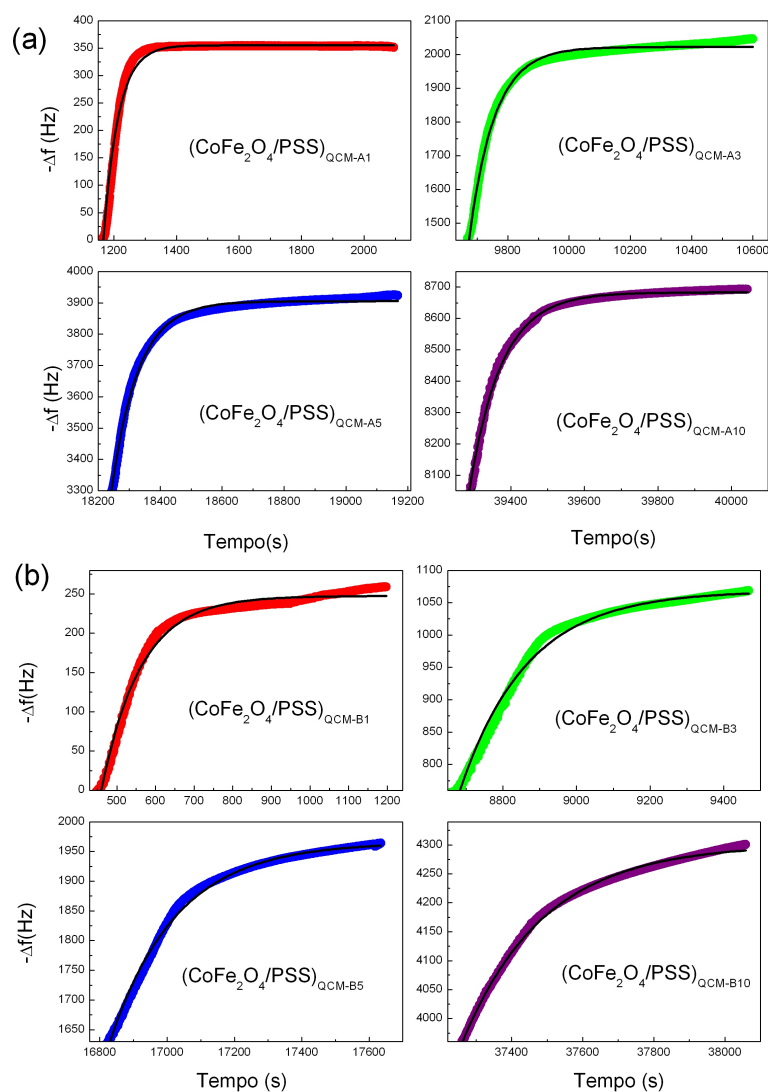


Figura 5.9: Isotherma de adsorção para (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Ap}$ e (b) $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-Bp}$ onde p é igual a 1, 3, 5 e 10 camada de nanopartículas adsorvida.

bebidas em PSS. Além disso, a mobilidade das cadeias de PSS quando hidratadas deve permitir o rearranjo das partículas. A maior rugosidade das bicamadas diminui a difusividade das nanopartículas na superfície do filme e a adsorção se torna mais

lenta, porque requer mais tempo para que as nanopartículas atinjam as posições de equilíbrio. Comparando-se as duas concentrações de nanopartículas no FM AM-A e AM-B, a amostra de maior concentração apresenta o maior tempo de adsorção de nanopartículas diretamente no substrato e no PSS.

Tabela 5.3: Valores de estimados a partir dos dados mostrados na Figura 5.9 e ajustados com a equação do processo cinético de primeira ordem (equação 5.3), para as amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM}$ relativas à 1^a, 3^a, 5^a e 10^a camada de nanopartículas adsorvida no substrato e sobre o polímero das amostras de fluido magnético de concentração AM-A e AM-B. A massa adsorvida foi calculada a partir da equação 3.3

Amostra	$k_{obs}(s^{-1})$	Massa Adsorvida ($\mu g/cm^2$)
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A1}$	$(2123 \pm 40) \cdot 10^5$	6,4
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A3}$	$(1214 \pm 8) \cdot 10^5$	10,5
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A5}$	$(1161 \pm 7) \cdot 10^5$	11,2
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-A10}$	$(1155 \pm 6) \cdot 10^5$	11,8
Amostra	$k_{obs}(s^{-1})$	Massa Adsorvida ($\mu g/cm^2$)
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B1}$	$(1091 \pm 10) \cdot 10^5$	4,4
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B3}$	$(550 \pm 5) \cdot 10^5$	6,3
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B5}$	$(508 \pm 4) \cdot 10^5$	6,4
$(CoFe_2O_4/PSS)_{QCM-B10}$	$(435 \pm 2) \cdot 10^5$	6,5

5.4 Multicamadas polímero/nanopartículas depositadas pela técnica de automontagem

Após estudo realizado por meio da deposição *in situ* na QCM, as amostras de estrutura de multicamadas foram preparadas por meio da técnica de automontagem. As amostras utilizando o fluido magnético de concentração AM-B foram depositadas nos diferentes substratos requeridos por cada técnica de caracterização conforme foi discutido na seção 4.7 (ver Tabela 4.1).

5.4.1 Monitoramento da deposição por meio da espectroscopia UV-vis

O monitoramento dos filmes depositados foi realizado obtendo-se os espectros UV-vis após cada bicamada depositada. A Figura 5.10 apresenta os espectros UV-vis dos filmes com estrutura de multicamadas de $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$ e $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$, com n variando de 1 a 10 bicamadas, depositados em substratos de vidro. Observa-se nos espectros um ombro em torno de 480 nm, característico das nanopartículas de ferritas de cobalto, conforme o espectro obtido das nanopartículas (Figura 4.3d). A intensidade da absorbância medida nas amostras de nanocompósitos no ombro a 480 nm aumenta linearmente com o aumento do número de bicamadas, conforme observa-se nos detalhes das Figuras 5.10a e 5.10b. Esse comportamento linear evidencia um crescimento gradativo do filme no qual a quantidade de amostra de ferrita de cobalto adsorvida por bicamada é sempre a mesma. Esse comportamento seria esperado, uma vez que o processo de adsorção nas amostras estudadas é essencialmente comandado pelas interações eletrostáticas, tornando o processo autorregulado. Resultados similares são observados para outros sistemas de nanopartículas/polieletrólitos quando a adsorção é baseada nas interações eletrostáticas. [30, 167]

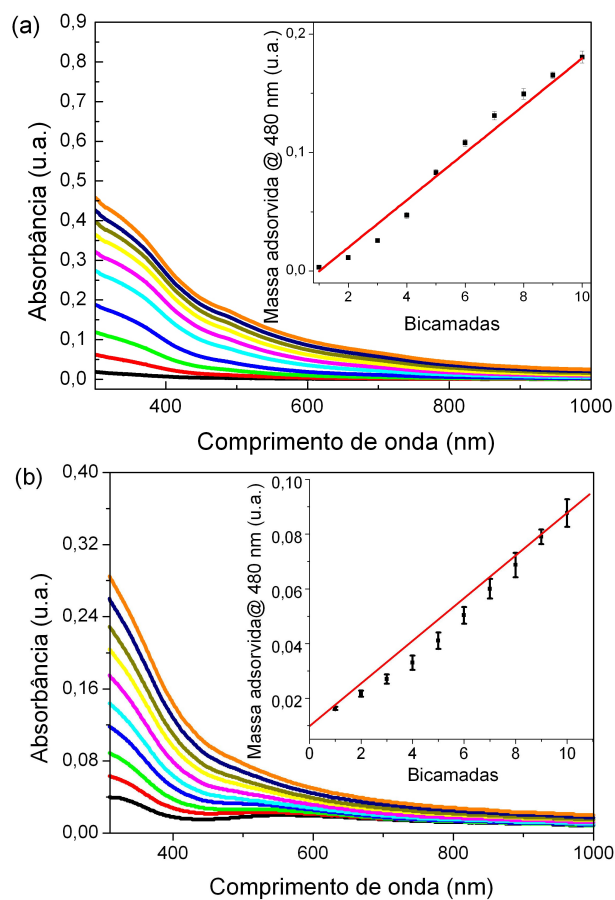


Figura 5.10: Monitoramento do crescimento das multicamadas por meio de espectros UV-Vis (a) $(CoFe_2O_4/PSS)_{A_n}$ e (b) $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B_n}$ com n variando de 1 a 10 bicamadas.

5.4.2 Microscopia de Força Atômica

A morfologia dos filmes multicamadas foi investigada por microscopia de força atômica (MFA). As imagens de topografia e de amplitude de filmes de $(CoFe_2O_4 / PSS)_{B_n}$, com $n=1, 3, 5$ e 10 bicamadas são apresentadas na Figura 5.11. As imagens referem-se à amostras em que a última camada depositada foi de PSS. Observam-se nas imagens que, independentemente do número da bicamada, a mor-

fologia tipicamente globular das nanopartículas de ferrita de cobalto predomina em toda a superfície, formando uma camada compacta sob o polímero. Alguns aglomerados são detectados também, especialmente nos filmes com o maior número de bicamadas [Figura 5.11(e,g)]. Amostras de filmes depositadas para FM com outras concentrações de nanopartículas $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{En}$ também foram estudadas por meio de MFA, com os valores comparados na Tabela 5.4.

Os valores da rugosidade superficial dos filmes com estrutura de $CoFe_2O_4/PSS$ com diferentes concentrações de nanopartículas são listados na Tabela 5.4. Observa-se que a rugosidade aumenta com o número de bicamadas no conjunto de amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$, enquanto para os filmes depositados com o coloide AM-E, a rugosidade superficial se mantém praticamente inalterada com o aumento do número de bicamadas.

Tabela 5.4: Valores de rugosidade obtidos para as estruturas de $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$, $(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{En}$ com $n=1, 3, 5$ e 10 bicamadas.

Amostra	R_{rms} (nm)			
	n=1	n=3	n=5	n=10
$(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$	2,1	5,6	8,3	10,7
$(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$	6,9	9,2	11,0	14,7
$(CoFe_2O_4/PSS)_{En}$	2,1	2,1	3,3	3,5

O aumento da rugosidade para esse tipo de metodologia *bottom-up* está relacionado com os defeitos naturalmente formados e que agem favorecendo um crescimento nucleado dos filmes, à medida que o número de camadas aumenta. O polieletrólito também contribui ao recobrir as nanopartículas individuais ou os aglomerados e assim, aumenta a área superficial.

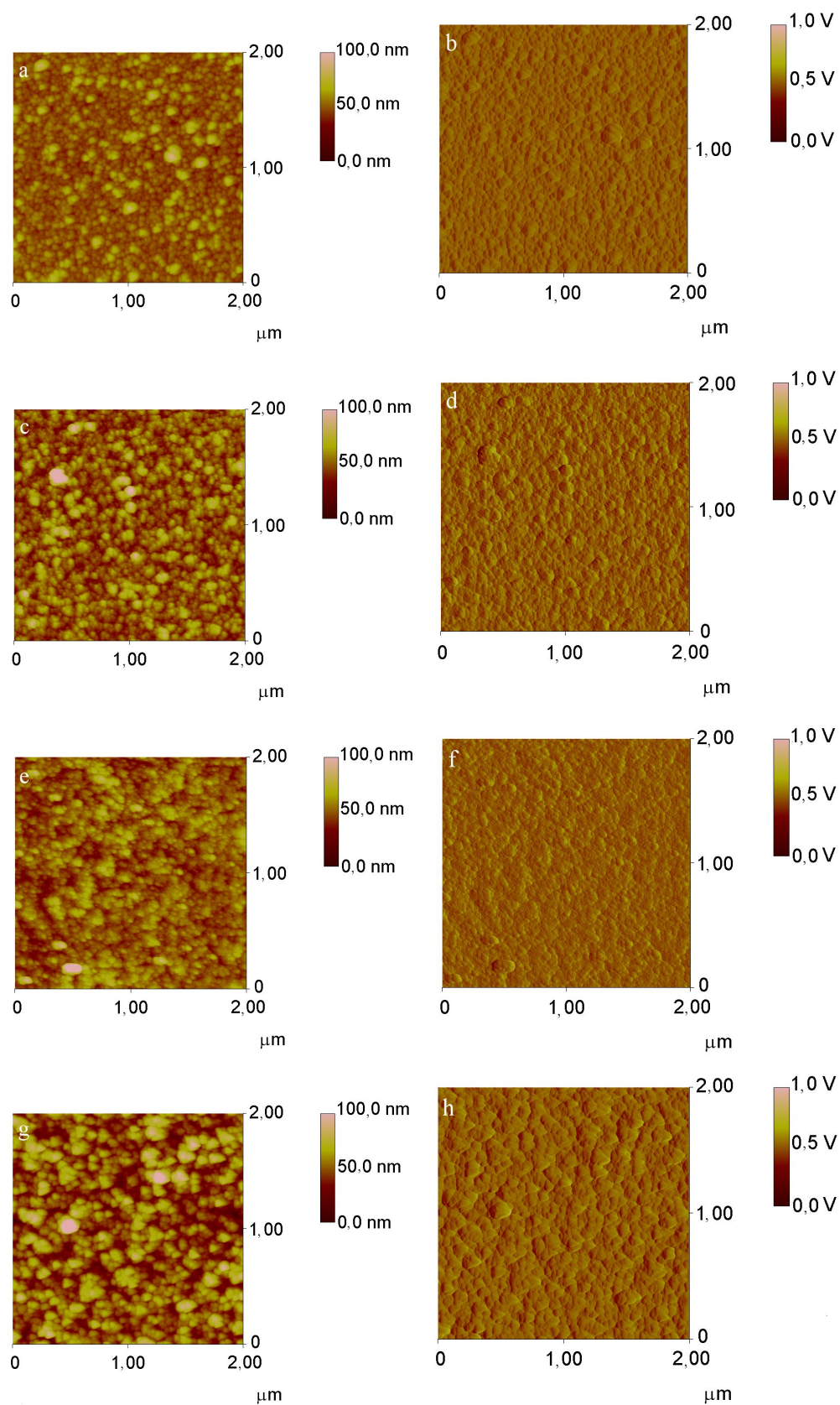


Figura 5.11: Imagens de MFA de topografia (a,c,e) e amplitude (b,d,f) de filmes de $(CoFe_2O_4/PSS)_{Bn}$, com $n = 1$ (a,b); $n=3$ (c,d); $n=5$ (e,f) e $n=10$ (g,h).

A superfície se torna irregular quando mais camadas são adsorvidas e essa nova condição favorece a adsorção de mais material, como se observou na adsorção investigada por medidas de QCM para multicamadas ($CoFe_2O_4/PSS$). Esse efeito também é observado nos filmes automontados feitos exclusivamente de polieletrólitos e também nos híbridos com polieletrólitos e nanopartículas de diferentes composições químicas incluindo Au e TiO_2 . [168, 169]. No caso dos filmes depositados com o fluido magnético com concentração AM-E, a rugosidade observada na Tabela 5.4 é atribuída ao baixo recobrimento relativo superficial da primeira camada, 11%, apresentado na seção 5.1 e nas bicamadas subsequentes, que limita a quantidade de massa adsorvida.

Nas imagens de amplitude, observa-se que não ocorre separação de fase entre as amostras com diferentes número de bicamadas de $CoFe_2O_4/PSS$. Em um filme automontado típico, a superfície é composta por materiais catiônicos/aniônicos distribuídos homogeneamente na superfície. Nas imagens mostradas na Figura 5.11, a camada superficial em todas as amostras é de PSS, ou seja, todos os filmes têm composições químicas e propriedades tribológicas idênticas. Entretanto, comparando-se imagens de amostras com superfícies de diferentes composições, nanopartículas ou polímeros, podem-se observar diferenças. Para isso, imagens de MFA de topografia e de amplitude de filmes com estruturas de $(CoFe_2O_4/PEDOT:PSS)_{Bn}$, com $n=1, \frac{1}{2}, 2$ são apresentadas na Figura 5.12. As Figuras 5.12a e 5.12b ilustram a topografia e a amplitude do filme com estrutura de $(CoFe_2O_4/PEDOT:PSS)_{B1\frac{1}{2}}$ com a última camada depositada de $CoFe_2O_4$ e as Figuras 5.12c e 5.12d a topografia e a amplitude do filme com estrutura de $(CoFe_2O_4/PEDOT:PSS)_{B2}$ com a última camada depositada de PEDOT:PSS.

Pode-se observar na Figura 5.12(a,c) que não existe diferença significativa entre a topografia da amostra com a camada superior dos filmes formados por PEDOT:PSS ou por nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Quando a agulha do MFA percorre

a superfície do filme, o contorno das nanopartículas cobertas ou não com polímero será o mesmo. A morfologia globular das nanopartículas predomina nos dois casos, e, inclusive, a rugosidade R_{rms} de cada amostra é da mesma ordem de grandeza para as duas amostras (3,3 nm quando a nanopartícula de $CoFe_2O_4$ é a última camada e 3,7 nm quando é o polímero). Por outro lado, as imagens de amplitude da Figura 5.12(b,d) apresentam diferentes características para quando a última camada é composta por nanopartículas ou polímero. Quando a última camada é formada por nanopartículas, a imagem de amplitude se assemelha à sua imagem topográfica, entretanto quando a última camada é de PEDOT:PSS, observa-se que a imagem de amplitude mostra uma superfície mais plana do que a respectiva imagem topográfica.

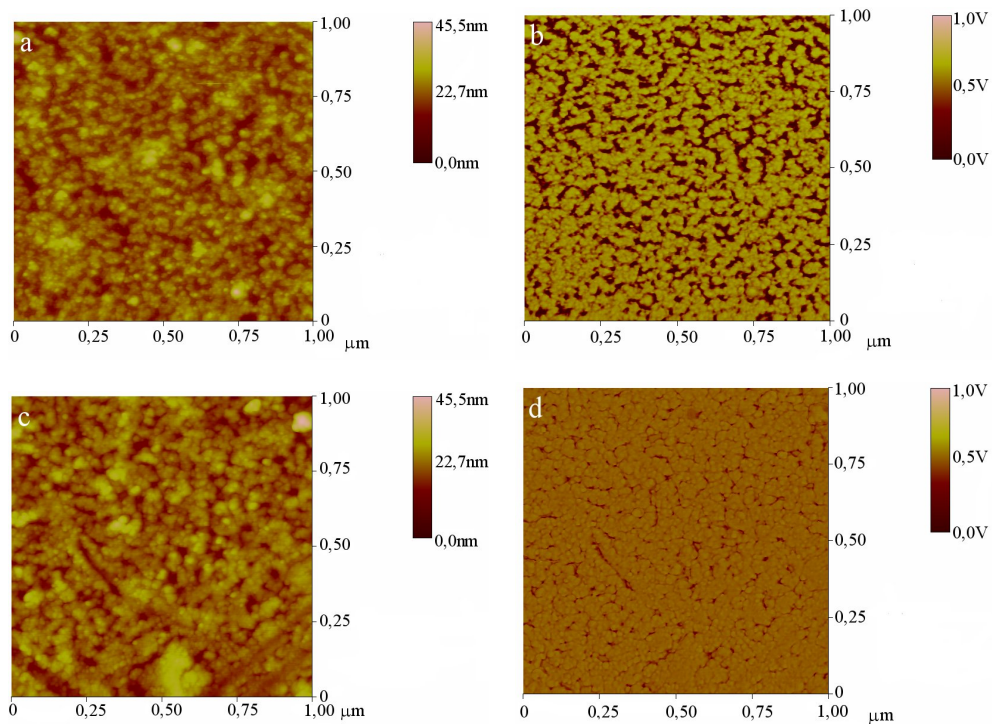


Figura 5.12: Imagens de MFA de topografia (a,c) e de amplitude (b,d) de filmes ultrafinos com estruturas de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{Bn}$, $n = 1, \frac{1}{2}, 2$ mostrando a composição da camada superficial: (a,b) nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e (c,d) PEDOT:PSS.

A Figura 5.13 apresenta um esquema das estruturas dos filmes LbL. A deposição alternada de cátions e poliânions produz filmes estruturados e compactos com as camadas de polieletrólitos servindo como *cola* entre as camadas de cátions, envolvendo as nanopartículas e preenchendo os vazios entre elas.

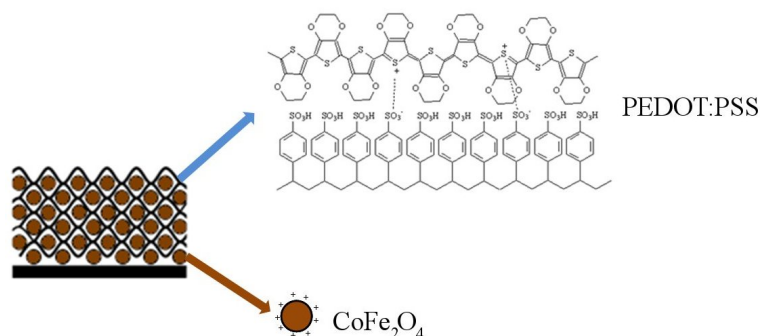


Figura 5.13: Esquema para a estrutura do filme de multicamadas $CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$.

A diferença entre a última bicamada superficial dos filmes, observada pelas medidas de MFA é importante para algumas aplicações na nanotecnologia, como na produção de coberturas para vidros, onde uma superfície mais lisa é usualmente requerida. [170]

A Figura 5.14 apresenta a medida de espessura do filme de multicamadas depositado para FM com concentração de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ AM-A, $(CoFe_2O_4 / PSS)_{An}$, com n o número de bicamadas, utilizando MFA. Um degrau foi criado na amostra de filme por meio da agulha do MFA (ver Figura 5.14a) e o perfil topográfico do degrau foi criado (ver Figura 5.14b) para que a sua espessura fosse medida. Os dados obtidos foram 18,6, 38,9 e 114,1 nm para as amostras $(CoFe_2O_4/PSS)_{A3}$, $(CoFe_2O_4/PSS)_{A5}$ e $(CoFe_2O_4/PSS)_{A10}$, respectivamente. A Figura 5.14c ilustra os dados de espessura em função do número de bicamadas do filme $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$. Pode-se observar que existe uma relação linear entre a

espessura do filme e a quantidade de bicamadas adsorvidas.

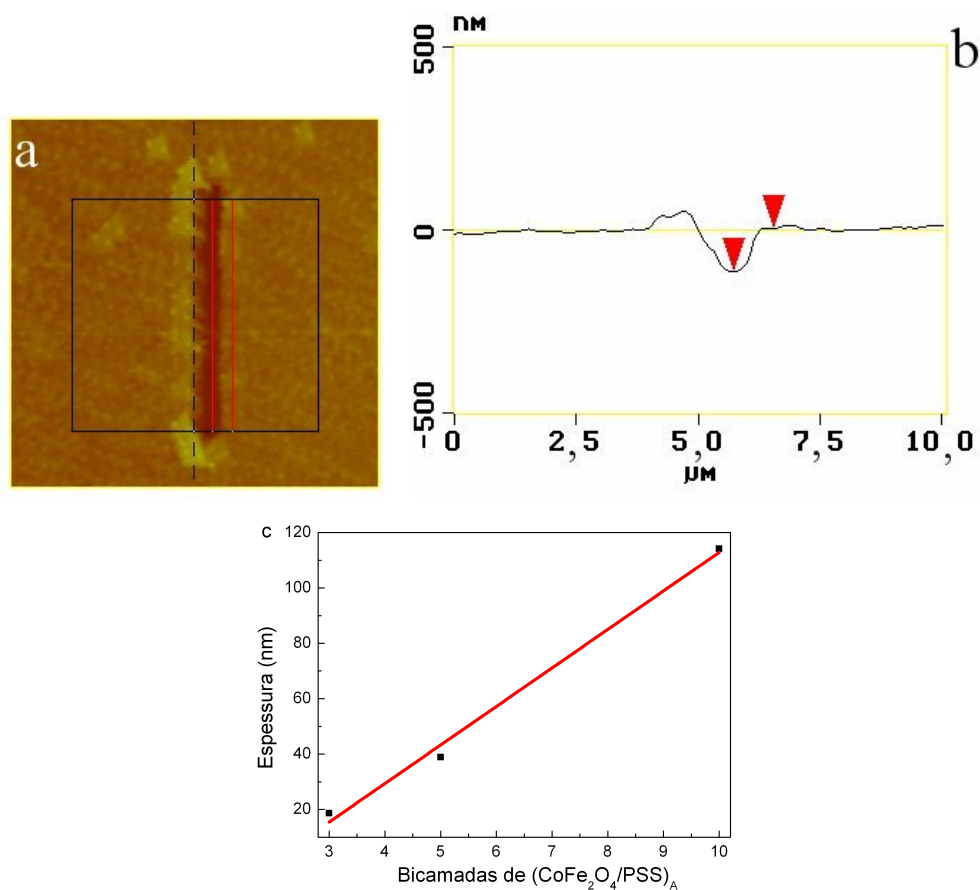


Figura 5.14: Medida de espessura do filme de multicamada depositado para FM AM-A $(CoFe_2O_4/PSS)_{An}$, com n o número de bicamadas, utilizando MFA. (a) Imagem de MFA mostrando a região do degrau selecionada; (b) Perfil topográfico do degrau; (c) Dados de espessura em função do número de bicamadas do filme $(CoFe_2O_4/PSS)_A$.

5.4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos para amostras de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ na forma de pó e nas multicamadas. A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterização da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)$ depositada sobre substrato de ouro

modificado pela funcionalização com 3-MPS conforme foi descrito na seção 4.3. As Figuras 5.15a e 5.15b apresentam os espectros Raman da amostra de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ obtidos com a secagem de fluido magnético de concentração AM-B (colocado sobre o mesmo tipo de substrato coberto de ouro) e da nanoestrutura $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ depositada por meio do método de automontagem, conforme foi descrito na seção 4.7.

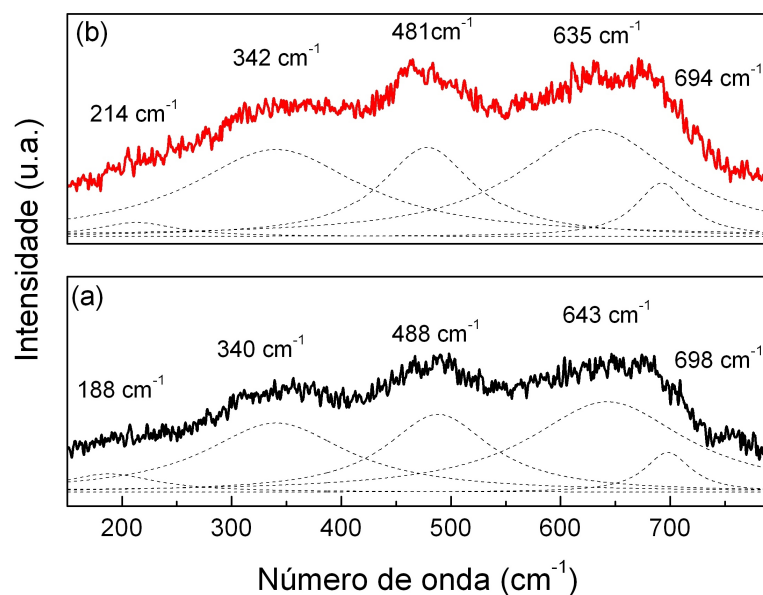


Figura 5.15: (a) Espectro Raman obtido da amostra de ferrita de cobalto em pó. (b) Espectro Raman obtido da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$. A intensidade do laser incidente é de 0,4 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação.

Observa-se na Figura 5.15a a estrutura de bandas na região de 150-800 cm^{-1} que é associada aos modos vibracionais da estrutura cristalina dos óxidos de ferro, conforme foi discutido no capítulo 4. O espectro Raman da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ (Figura 5.15b) foi ajustado por meio de funções lorentzianas que podem ser identificadas com os modos de vibração esperados para a estrutura espinélio: A_{1g} (694 cm^{-1}), T_{2g}^2 (635 cm^{-1}), T_{2g}^3 (481 cm^{-1}), E_g (342 cm^{-1}) e T_{2g}^1 (214

cm^{-1}), caracterizando a presença da ferrita de cobalto no filme nanoestruturado. Comparando-se o espectro da amostra de multicamadas $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ com a amostra na forma de pó, observa-se uma melhor definição das estruturas. Os espectros Raman foram obtidos para cinco posições diferentes na amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$, que apresentaram espectros Raman semelhantes. Os espectros Raman também foram obtidos em função de tempo após a preparação dos filmes de multicamadas e foi observado que ao longo de dois anos, os espectros continuavam inalterados, apresentando os modos característicos das nanopartículas de $CoFe_2O_4$, indicando a presença das mesmas nos filmes de multicamadas.

Em seguida, foram realizadas medidas Raman de ambas as amostras em função da intensidade do laser. As Figuras 5.16a e 5.16b apresentam os espectros Raman das amostras de $CoFe_2O_4$ em pó e da nanoestrutura $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ obtidos em função da intensidade do laser na faixa de 0,4 a 42,0 mW. Para comparação dos dados Raman das duas amostras, os espectros obtidos na mesma intensidade do laser foram colocados lado a lado e na mesma escala vertical.

Comparando-se os espectros nas Figuras 5.16a e 5.16b, pode-se observar que à medida que a intensidade do laser incidente aumenta, os espectros Raman da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ têm bandas mais definidas e as intensidades Raman associadas à amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ são maiores se comparadas com as intensidades Raman associadas à amostra $CoFe_2O_4$ em pó.

A Figura 5.17 apresenta uma comparação entre a amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ sob intensidade do laser incidente de 42 mW com a amostra de $CoFe_2O_4$ na forma bulk em temperatura ambiente. Pode-se observar na Figura 5.17 que os modos Raman da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ se encontram em posições semelhantes aos modos Raman da amostra $CoFe_2O_4$ na forma bulk.

Chernyshova [172] mostra que a imersão de nanopartículas de hematita em água ou na matriz de KBr diminui os defeitos superficiais das nanopartículas em

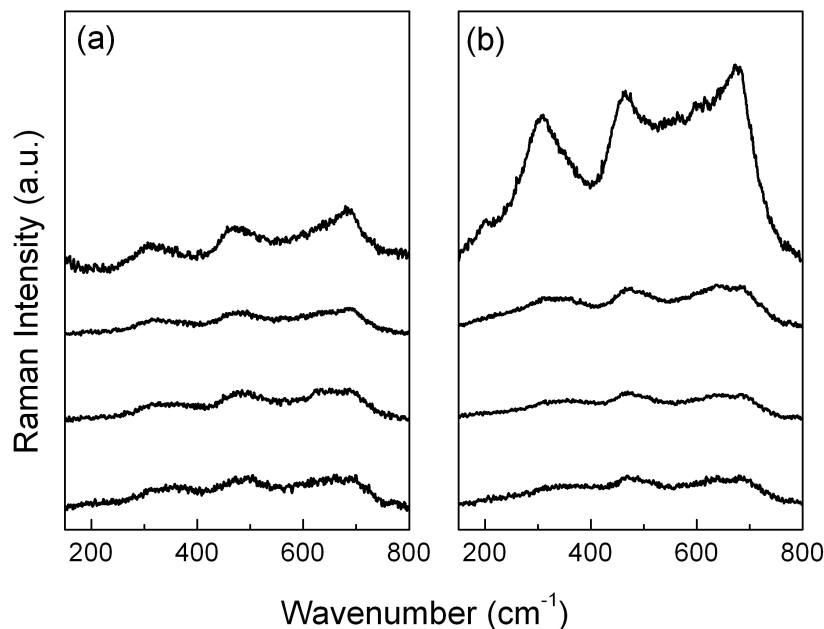


Figura 5.16: Espectros Raman obtidos das amostras de $CoFe_2O_4$ em pó (a) e da nanoestrutura $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ (b) obtidos com intensidade do laser incidente de (de baixo para cima) 0,4; 4,2; 6,7 e 42,0 mW. Os dois espectros estão na mesma escala, para comparação.

relação à amostra em pó. Para Zhang, [173] as interações entre a água e sulfeto de zinco (ZnS) com as nanopartículas diminui a energia interfacial, resultando numa modificação estrutural, reduzindo significativamente as distorções da superfície e da rede das nanopartículas. Comparando-se os espectros Raman da amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ com os espectros Raman da amostra $CoFe_2O_4$ em pó, a maior intensidade dos modos Raman para o filme de multicamadas com a amostra em pó poderia ser relacionada a uma reestruturação dos sítios na superfície das nanopartículas que estão envoltas por cadeias poliméricas na amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$. [174] Porém, é necessário considerar também o efeito do espalhamento Raman intensificado pela

superfície devido à presença da camada de ouro do substrato no filme.

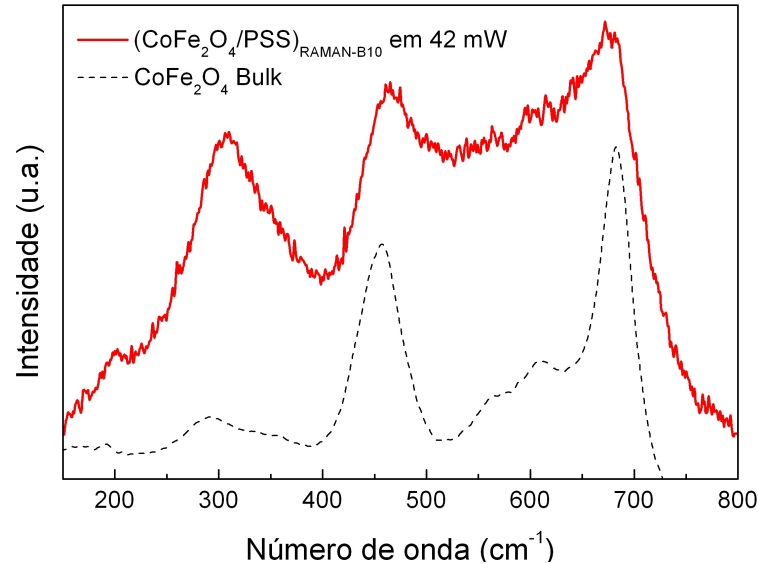


Figura 5.17: Comparação entre a amostra $(CoFe_2O_4/PSS)_{B10}$ sob intensidade do laser incidente de 42 mW com a amostra de $CoFe_2O_4$ na forma bulk, obtida de Wang [171].

5.4.4 Medidas Magnéticas

As propriedades magnéticas do filme de multicamadas $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ foram investigadas via curvas de magnetização versus campo magnético aplicado (curvas $M \times H$) e em função da temperatura (curvas ZFC/FC). As curvas $M \times H$ foram obtidas na faixa de -70 a 70 kOe e nas temperaturas de 20K e 240K. Os dados de magnetização foram normalizados pela quantidade de massa total do filme, estimada a partir das medidas da QCM (ver Figura 5.8b). O valor estimado para a amostra de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ foi de $8,06 \times 10^{-5}$ g. A Figura 5.18 apresenta curvas típicas $M \times H$ obtidas nas temperaturas de 20 e 240K para a amostra de $CoFe_2O_4$ (ver Figura 5.18a com a massa estimada de 281,3 mg) e da $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ (ver Figura 5.18b).

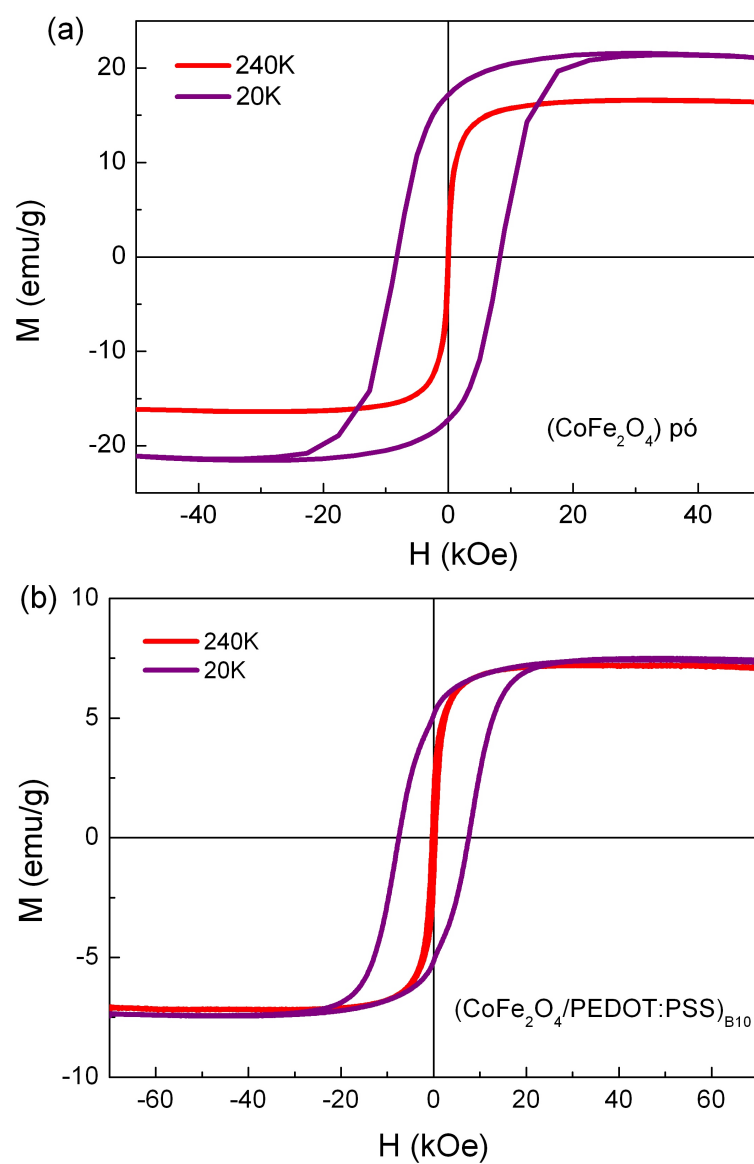


Figura 5.18: Curvas $M \times H$ das amostras CoFe_2O_4 pó (a) e $(\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PEDOT} : \text{PSS})_{B10}$ (b) obtidas para as temperaturas de 20 e 240K.

Os valores obtidos da magnetização de saturação (M_s), da magnetização remanente (M_R) e do campo coercivo (H_c) obtidos nas temperaturas de 20 e 240K para a amostra $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{B10}$ são (7,5 emu/g; 5,1 emu/g; 7,6 kOe) e (7,1 emu/g; 1,8 emu/g; 0,4 kOe), respectivamente. Para a amostra $CoFe_2O_4$ os valores de (M_s), de (M_R) e do (H_c) obtidos nas temperaturas de 20 e 240K são (21,4 emu/g; 17,3 emu/g; 8,5 kOe) e (16,7 emu/g; 0,84 emu/g; 0,05 kOe), respectivamente. Comparando-se os valores de magnetização do nanocompósito com o pó, poder-se-ia indicar uma degradação na amostra do filme devido ao intervalo de tempo da medida de magnetização da nanopartícula de ferrita de cobalto, da preparação do nanocompósito e da sua respectiva medida de magnetização.

A Figura 5.19 apresenta as curvas ZFC/FC (Zero-Field Cooled/Field Cooled) para a amostra $CoFe_2O_4$ (ver Figura 5.19a) e $(CoFe_2O_4/PEDOT:PSS)_{B10}$ (Figura 5.19b) no campo DC de 100 Oe. As curvas mostram que as temperaturas de bloqueio estão acima da temperatura ambiente, indicando que as nanopartículas de ferrita de cobalto são predominantemente partículas grandes ou aglomerados de pequenas nanopartículas magnéticas. [148]

5.5 Caracterização das Propriedades Elétricas dos Nanocompósitos com Espectroscopia de Impedância

O comportamento elétrico em regime AC dos filmes de nanocompósitos de polímeros dopados com nanopartículas de ferrita de cobalto é apresentado inicialmente.

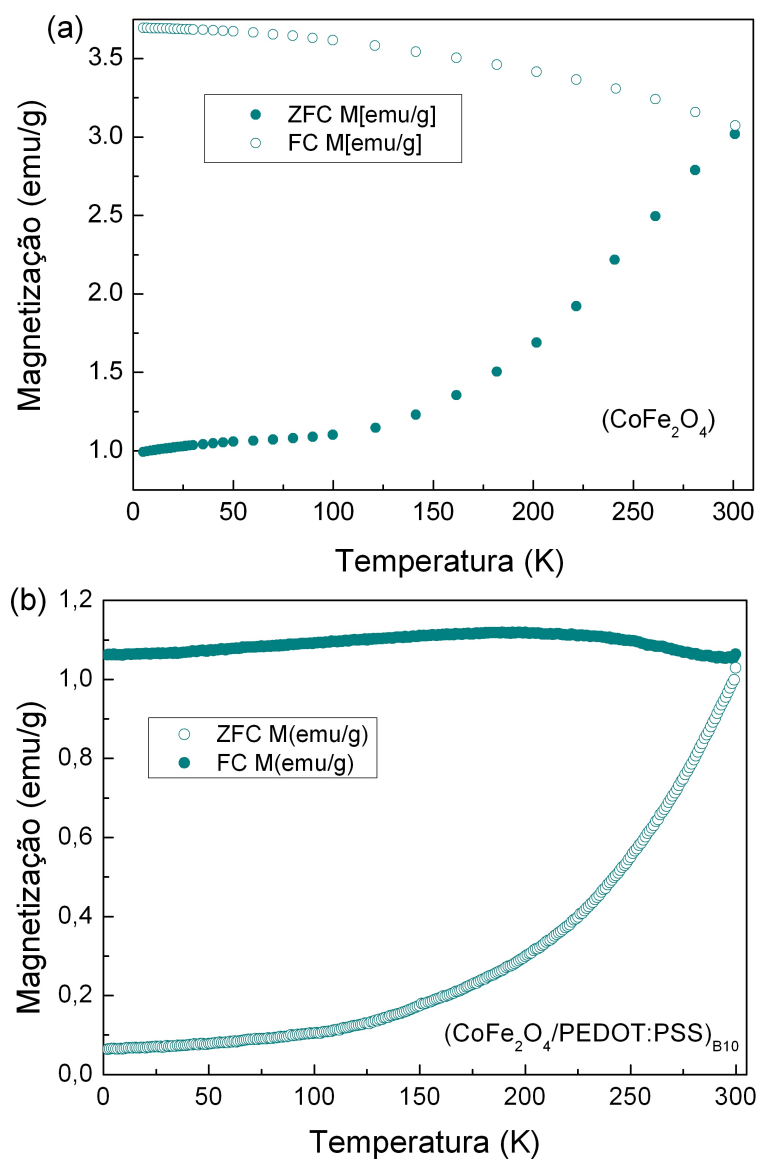


Figura 5.19: Curvas ZFC/FC para as amostras CoFe_2O_4 (a) e $(\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PEDOT}:\text{PSS})_{B10}$ (b) no campo DC de 100 Oe.

A Figura 5.20 apresenta os espectros de impedância das amostras de $(CoFe_2O_4 / PEDOT:PSS)_n$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$ com $n= 1, 3, 5$ e 10 e dos controles, o primeiro denominado controle *Branco* que se refere a um eletrodo sem deposição de filme, e o segundo, o controle filme, denominado $(PANI/PSS)_{10}$ contendo apenas polímeros, sem nanopartícula, que foram expostos em ar ambiente.

No ar ambiente, os espectros dos nanocompósitos, assim como do filme controle $(PANI/PSS)_{10}$, apresentam um único processo de relaxação. Nas Figuras 5.20a e 5.20c, percebe-se que o tempo de relaxação, dado por $\tau = \frac{1}{2\pi f}$, é cerca de dez vezes maior nos nanocompósitos $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_{10}$ (~ 700 Hz; $\tau \sim 2,4 \times 10^{-4}$ s); $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$ (~ 600 Hz; $\tau \sim 2,6 \times 10^{-4}$ s) em comparação ao filme controle $(PANI/PSS)_{10}$, 10 kHz, $\tau \sim 1,6 \times 10^{-5}$ s). Processos de relaxação com tempos tão curtos são geralmente associados à polarização interfacial, que se estabelece nas interfaces dentro de sistemas heterogêneos, como é o caso dos nanocompósitos do presente estudo. [175] Além disso, observa-se que a impedância (tanto Z' quanto Z'') dos nanocompósitos diminui com o aumento do número de camadas, em ambas as arquiteturas. Isso ocorre porque na deposição das primeiras camadas apenas núcleos isolados são formados, e por isso nem toda a superfície do substrato (e eletrodo) é recoberta por material, e tampouco os espaços entre os eletrodos são preenchidos, mantendo o circuito em aberto. À medida que mais camadas vão sendo depositadas, o acúmulo de mais material e um processo de coalescência dos núcleos levam à compactação do filme, que passa a fechar o circuito inicialmente aberto dos eletrodos interdigitados e diminui a impedância do sistema. Um comportamento similar a este foi observado por Santos et al [176] em espectros de impedância de filmes automontados de PANI/PVS também depositados sobre microeletrodos interdigitados.

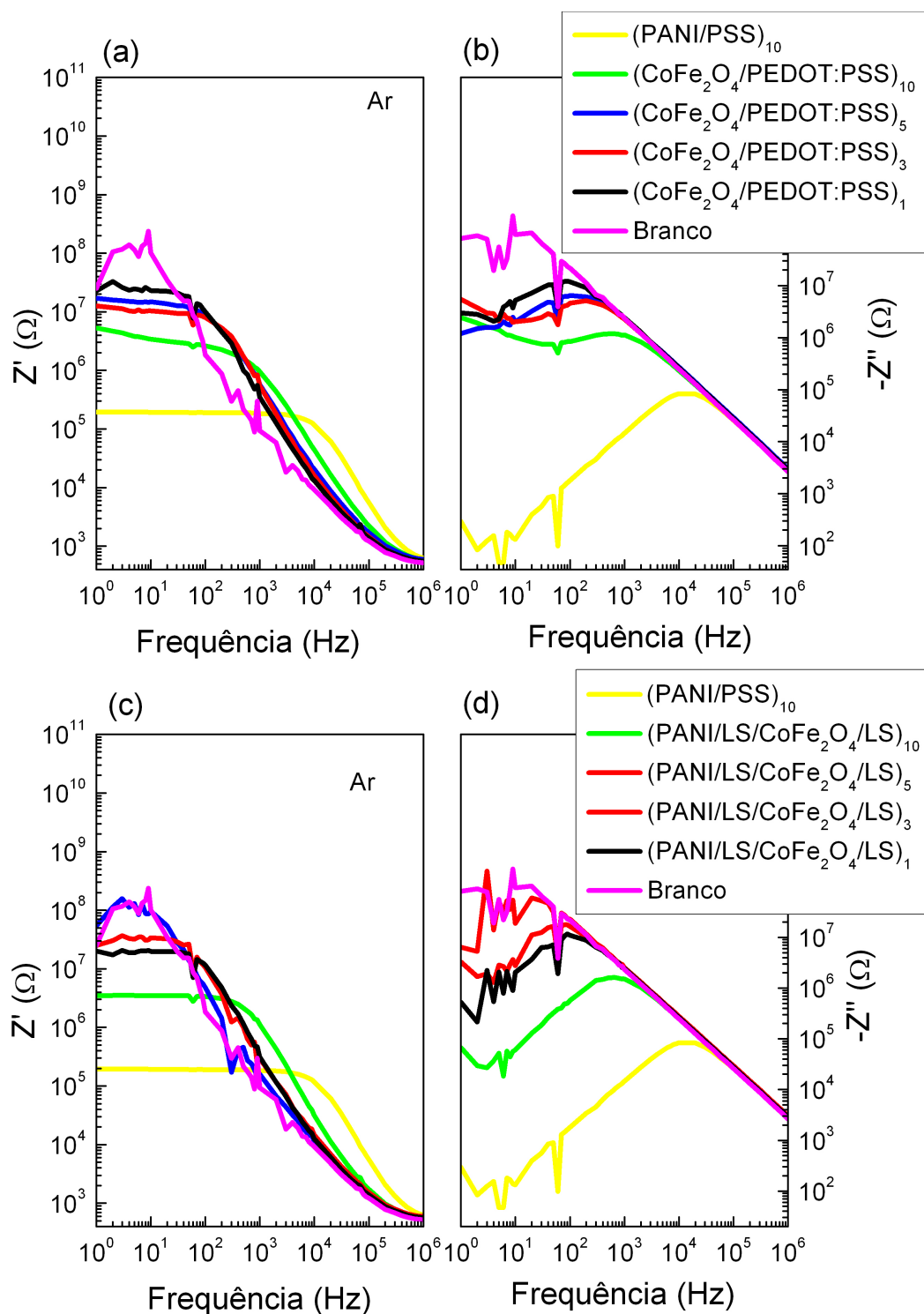


Figura 5.20: Espectros de Impedância Real (a,c) e Impedância Imaginária (b,d) de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$, com $n = 1,3,5,10$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$, com $n=1,3,5,10$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ expostos em ar ambiente.

A resistência elétrica DC (quando $f \rightarrow 0$) dos nanocompósitos ($CoFe_2O_4 / PEDOT:PSS$)₁₀ (5,3 $M\Omega$) e ($PANI/LS/CoFe_2O_4 /LS$)₁₀ (3,5 $M\Omega$) é cerca de 30 vezes maior que do filme de ($PANI/PSS$)₁₀ (195 $k\Omega$). As nanopartículas de $CoFe_2O_4$ são isolantes e constituem uma barreira à condução, o que aumenta consideravelmente a resistência elétrica dos filmes. O mesmo efeito foi observado em filmes automontados de PANI e nanopartículas de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) [17]. No caso do sistema ($CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$) a elevada resistência não é só devida à presença das nanopartícula de $CoFe_2O_4$, mas também ao fato de que a quantidade de PEDOT adsorvida é muito pequena, uma vez que na formulação original desse complexo, a razão em massa PEDOT:PSS é de 1:6.

A Figura 5.21 apresenta os espectros de impedância das amostras de ($CoFe_2O_4 / PEDOT:PSS$)_n e ($PANI/LS/CoFe_2O_4/LS$)_n com n= 1, 3, 5 e 10 e dos controles, o primeiro denominado controle *Branco* que se refere a um eletrodo sem deposição de filme, e o segundo, o controle filme, denominado ($PANI/PSS$)₁₀ contendo apenas polímeros, sem nanopartícula, expostos a duas condições físico-químicas diferentes: água ultrapura e solução de NaCl 20 mmol/L.

O comportamento dos nanocompósitos em água ultrapura (ver Figuras 5.21a e 5.21c) e em solução de NaCl na concentração de 20 mmol/L (ver Figuras 5.21e e 5.21g) é, por sua vez, caracterizado por pelo menos dois processos de relaxação, um deles ocorrendo entre $10^4 - 10^5$ Hz e outro entre 10-100 Hz, independentemente do tipo de nanocompósito e do número de camadas. Os processos são mais bem definidos em água ultrapura do que em solução de NaCl. Em baixa frequência (em torno de 10 Hz), os tempos de relaxação são da ordem de 0,016 s para ambos os tipos de nanocompósitos e são associados à polarização decorrente da formação de dupla camada elétrica com adsorção sobre o filme de íons da solução. [175] Em frequências mais altas, os tempos de relaxação são da ordem de 8×10^{-6} s para ambos nanocompósitos e estão relacionados com a orientação dipolar dentro do

nanocompósito. Tal orientação é sensível à composição da solução e assim como observado por Taylor e MacDonald, [145] a adição de NaCl eleva a condutância do nanocompósito, o que desloca a frequência de relaxação para valores maiores.

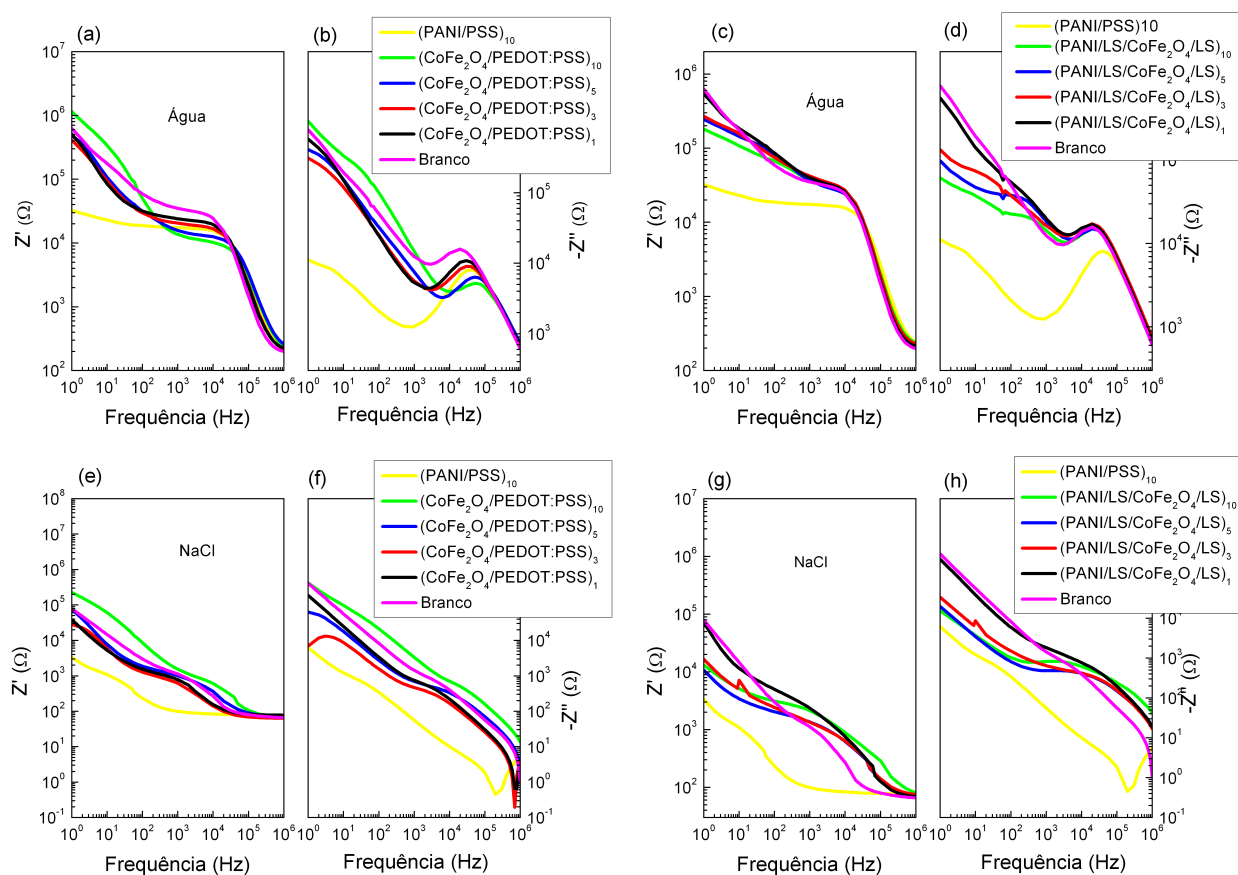


Figura 5.21: Espectros de Impedância Real (a,c,e,g) e Impedância Imaginária (b,d,f,h) de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$, com $n = 1,3,5,10$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$, com $n=1,3,5,10$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ expostos em água ultrapura e em solução de NaCl 20 mmol/L.

Em resumo, o comportamento elétrico dos nanocompósitos se assemelha ao de um dielétrico, com o adicional das interfaces polímero-nanopartícula que contribuem para processos de polarização em média frequência, da ordem de $10^4 - 10^5$ Hz. Em meio líquido, a formação de dupla camada elétrica e orientação de dipolos contribuem para dois processos de polarização, entre 1-100 Hz e entre $10^4 - 10^5$ Hz, respectivamente.

5.5.1 Avaliação da resposta elétrica dos nanocompósitos em solução

Os sistemas multissensoriais do tipo língua eletrônica são geralmente compostos de um arranjo de sensores químicos não específicos. [146] Alguns estudos mais recentes têm também investigado a possibilidade de arranjos mistos ou híbridos, contendo tanto sensores não específicos quanto específicos [177–179] ou mesmo uma combinação de métodos de detecção, [180, 181] independentemente da especificidade dos sensores. No presente estudo, foi avaliado o desempenho dos eletrodos recobertos com filmes nanocompósitos como unidades sensoriais de uma língua eletrônica baseada em medidas de capacitância.

Soluções aquosas de diferentes sais inorgânicos foram analisadas em um estudo de caso. A Figura 5.22 apresenta os espectros de impedância, $Z'(f)$ e $Z''(f)$, dos nanocompósitos $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_3$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$ e os controles, o primeiro denominado controle *Branco* que se refere a um eletrodo sem deposição de filme e o segundo, o controle filme, denominado $(PANI/PSS)_{10}$, contendo apenas polímeros, sem nanopartícula, imersos em soluções de diferentes sais, tais como NaCl, KCl, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, todos na concentração de 20 mmol/L, e em água ultrapura. De uma maneira geral, observa-se que na presença dos sais os espectros apresentam pelo menos dois processos de relaxação. Como foi apontado anteriormente, os dois processos se referem às contribuições da dupla camada elétrica e orientação dipolar, em baixa e média frequência, respectivamente.

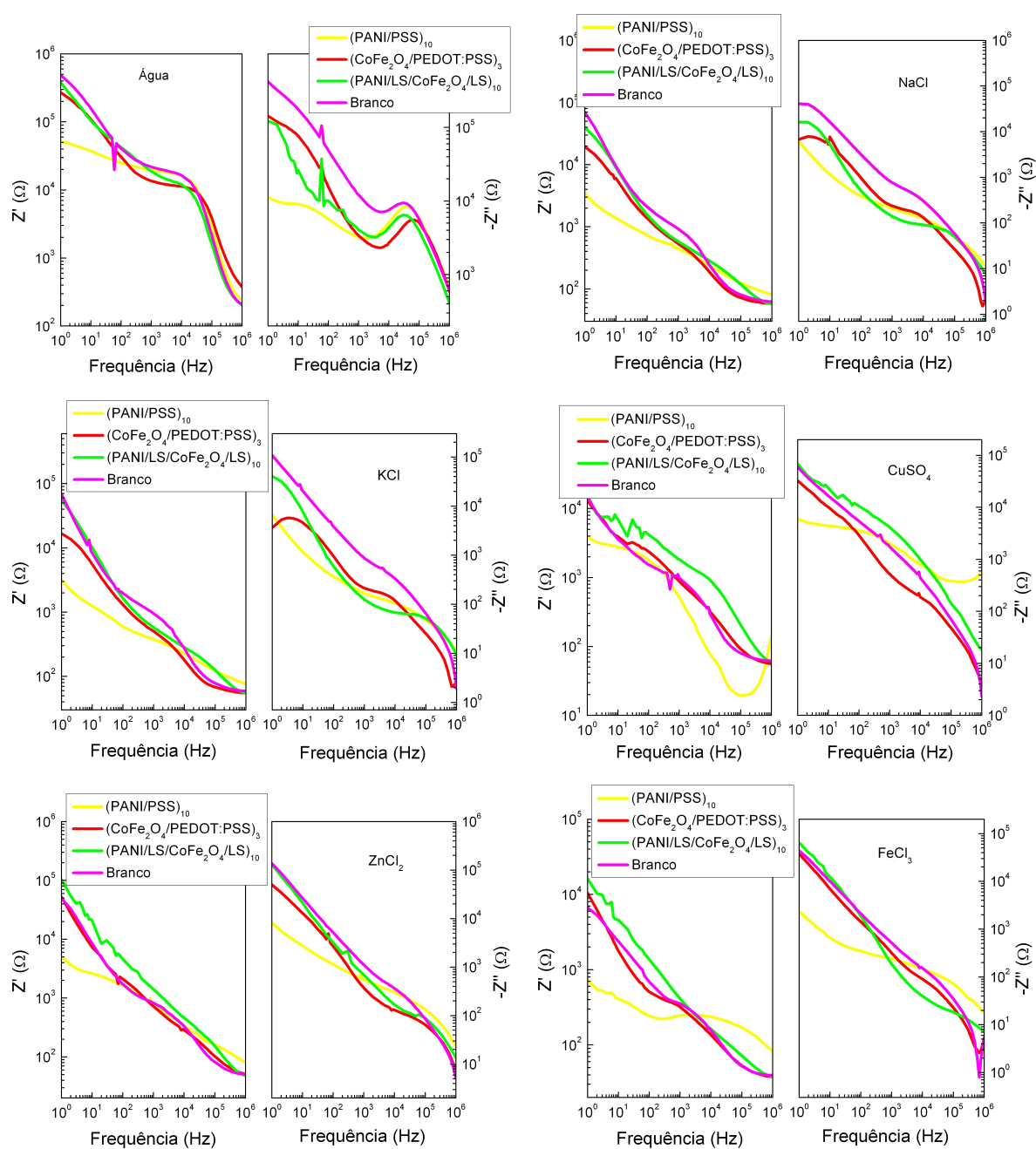


Figura 5.22: Espectros de Impedância Real e Impedância Imaginária de filmes de $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_3$ e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$ e dos controles Branco e $(PANI/PSS)_{10}$ imersos em água ultrapura e em soluções de NaCl, KCl, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, todos na concentração de 20 mmol/L.

A adição de íons à água diminui a impedância real e os processos ocorrem em uma faixa mais ampla de frequência, o que torna as curvas menos estruturadas. Na faixa entre 1-1000 Hz, a impedância dos nanocompósitos é comparável a do eletrodo sem filme e sempre maior que a do filme controle PANI/PSS. É interessante notar que o eletrodo sem filme apresenta uma resposta destacada entre os demais, com medidas adquiridas em água ultrapura e soluções de NaCl e KCl. Por outro lado, o eletrodo com o nanocompósito $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_{10}$ responde mais intensamente na presença de Cu^{2+} e Zn^{2+} para toda a faixa de frequência investigada. A resposta desse nanocompósito também é mais intensa que a dos demais eletrodos para Fe^{3+} , porém apenas na faixa entre 1 e 1000 Hz. Os espectros do nanocompósito $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_3$ apresentam forma similar a do eletrodo sem filme para a maioria dos sais, embora sempre com impedância menor. Percebe-se que os nanocompósitos podem inferir propriedades diferenciadas ao eletrodo e permitir a obtenção de respostas elétricas distintas para um mesmo analito. Essa capacidade pode, portanto, ser aproveitada em arranjos de sensores químicos não específicos, como a língua eletrônica.

Conforme foi mencionado anteriormente, as propriedades elétricas dos nanocompósitos em solução foram investigadas, visando à aplicação em sensores de uma língua eletrônica. Nesse caso, a capacitância de cada eletrodo modificado com o nanocompósito foi avaliada em soluções de diferentes sais. Em uma faixa ampla de frequências (entre 1 Hz e 10 kHz), a capacitância é quem contribui mais significativamente para a impedância do circuito equivalente, assim como proposto por Taylor e MacDonald, [145] e posteriormente verificado e aplicado por Riul et al. [146]

A Figura 5.23 apresenta a capacitância dos eletrodos em solução de NaCl 20 mmol/L, recobertos com os dois tipos de nanocompósitos e em função do número de bicamadas (círculo vermelho). A resposta dos respectivos eletrodos antes da deposição de cada filme é apresentada para comparação (quadrado preto) e a diferença

da capacitância dos eletrodos cobertos com os dois tipos de nanocompósitos com a capacitância dos respectivos eletrodos antes da deposição é representada pela linha pontilhada. Nas frequências de 100 Hz e 1 kHz, o efeito do número de bicamadas é positivo com o nanocompósito ($PANI/LS/CoFe_2O_4/LS$). Este efeito é atribuído à introdução de eletrólito dentro do filme, quantidade esta que aumenta com a espessura (considerando que o filme seja poroso) e similar ao observado com outros filmes poliméricos depositados por automontagem. [138] Já para o nanocompósito ($CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$), a capacitância dos eletrodos com filme atinge um máximo com 3 bicamadas (considerando as diferenças entre a capacitância do eletrodo antes e depois da bicamada), sendo o efeito mais pronunciado em 100 Hz. Não temos até o momento uma razão para esse comportamento. Entretanto, é interessante lembrar que nos filmes com quadricamadas, o espaçamento entre as camadas de nanopartículas é maior que no filme de bicamadas, o que deve diminuir a compactação do filme e facilitar a difusão de eletrólito da solução.

O efeito de ambos os tipos de nanocompósitos é aproximadamente nulo em 100 kHz, como era esperado já que nessa frequência a resposta elétrica é atribuída exclusivamente à capacitância geométrica dos eletrodos. [144, 145] De uma forma geral, observamos que a resposta dos eletrodos pode ser modulada pela deposição de nanocompósitos de diferentes arquiteturas e número de camadas.

Como última avaliação do desempenho dos nanocompósitos como sensores químicos, empregamos a análise das componentes principais (PCA) na matriz de dados com as respostas elétricas em capacitância dos diferentes eletrodos modificados com nanocompósitos para soluções aquosas de diferentes sais. Para fins de comparação, preparamos gráficos PCA a partir de arranjos de eletrodos modificados com os nanocompósitos ($CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$) e ($PANI/LS/CoFe_2O_4/LS$) e com os controles Branco e ($PANI/PSS$)₁₀, apresentados na Figura 5.24.

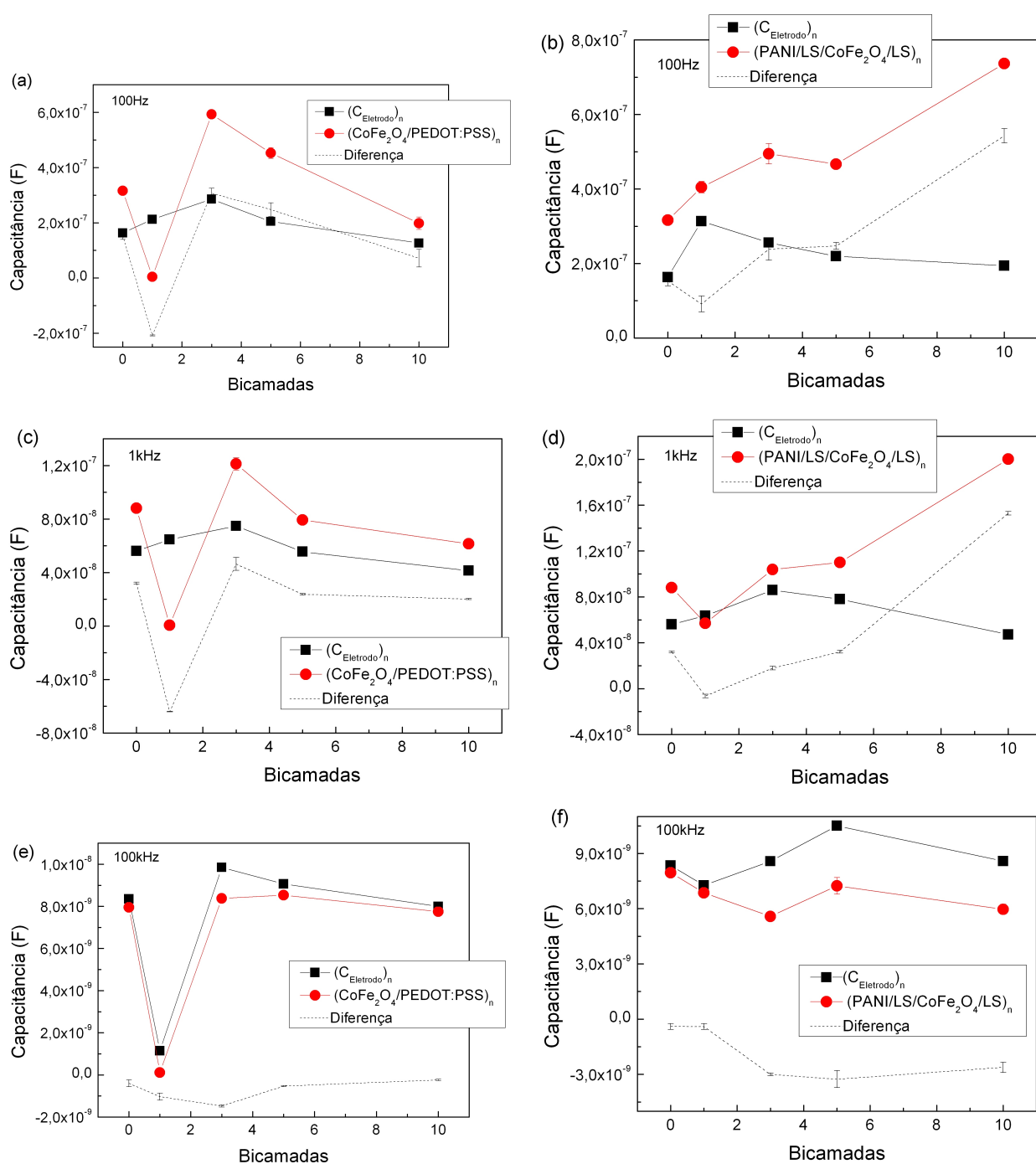


Figura 5.23: Variação da capacitância para os eletrodos com deposição de filmes com duas arquiteturas: $(CoFe_2O_4/PEDOT : PSS)_n$ (a,c,e) e $(PANI/LS/CoFe_2O_4/LS)_n$ (b,d,f) para as frequências 100 Hz (a,b), 1 kHz (c,d) e 100kHz (e,f) em função do número de bicamadas. n varia de 1 a 10. Os valores para cada um dos eletrodos, antes da deposição dos filmes e a diferença da capacitância dos eletrodos depois e antes da deposição são indicados na Figura.

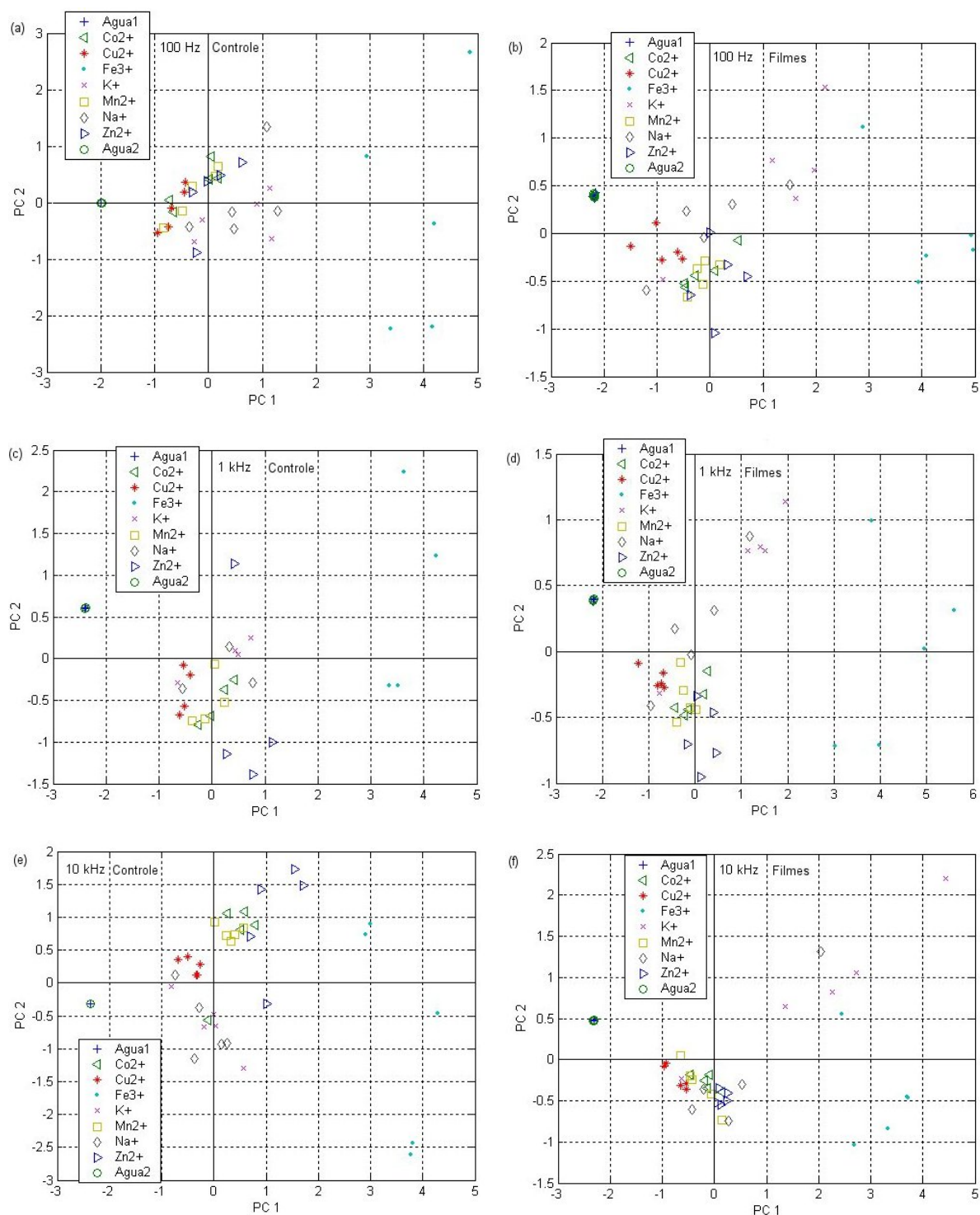


Figura 5.24: Gráficos PCA a partir de arranjos de eletrodos modificados com os nanocompósitos ($CoFe_2O_4/PEDOT : PSS$) e ($PANI/LS/CoFe_2O_4/LS$) e com os controles Branco e ($PANI/PSS$)₁₀.

Os dados são referentes a medições realizadas nas frequências de 100 Hz (Figuras 5.24a e 5.24b), 1 kHz (Figuras 5.24c e 5.24d) e 10 kHz (Figuras 5.24e e 5.24f). Como foi observado na Figura 5.24 para a frequência de 100 Hz, os dados referentes a cada sal estão concentrados nos primeiro e terceiro quadrantes, dificultando a distinção entre cada amostra. Apenas a amostra com Fe^{3+} se destaca das demais e permite que sua identificação seja realizada inequivocamente (cluster sem intersecção com outras amostras). Quando a resposta de eletrodos com nanocompósito é incluída na análise, as amostras de Na^+ e K^+ se distanciam do cluster central, melhorando a sua identificação. À medida que a frequência aumenta para 1 kHz, o cluster central de pontos torna-se mais disperso, e os diferentes tipos de sais podem ser identificados de forma mais clara, ainda que haja intersecção de clusters de um sal com os demais sais. Novamente, com a resposta dos nanocompósitos incluída na análise, os pontos referentes aos íons Na^+ e K^+ se distanciam do cluster central e facilitam a identificação. A resposta em 10 kHz parece ser a melhor para ambos os arranjos (com e sem eletrodos modificados com nanocompósitos), uma vez que cada sal se apresenta em clusters mais individualizados. Entretanto, nessa frequência o arranjo com filmes de nanocompósitos apresenta maiores dificuldades em discriminar os sais, pois concentra a maioria em um único cluster central.

Em conclusão, observamos que os filmes de nanocompósitos podem ser empregados como parte ativa de sensores químicos não específicos, uma vez que respondem de forma razoavelmente reprodutível, apesar de não melhorarem significativamente a capacidade de discriminação de sais por uma língua eletrônica. O presente estudo dá uma visão preliminar das capacidades e limitações desses sistemas nesse tipo de aplicação, mas boas perspectivas, tendo em vista as limitações dos sensores de óxidos metálicos em aplicações sob temperatura ambiente.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho teve como principal foco estudar e desenvolver nanocompósitos híbridos a partir das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e de sistemas polieletrólitos, como o poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS e o complexo poli(3,4-etilenodioxifenol):poli(ácido estireno sulfônico) PEDOT:PSS por meio da técnica de automontagem. Inicialmente, o processo de adsorção das nanopartículas sobre substrato sólido foi estudado, bem como sobre camadas de polímero/nanopartícula previamente adsorvidas por meio da técnica de microbalança de cristal de quartzo. Em seguida, foi feito um estudo sobre a estrutura, morfologia, propriedades magnéticas e elétricas em nanocompósitos com espessura variando de 19 a 114 nm.

Os resultados obtidos indicam que a adsorção das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em substratos planos ocorre a uma taxa de adsorção 10^6 vezes maior do que a taxa de dessorção e a constante de equilíbrio para o processo espontâneo obtida foi $0,5 \times 10^6$ $(mol/L)^{-1}$. Este valor é da mesma ordem de constantes de equilíbrio encontradas na literatura, para processos semelhantes, evidenciando uma forte associação entre as nanopartículas de ferrita de cobalto e o substrato, caracterizando um processo de adsorção espontânea. Durante o processo de adsorção, ocorre um decréscimo na energia livre do sistema devido à liberação dos contraíons do substrato e das

nanopartículas quando estas são adsorvidas, aumentando o grau de desordem na dispersão coloidal e assim aumentando a entropia.

Observou-se que o fator de recobrimento das nanopartículas no substrato depende linearmente da concentração de nanopartículas na dispersão coloidal. O valor da constante de equilíbrio K_L estimada por meio do ajuste da isoterma de Langmuir aos dados experimentais foi igual a $2,1 \times 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1}$, sendo da mesma ordem do valor encontrado por meio do estudo cinético ($0,5 \times 10^6 \text{ (mol/L)}^{-1}$). Apesar do erro experimental, a magnitude dos valores é comparável e indica uma forte interação entre as nanopartículas de $CoFe_2O_4$ e os grupos sulfônicos presentes na superfície de ouro no cristal de quartzo.

Em seguida, a cinética de adsorção de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ nas diferentes camadas (substrato e no polímero) em um filme produzido pela técnica de QCM foi investigada *in situ* empregando-se dispersão coloidal magnética em diferentes concentrações de nanopartículas e o polieletrólito PSS. O comportamento de adsorção das estruturas decorreu do processo de supercompensação de cargas, pois a adsorção da nanopartícula/polieletrólito prossegue até que a carga líquida da camada previamente adsorvida seja invertida, ou seja, as cargas da primeira camada são supercompensadas pela segunda camada e assim sucessivamente, formando a estrutura de multicamadas. A variação da frequência é igual para a cada etapa do processo de adsorção, indicando que a deposição de massa é regular.

O processo de adsorção é um processo cinético espontâneo de primeira ordem e se torna mais lento à medida que a distância da camada adsorvida ao substrato aumenta. Este comportamento pode ser entendido considerando-se que as nanopartículas, uma vez adsorvidas no substrato, não teriam um tempo adicional para melhor acomodação ou reorganização e por isso o processo é rápido. Entretanto, no interior da estrutura de multicamadas, a adsorção ocorre em uma superfície mais rugosa formada pelas camadas previamente adsorvidas de nanopartículas de

$CoFe_2O_4$ embebidas em PSS. Além disso, a superfície pode facilitar a mobilidade das partículas devido ao movimento das cadeias de PSS, especialmente quando elas são hidratadas pela água durante o contato com as dispersões.

Após estudo realizado por meio da deposição *in situ* na QCM, as amostras de estrutura de multicamadas foram preparadas por meio da técnica de automontagem, em função do número de bicamadas (1 a 10). A presença da fase ferrita de cobalto no filme foi evidenciada por meio de espectroscopia Raman. As imagens de MFA revelam uma morfologia típica globular das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ predominante em toda a superfície dos filmes, sem segregação de fase. As curvas de ZFC/FC mostram que a temperatura de bloqueio dos filmes está acima da temperatura ambiente, indicando a presença de aglomerados de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ nos filmes. No estudo do comportamento elétrico em regime AC dos filmes, observou-se que as impedâncias real e imaginária dos nanocompósitos diminuem com o aumento do número de camadas. A análise dos espectros de impedância dos nanocompósitos imersos em soluções de diferentes polieletrólitos indicou que os nanocompósitos podem inferir propriedades diferenciadas ao eletrodo e permitir a obtenção de respostas elétricas distintas para um mesmo analito. Essa capacidade pode, portanto, ser aproveitada em arranjos de sensores químicos não específicos, como a língua eletrônica.

Perspectivas de trabalhos futuros

- ♣ Analisar sais com cátions de maior número de oxidação (V^{5+} , Mn^{7+}) e NH_4^+ para verificar uma melhor distinção entre cada amostra;
- ♣ Avaliar efeito da variação da concentração dos sais na resposta dos sensores.

Referências Bibliográficas

- [1] KOJIMA, H. et al. Simple PEG conjugation of SPIO via an Au-S bond improves its tumor targeting potency as a novel MRI tumor imaging agent. **Bioconjugate Chem.**, v. 21, n. 6, p. 1026-1031, may 2010.
- [2] SOLER, M. A. G. et al. Interaction of erythrocytes with magnetic nanoparticles. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 7, n. 3, p. 1069-1071, mar. 2007.
- [3] MISRA, M. et al. **Self-ordered Nanotubes Of Titanium Oxides And Titanium Alloy Oxides For Energy Storage And Battery Applications.** US n. 20100320089, 23 dec. 2010.
- [4] WILLIAMSON, D. T.; SCHLEINITZ, H. M.; HAYES, R. A. **Polyester clay nanocomposites for barrier applications.** US n. 20090186179, 23 july. 2009.
- [5] Disponível em: <<http://apps.isiknowledge.com> >. Acesso em: 06 fev. 2011.
- [6] ZHANGA, G. et al. Magnetic and transport properties of magnetite thin films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 293, n. 2, p. 737-745, may 2005.
- [7] ILJINASA, A. et al. Synthesis of Fe_3O_4 thin films by solid state reactions. **Mater. Sci. Eng., C**, v. 25, n. 5-8, p. 590-594, dec. 2005.
- [8] PILENI, M. P. Self-assemblies of nanocrystals: fabrication and collective properties. **Appl. Surf. Sci.**, v. 171, n. 1-2, p. 1-14, feb. 2001.

-
- [9] RUSSIER, V. et al. Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in a hexagonal network: theoretical model supported by experiments. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 6, p. 3910-3916, aug. 2000.
- [10] CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 39, n. 17, p. 1089-1101, oct. 1977.
- [11] WAN, M.; ZHOU, W.; LI, J. Composite of polyaniline containing iron oxide with nanometer size. **Synth. Met.**, v. 79, n. 1, p. 27-31, mar. 1996.
- [12] DENG, J. et al. Magnetic and conductive Fe_3O_4 -polyaniline nanoparticle with core-shell structure. **Synth. Met.**, v. 139, n. 2, p. 295-301, sep. 2003.
- [13] KRYSZEWSKI, M.; JESZKA, J. K. Nanostructured conducting polymer composites-superparamagnetic particles in conducting polymers. **Synth. Met.**, v. 94, n. 1, p. 99-104, apr. 1998.
- [14] GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. **Chem. Mater.**, v. 12, n. 3, p. 608-622, mar. 2000.
- [15] GASS, J. et al. Superparamagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe_3O_4 nanoparticle dispersions. **Adv. Func. Mater.**, v. 16, n. 1, p. 71-75, jan. 2006.
- [16] WESSELS, K.; WARK, M.; OEKERMANN, T. Efficiency improvement of dye-sensitized solar cells based on electrodeposited TiO_2 films by low temperature post-treatment. **Electrochim. Acta**, v. 55, n. 22, p. 6352-6357, sep. 2010.
- [17] PATERNO, L. G. et al. Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms: surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 13, p. 5087-5095, apr. 2009.

-
- [18] KINGE, S.; CREGO-CALAMA, M.; REINHOUDT, D. N. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces. **Chem. Phys. Chem.**, v. 9, n. 1, p. 20-42, jan. 2008.
- [19] DECHER, G. HONG, J. D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar, amphiphiles on charged surfaces. **Makromol. Chem. Macromol. Symp.**, v. 46, p. 321-327, june 1991.
- [20] DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210, n. 1-2, p. 831-835, apr. 1992.
- [21] SU, X. et al. Layer-by-layer-assembled multilayer films for transcutaneous drug and vaccine delivery. **ACS Nano**, v. 3, n. 11, p. 3719-3729, nov. 2009.
- [22] PATERNO, L. G. ; MEDEIROS, E. S. ; MATTOSO, L. H. C. Fabricação de filmes nanoestruturados com a técnica de automontagem. In: DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C. M.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia** - Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. 1. ed. São Paulo: ArtLiber, 2006, p. 1-218.
- [23] THÜNEMANN, A. F. et al. Maghemite nanoparticles protectively coated with poly(ethylene imine) and poly(ethylene oxide)-block-poly(glutamic acid). **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2351-2357, feb. 2006.
- [24] KOTOV, N. A.; DEKANY, I.; FENDLER, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 35, p. 13065-13069, aug. 1995.

-
- [25] GRIGORIEV, D. et al. Polyelectrolyte/magnetite nanoparticle multilayers: preparation and structure characterization. **Langmuir**, v. 23, n. 24, p. 12388-12396, nov. 2007.
- [26] ALESSIO, P. et al. Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming layer-by-layer films: growth mechanism, molecular architecture and applications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 16, p. 3972-3983, apr. 2010.
- [27] DEY, S.; MOHANTA, K.; PAL, A. J. Magnetic-field-assisted layer-by-layer electrostatic assembly of ferromagnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, n. 12, p. 9627-9631, june 2010.
- [28] SRIVASTAVA, S.; KOTOV, N. A. Composite layer-by-layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, n. 12, p. 1831-1841, dec. 2008.
- [29] PATERNO, L. G. et al. Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 210, n. 5, p. 1753-1758, jan. 2009.
- [30] PATERNO, L. G. et al. Magnetic nanocomposites fabricated via the layer-by-layer approach. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 10, n. 4, p. 2679-2685, apr. 2010.
- [31] STÅLGREN, J. J. R.; CLAEISSON, P. M.; WÄRNHEIM, T. Adsorption of liposomes and emulsion studied with a quartz crystal microbalance. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 89-90, p. 383-394, jan. 2001.
- [32] STEINMETZ, N. F. et al. Assembly of multilayer arrays of viral via biospecific recognition: a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring study. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 456-462, feb. 2008.

-
- [33] LORD, M. S. et al. Extracellular matrix remodeling during cell adhesion monitored by the quartz crystal microbalance. **Biomaterials**, v. 29, n. 17, p. 2581-2587, june 2008.
- [34] MANSOURI, S. et al. Silencing red blood cell recognition toward anti-A antibody by means of polyelectrolyte layer-by-layer assembly in a two-dimensional model system. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 14071-14078, dec. 2009.
- [35] HOOK, F. et al. A comparative study of protein adsorption on titanium oxide surfaces using in situ ellipsometry, optical waveguide lightmode spectroscopy, and quartz crystal microbalance/dissipation. **Colloids Surf. B**, v. 24, n. 2, p. 155-170, mar. 2002.
- [36] FANG, M. et al. Magnetic bio/nanoreactor with multilayer shells of glucose oxidase and inorganic nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 6338-6344, aug. 2002.
- [37] PARK, J. J. et al. Langmuir adsorption study of the interaction of CdSe/ZnS quantum dots with model substrates: influence of substrate surface chemistry and pH. **Langmuir**, v. 25, n. 1, p. 443-450, jan. 2009.
- [38] VAN DIJKEN, A. et al. The influence of a PEDOT:PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode. **Org. Electron.**, v. 4, n. 2-3, p. 131-141, sep. 2003.
- [39] MOET, D. J. D.; DE BRUYN, P.; BLOM, P. W. M. High work function transparent middle electrode for organic tandem solar cells. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, n. 15, p. 153504, apr. 2010.
- [40] CAO, Y. et al. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. **Synth. Met.**, v. 87, n. 2, p. 171-174, mar. 1997.

-
- [41] ALESHIN, N. A.; WILLIAMS, S. R.; HEEGER, A. J. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). **Synth. Met.**, v. 94, n. 2, p. 173-177, apr. 1998.
- [42] KRASEMANN, L.; TIEKE, B. Selective ion transport across self-assembled alternating multilayers of cationic and anionic polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 287-290, jan. 2000.
- [43] LOURENÇO, J. M. C. et al. Counterions in poly(allylamine hydrochloride) and poly(styrene sulfonate) layer-by-layer films. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8103-8109, sep. 2004.
- [44] LVOV, Y.; YAMADA, S.; KUNITAKE, T. Non-linear optical effects in layer-by-layer alternate films of polycations and an azobenzene-containing polyanion. **Thin Solid Films**, v. 300, n. 1-2, p. 107-112, may 1997.
- [45] BRAGA, G. S. et al. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 28, n. 4, p. 555-562, may 2008.
- [46] FENG, Z.; YAN, F. Preparation and tribological studies of nanocomposite films fabricated using spin-assisted layer-by-layer assembly. **Surf. Coat. Technol.**, v. 202, n. 14, p. 3290-3297, apr. 2008.
- [47] HU, X. et al. Fabrication, characterization and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 41, p. 19385-19389, oct. 2005.
- [48] KIEL, M. et al. Structural characterization of a spin-assisted colloid-polyelectrolyte assembly: stratified multilayer thin films. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18499-18502, dec. 2010.

-
- [49] LVOV, Y. et al. Alternate assembly of ordered multilayers of SiO_2 and other nanoparticles and polyions. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6195-6203, nov. 1997.
- [50] WANG, F. et al. Layer-by-layer assembly of aqueous dispersible, highly conductive poly(aniline-co-o-anisidine)/poly(sodium 4-styrenesulfonate)/MWNTs core-shell nanocomposites. **Langmuir**, v. 24, n. 11, p. 5825-5831, june 2008
- [51] KIM, H.S. et al. Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 419, n. 1-2, p. 173-177, nov. 2002.
- [52] STAVYTSKA-BARBA, M.; KELLEY, A. M. Surface-enhanced Raman study of the interaction of PEDOT:PSS with plasmonically active nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 14, p. 6822-6830, apr. 2010.
- [53] XU, J. et al. A highly soluble poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)/Au nanocomposite for horseradish peroxidase immobilization and biosensing. **Talanta**, v. 82, n. 4, p. 1511-1515, sep. 2010.
- [54] YU, T. et al. Cation migration and magnetic ordering in spinel $CoFe_2O_4$ powder: micro-Raman scattering study. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 14, n. 37, p. L613-L618, sep. 2002.
- [55] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 680 p.
- [56] SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**, 2nd. ed. Santa Barbara: Cambridge University Press, 2010. p. 52-63.
- [57] STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. **Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics**. 1st. ed. Berlin: Springer, 2006. p.221-312.

-
- [58] KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 200, n. 1-3, p. 359-372, oct. 1999.
- [59] NEEL, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. **C. R. Acad. Sci.**, v. 228, n. 8, p. 664-666, 1949.
- [60] BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *J. Appl. Phys.*, v. 34, n. 4, p. 1319-1320, apr. 1963.
- [61] BATTLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 35, n. 6, p. R15-R42, mar. 2002.
- [62] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, feb. 2007.
- [63] JUN, Y.W.; SEO, J.W.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, n. 2, p. 179-189, feb. 2008.
- [64] GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Rev. Bras. Ens. Fis.**, v. 22, n. 3, p. 382-3386, set. 2000.
- [65] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, n. 1, p. 013001, jan. 2009.
- [66] HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. **Z. Physik**, v. 49, n. 9-10, p. 619-636, set. 1928.
- [67] ZIMAN, J. M. **Principles of the theory of solids**. 2nd. ed. Cambridge: University Press, 1979. 452 p.

-
- [68] TUNG, L. D. et al. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles. **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 10, p. 7486-7488, may 2003.
- [69] PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsion. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 163, n. 1-2, p. 243-248, oct. 1996.
- [70] LIMA, E. C. D.; MORAIS, P. C. Técnicas de preparação de nanopartículas magnéticas e fluidos magnéticos. In: DURAN, N. MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. (Org.). **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1, p. 83-99.
- [71] Eisberg, R.; Resnick, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 936 p.
- [72] EBERBECK, D. et al. Aggregation behaviour of magnetic nanoparticle suspensions investigated by magnetorelaxometry. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 18, n. 38, p. S2829-S2846, sep. 2006.
- [73] SHAFI, K. V. P. M. et al. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. 16, p. 5093-5097, aug. 2001.
- [74] ABU-LAIL, N. I. **The effect of biopolymer properites on bacterial adhesion na atomic force microscopy (AFM) sutdy**. Tese de doutorado: Polytechnic Institute Worcester, 2003.
- [75] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE**, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, mar. 1981.
- [76] SHAW, D. J. **Introdução à química dos coloides e de superfícies**. São Paulo: Blucher, 1975. 185 p.

-
- [77] MORAIS, P.C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, n. 1-2, p. 37-40, apr. 2001.
- [78] AQUINO, R. et al. Size controlled of $MnFe_2O_4$ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, n. 1-3, p. 23-25, nov. 2002.
- [79] PEDROZA, R. C. et al. Raman study of nanoparticle-template interaction in a $CoFe_2O_4/SiO_2$ - based nanocomposite prepared by sol gel method. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 289, p. 139-141, mar. 2005.
- [80] ANDRADE, S. S. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene divinylbenzene copolymer templates. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 289, p. 25-27, mar. 2005.
- [81] GUIMARÃES, A.P. **Principles of nanomagnetism**. 1. ed. Rio de Janeiro: CBPF, 2009. p. 27-62.
- [82] MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synth. Met.**, v.1 25, n. 1, p. 11-22, nov. 2001.
- [83] HADZIIIONOU, G.; VAN HUTTEN, P. F. **Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics, and Engineering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [84] LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Anal. Chim. Acta**, v. 614, n. 1, p. 1-26, apr. 2008.
- [85] ČAJA, T.; KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G. A rechargeable battery employing a reduced polyacetylene anode and a titanium disulfide cathode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 131, n. 12, p. 2744-2750, dec. 1984.

-
- [86] MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Sensing Applications of Conjugated Polymers. In: GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. (Org.). **Encyclopedia of Sensors**. 1. ed. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, v. 10, p. 01-36, 2006.
- [87] GUSTAFSSON, G. et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v. 357, n. 6378, p. 477-479, june 1992.
- [88] JOO, J.; EPSTEIN, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 65, n. 18, p. 2278-2280, oct. 1994.
- [89] FEAST, W.J. et al. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 5017-5047, oct. 1996.
- [90] KUNDU, K.; GIRI, D. Evolution of the electronic structure of cyclic polythiophene upon bipolaron doping. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 24, p. 11075-11080, dec. 1996.
- [91] HONG, S. Y.; MARYNICK, D. S. Understanding the conformational stability and electronic structures of modified polymers based on polythiophene. **Macromolecules**, v. 25, n. 18, p. 4652-4657, aug. 1992.
- [92] GUIMARD, N. K.; COMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Prog. Polym. Sci.**, v. 32, n. 8-9, p. 876-921, aug-sep. 2007.
- [93] ALESHIN, A. et al. Metallic conductivity at low temperatures in poly(3,4-ethyleneoxythiophene) doped with PF_6 . **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 7, p. 3659-3663, aug. 1997.
- [94] SINGH, K. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) $\gamma - Fe_2O_3$ polymer composite-superparamagnetic behavior and variable range hopping 1D conduc-

-
- tion mechanism-synthesis and characterization. **Polym. Adv. Technol.**, v. 19, n. 3, p. 229-236, mar. 2008.
- [95] SUN, D. C.; SUN, D. S. The synthesis and characterization of electrical and magnetic nanocomposite: *PEDOT/PSS - Fe₃O₄*. **Mater. Chem. Phys.**, v. 118, n. 2-3, p. 288-292, dec. 2009.
- [96] JONAS, F.; KRAFT, W. **Polythiophene dispersions, their production and their use**. US n.5300575, 1994.
- [97] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison Wesley: Reading, 1978.
- [98] MANHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais**. Uma introdução. E-Papers: Rio de Janeiro, 2002.
- [99] NEVEU, S. et al. Size-selective chemical synthesis of tartrate stabilized cobalt ferrite ionic magnetic fluid. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 225, n. 2, p. 293-298, sep. 2002.
- [100] POPPLEWELL, J.; SAKHNINI, L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 149, n. 1-3, p. 72-78, aug. 1995.
- [101] HONG, S. R. et al. Development of QCM biosensor to detect a marine derived pathogenic bacteria *Edwardsiella tarda* using a novel immobilisation method. **Biosens. Bioelectron.**, v. 24, n. 6, p. 1635-1640, feb. 2009.
- [102] COOPER, M. A.; SINGLETON, V. T. A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions. **J. Mol. Recognit.**, v. 20, n. 3, p. 154-184, may/june 2007.

-
- [103] ARNAU, A.; JIMÉNEZ, Y.; SOGORB, T. Thickness-shear mode quartz crystal resonators in viscoelastic fluid media. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 8, p. 4498-4506, oct. 2000.
- [104] CARUSO, F. et al. Ultrathin multilayer polyelectrolyte films on gold: construction and thickness determination. **Langmuir**, v. 13, n. 13, p. 3422-3426, june 1997.
- [105] SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wagung dunner schichten und zur mikrowagung. **Z. Phys.**, n. 155, n. 2, p. 206-222, 1959.
- [106] O'SULLIVAN, C. K.; GUILBAULT, G. G. Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications. **Biosens. Bioelectron.**, v. 14, n. 8-9, p. 663-670, dec. 1999.
- [107] WARD, M. D.; BUTTRY, D. A. In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers. **Science**, v. 249, n. 4972, p. 1000-1007, aug. 1990
- [108] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. H. Atomic Force Microscope. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, n. 9, p. 930-933, mar. 1986.
- [109] PEREIRA-DA-SILVA, M. A. **Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica.** São Carlos: USP, 2001. 189 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [110] IKAI, A. A review on atomic force microscopy applied to nano-mechanics of the cell. In: ENDO, I.; NAGAMUNE, T. (Org.). **Nano/micro biotechnology.** Londres:Ed. Springer, 2010, v. 119, p. 47-61

-
- [111] PATERNO, L. G. et al. Self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) complexed with sulfonated lignin. **Colloids Surf., B**, v. 23, n. 4, p. 257-262, feb. 2002.
- [112] KHOSHTARIYA, D. E. et al. A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of alumina-supported molybdenum oxide. **J. Phys. Chem.**, v. 95, n. 22, p. 8797-8804, oct. 1991.
- [113] MADARIAGA, J. M. Raman spectroscopy in art and archaeology. **J. Raman Spectrosc.**, v. 41, n. 11, p. 1389-1393, nov. 2010
- [114] MORAIS, P. C. et al. Raman study of ionic water-based copper and zinc ferrite magnetic fluids. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 201, n. 1-3, p. 105-109, july 1999.
- [115] DA SILVA, S. W. et al. Stability of citrate-coted magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation. **IEEE Trans. Magn.**, v. 39, n. 5, p. 2645-2647, sep. 2003.
- [116] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite ($FeFe_2O_4$): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Solid State Chem.**, v. 174, n. 2, p. 424-430, sep. 2003
- [117] JUBB, A. M.; ALLEN, H. C.; Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemita, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804-2812, oct. 2010.
- [118] AYYAPPAN, S. et al. Influence of Co^{2+} ion concentration on the size, magnetic properties, and purity of $CoFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 14, p. 6334-6341, apr. 2010.
- [119] RAMAN, C. V. A change of wave-length in light scattergin. **Nature**, v. 121, n. 3051, p. 619-620, apr. 1928.

-
- [120] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1995. p. 23-48.
- [121] KRUPICKA, S. NOVÁK, P. Oxide Spinel. In: WOHLFARTH, E.P. (Org.). **Ferromagnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances**. 3rd. ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982.
- [122] TOBIAS, R. S. Raman spectroscopy in inorganic chemistry. I. Theory. **J. Chem. Educ.**, v. 44, n. 1, p. 2-8, jan. 1967.
- [123] GASPAROV, L. V. et al. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 12, p. 7939-7944, sep. 2000.
- [124] WALDRON, R. D.; Infrared spectra of ferrites. **Phys. Rev.**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, sep. 1955.
- [125] VERBLE, J. L. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Phys. Rev. B**, v. 9, n. 12, p. 5236-5248, june 1974.
- [126] WANG, Z.Q. et al. High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel $CoFe_2O_4$. **Phys. Rev. B**, v. 68, n. 9, p. 094101, sep. 2003.
- [127] NAKAGOMI, F. et al. The influence of cobalt population on the structural properties of $Co_xFe_{3-x}O_4$. **J. Appl. Phys.**, v. 101, n. 9, p. 09M514, may 2007.
- [128] SOLER, M.A.G. et al. Structural stability study of cobalt ferrite-base nanoparticle using micro Raman spectroscopy. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 272-276, p. 2357-2358, may 2004.

-
- [129] ZHANG, Y. et al. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 322, n. 21, p. 3470-3475, nov. 2010.
- [130] VIART, N. et al. Pulsed laser deposition of cobalt ferrite in a reactive $O_2 : N_2$ atmosphere: effect of the deposition pressure and temperature. **Thin Solid Films**, v. 471, n. 1-2, p. 40-47, jan. 2005.
- [131] QU, Y. et al. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated $CoFe_2O_4$ nanoparticles. **Mater. Lett.**, v. 60, n. 29-30, p. 3548-3552, dec. 2006.
- [132] JACINTHO, G. V. M. et al. Structural investigation of MFe_2O_4 (M=Fe, Co) magnetic fluids. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 18, p. 7684-7691, may 2009.
- [133] CLARKE, J.; HATRIDGE, M.; MOSSLE, M. SQUID-detected magnetic resonance imaging in microtesla fields. **Annu. Rev. Biomed. Eng.**, v. 9, p. 389-413, aug. 2007.
- [134] ASZTALOS, S. J. et al. SQUID-base microwave cavity search for dark-matter axions. **Phys. Rev. Lett.**, v. 104, n. 4, p. 041301, jan. 2010.
- [135] QIU, L. Q. et al. Nuclear magnetic resonance in the earth's magnetic field using a nitrogen-cooled superconducting quantum interference device. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, n. 7, p. 072505, aug. 2007.
- [136] ARAÚJO, A. E. P. Tese de doutorado. **Propriedades magnéticas de manganitas, fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidirecional.** UFPE, mar. 2002.

-
- [137] GUTES, A. et al. Automatic sequential injection analysis electronic tongue with integrated reference electrode for the determination of ascorbic acid, uric acid and paracetamol. **Microchim. Acta**, v. 157, n. 1-2, p. 1-6, jan. 2007.
- [138] WIZIACK, N. K. L. et al. A sensor array based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines. **Sens. Actuators, B**, v. 140, n. 2, p. 508-513, july 2009.
- [139] SANTOS, J. P. et al. Threshold detection of aromatic compounds in wine with na electronic nose and a human sensory panel. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1899-1906, mar. 2010.
- [140] SAKAI, H.; IIYAMA, S.; TOKO, K. Evaluation of water quality and pollution using multichannel sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 66, n. 1-3, p. 251-255, july 2000.
- [141] RIUL, A. et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosens. Bioelectron.**, v. 18, n. 11, p. 1365-1369, oct. 2003.
- [142] RIUL, A. et al. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synth. Met.**, v. 132, n. 2, p. 109-116, jan. 2003.
- [143] SHEPPARD, N. F.; TUCKER, R. C.; WU, C. Electrical-conductivity measurements using microfabricated interdigitated electrodes. **Anal. Chem.**, v. 65, n. 9, p. 1199-1202, may 1993.
- [144] RIUL JR., A. et al. Artificial taste sensor: efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 239-245, jan. 2002.

-
- [145] TAYLOR, D. M.; MACDONALD, A. G. AC admittance of the metal-insulator-electrolyte interface. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 20, n. 10, p. 1277-1283, oct. 1987.
- [146] RIUL JR., A. et al. Recent advances in electronic tongues. **Analyst**, v. 135, n. 10, p. 2453-2744, oct. 2010.
- [147] JOLLIFFE, I. T. **Principal component Analysis**. 2nd. ed., New York: Springer-Verlag, 2002. 487 p.
- [148] SOLER, M. A. G. et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. **Langmuir**, v. 23, n. 19, p. 9611-9617, sep. 2007.
- [149] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, sep. 2004.
- [150] International Center for Diffraction Data, PDF Card 22-1086, 2000.
- [151] BONINI, M.; WIEDENMANN, A.; BAGLIONI, P. Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles. **Phys. A**, v. 339, n. 1-2, p. 86-91, aug. 2004.
- [152] HOOGEVEEN, N. G. et al. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 12, n. 15, p. 3675-3681, june 1996.
- [153] RAMSDEN, J. J.; LVOV, Y. M.; DECHER, G. Determination of optical-constants of molecular films assembled via alternate polyion adsorption. **Thin Solid Films**, v. 254, n. 12, p. 246-251, jan. 1995.
- [154] FREEMAN, R. G. et al. Self-assembled metal colloid monolayers - an approach to SERS substrates. **Science**, v. 267, n. 5204, p. 1629-1632, mar. 1995.

-
- [155] MATTOSO, L. H. C. et al. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 33, n. 8, p.1227-1234, june 1995.
- [156] KUDASHEVA, D. S. et al. Structure of carbohydrate-bound polynuclear iron oxyhydroxide nanoparticles in parenteral formulations. **J. Inorg. Biochem.**, v. 98, n. 11, p. 1757-1769, nov. 2004.
- [157] ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-Química**, v. 2. 8. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [158] KARPOVICH, D. S.; BLANCHARD, G. J. Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface. **Langmuir**, v. 10, n. 4, p. 3315-3322, apr. 1994.
- [159] KOLASINSKI, K.W. **Surface Science: foundations of catalysis and nanoscience**. London: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [160] RAPOSO, M.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. Adsorption isotherms of poly(o-methoxyaniline). **Thin Solid Films**, v.3 27-329, p. 739-742, aug. 1998.
- [161] MARLETTA, A. et al. Modeling adsorption processes of poly-p-phenylenevinylene precursor and sodium acid dodecylbenzenesulfonate onto layer-by-layer films using a Langmuir-type metastable equilibrium model. **Langmuir**, v. 25, n. 4, p. 2166-2171, feb. 2009.
- [162] PAN, G.; LISS, P. S. Metastable-equilibrium adsorption theory: I. Theoretical. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 201, n. 1, p. 71-76, may 1998.

-
- [163] BUZMAKOV, V. M.; PSHENICHNIKOV, A. F. On the structure of microaggregates in magnetite colloids. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 182, n. 1, p. 63-70, sep. 1996.
- [164] IVANOV, A. O.; KANTOROVICH, S. S. Structure of chain aggregates in ferrocolloids. **Colloid J.**, v. 65, n. 2, p. 166-176, mar/apr. 2003.
- [165] BAKUZIS, A.F. et al. Zero-field birefringence in magnetic fluids: temperature, particle size, and concentration dependence. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 5, p. 2497-2503, mar. 2000.
- [166] MORAIS, P. C. et al. Study of particle-particle interaction in magnetic fluids using magnetic resonance. **IEEE Trans. Magn.**, v. 38, n. 5, p. 3225-3227, sep. 2002.
- [167] MAMEDOV, A. et al. Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by the layer-by-layer assembly. **Langmuir**, v. 16, n. 8, p. 3941-3949, apr. 2000.
- [168] SUKHOV, V. M. et al. Metal nanoparticles on polymer surfaces: 3. Adsorption kinetics of gold hydrosol particles on polystyrene and poly(2-vinylpyridine). **Colloid J.**, v. 66, n. 4, p. 482-488, july 2004.
- [169] PATROCINIO, A. O.; PATERNO, L. G.; IHA MURAKAMI, N. Y. Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO_2 films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 41, p. 17954-17959, oct. 2010.
- [170] THIES, J. C. et al. **Method of preparing nano-structured surface coatings and coated articles**. US n. 7704608, 2007.

-
- [171] WANG, W. H.; REN, X. Flux growth of high-quality CoFe_2O_4 single crystals and their characterization. **J. Cryst. Growth.**, v. 289, n. 2, p. 605-608, apr. 2006.
- [172] CHERNYSHOVA, I. V. et al. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 14, p. 1736-1750, apr. 2007.
- [173] ZHANG, H. et al. Water-driven structure transformation in nanoparticle at room temperature. **Nature**, v. 424, n. 6952, p. 1025-1028, aug. 2003.
- [174] CHEN, L. X.; LIU, T.; MARION, C.; THURNAUER, R. C.; TIJANA, R. Fe_2O_3 nanoparticle structures investigated by X-ray Absorption near-edge structure, surface modifications, and model calculations. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, n. 34, p. 8539-8546, aug. 2002.
- [175] MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [176] SANTOS, M. C. et al. Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 107-111, 2010.
- [177] VLASOV, Y. G. et al. Chemical sensors and their systems. **J. Anal. Chem.**, v. 65, n. 9, p. 880-898, sep. 2010.
- [178] CIOSEK, P.; WRÓBLEWSKI, W. Performance of selective and partially selective sensors in the recognition of beverages. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 738-746, feb. 2007

- [179] GUTIÉRREZ, M.; ALEGRET, S.; DEL VALLE, M. Bioelectronic tongue for the simultaneous determination of urea, creatinine and alkaline ions in clinical samples. **Biosens. Bioelectr.**, v. 23, n. 6, p. 795-802, jan. 2008.
- [180] GUTIÉRREZ, M. et al. Hybrid electronic tongue based on optical and electrochemical microsensors for quality control of wine. **Analyst**, v. 135, n. 7, p. 1718-1725, july 2010.
- [181] AOKI, P. H .B. et al. Coupling surface-enhanced resonance Raman scattering and electronic tongue as characterization tools to investigate biological membrane mimetic systems. **Anal. Chem.**, v. 82, n. 9, p. 3537-3546, may 2010.

Anexo A

Apêndice

A.1 Artigo publicado dentro do contexto desta tese



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Morphology of cobalt ferrite nanoparticle–polyelectrolyte multilayered nanocomposites

G.B. Alcantara^a, L.G. Paterno^a, F.J. Fonseca^b, P.C. Morais^a, M.A.G. Soler^{a,*}^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF 70910-900, Brazil^b Universidade de São Paulo, EPUSP, Depto de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, São Paulo-SP 05508-900, Brazil

ARTICLE INFO

Available online 19 November 2010

Keywords:

Magnetic nanocomposite film
CoFe₂O₄ nanoparticle
PEDOT:PSS
Layer-by-layer assembly
Morphology

ABSTRACT

Novel magnetic nanocomposite films with controlled morphology were produced via the electrostatic layer-by-layer assembly of cationic CoFe₂O₄ nanoparticles and anionic poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) complex. The electrostatic interaction between nanoparticle and the polyelectrolyte complex ensured a stepwise growth of the nanocomposite film with virtually identical amounts of materials being adsorbed at each deposition cycle as observed by UV–vis spectroscopy. AFM images acquired under the tapping mode revealed a globular morphology with dense and continuous layers of nanoparticles with voids being filled with polymeric material.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Magnetic nanocomposite films have drawn considerable attention due to potential applications in magnetic and spintronic devices, recording media, sensors, and electromagnetic interference (EMI) shielding [1–8]. Although the preparation of thin-films with magnetic materials has been challenging, owing to inherent difficulties in assembling building-blocks on flat surfaces, bottom-up approaches have provided novel ways to produce structures with controlled morphology and pre-defined properties and thus opened-up new perspectives in this field. For example, superparamagnetic iron oxide (SPIO) particles have been employed as main components in magnetic nanocomposite films. When prepared as stable colloidal dispersions [9] they can be incorporated within both organic or inorganic templates, including polymers, silica, and porous materials [10–13]. The resulting nanocomposites exhibit most the magnetic properties of the iron oxide system.

Conjugated polymers are particularly attractive to build matrixes for dispersion of nanosized SPIO particles as they can provide appreciable electrical conductivity to the final nanocomposite. Different practical applications can be addressed by hybrid materials exhibiting magnetic and electrical conductivity. For instance, in electromagnetic shielding, more shielding efficient nanomaterials can be prepared when the high dielectric constant and electrical conductivity level of conducting polymers are associated with the magnetic loss from the magnetic nanoparticle. In another example, smart materials triggered by an external

magnetic stimulus have been envisaged and tested with both electrical and magnetic components working cooperatively.

Different approaches have been employed to produce such nanocomposites in the thin film form. In particular, the layer-by-layer (LbL) technique [14,15] has proven to be quite effective in producing with great control of thickness and internal structure at molecular-level nanocomposite films of SPIO particles and polyaniline (PANI), that at room temperature display electrical conductivity (0.01 S cm⁻¹) and superparamagnetism [16]. The LbL approach is based on the electrostatic attraction that takes place on the sequential adsorption of charged conjugated polymers and surface-charged nanoparticles onto solid substrates. The polyelectrolyte plays the role of a rigid matrix for the nanoparticle fixation and also hinders agglomeration, which is usually deleterious to magnetic characteristics.

Besides PANI, other conjugated polymers may be used for the nanocomposite preparation. Among those, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is very attractive since it is highly conducting, stable, and transparent to visible light. Applications such as antistatic coating, organic light emitting diodes and polymeric solar cells have been suggested to exploit its properties [17–19]. Attempts to prepare composites of iron oxide and PEDOT have been most performed by synthesizing the conjugated polymer in the presence of magnetic particles [20,21]. However, these routes have invariably attained powdery materials and, thus, a further processing step is required for the preparation of films.

Herein we report on the preparation and AFM morphological characterization of novel magnetic nanocomposite films of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid)—PEDOT:PSS assembled via the LbL technique. Nanocomposite thin films with a varying number of layers were assembled by alternate immersion of glass slides into

* Corresponding author. Tel.: +55 61 33072900; fax: +55 61 33072363.
E-mail address: soler@unb.br (M.A.G. Soler).

CoFe₂O₄ nanoparticles fluid (cations) and PEDOT:PSS (polyanions). Whereas pure PEDOT is insoluble in most common solvents and infusible, PEDOT:PSS complex is readily dispersed in water and remains negatively charged in a wide pH range so that processing in thin film form becomes quite simple via the LbL approach. As a SPIO-based material, CoFe₂O₄ displays unusual and/or enhanced properties [22,23], including high magnetocrystalline anisotropy, high coercivity, moderate saturation magnetization, and high stability at higher temperatures [24–27].

2. Experimental section

The PEDOT:PSS complex dispersion (Clevios™ AIP 4083) was purchased from H.C. Starck and used without additional purification. For film depositions the dispersion was diluted in HCl solution, pH 2, in a 1:4 v/v proportion. Optical glass slides (BK7, 10 × 25 × 1 mm³) used as substrates were sequentially cleaned in piranha and RCA solutions prior to film depositions, as described previously

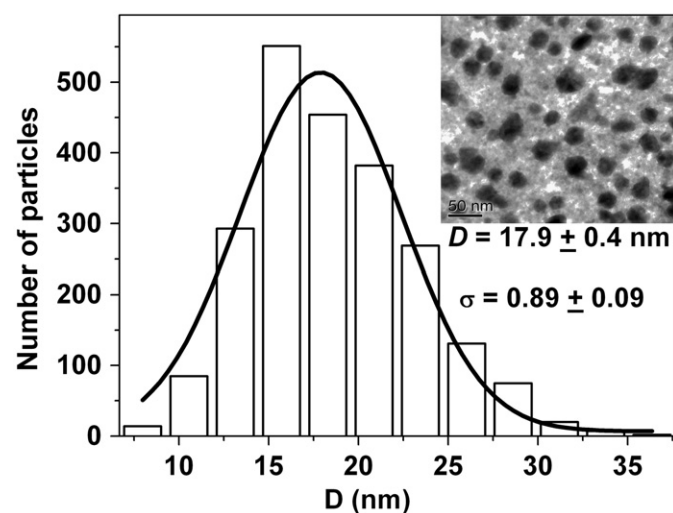


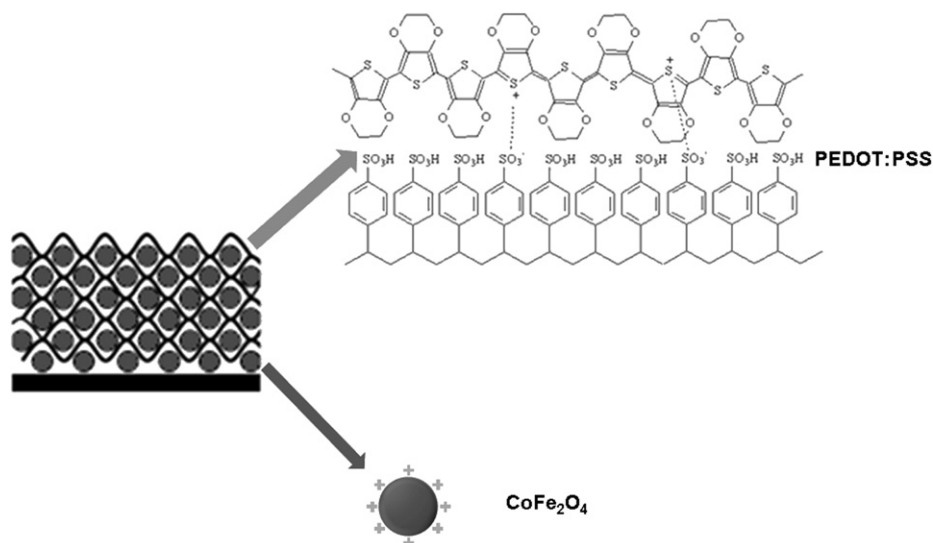
Fig. 1. Particle size histogram (vertical bars) of the CoFe₂O₄ sample. The solid line represents the best curve fitting using the log-normal distribution function. The inset shows a typical TEM micrograph of the sample.

[16]. After cleaning, substrates became negatively charged. All water used for nanoparticles synthesis, preparation of solutions, dispersions, and substrate cleaning was provided by a Milli-Q system (water resistivity: 18 MΩ cm⁻¹).

CoFe₂O₄ nanoparticles were synthesized by co-precipitation of Co(II) and Fe(III) ions in aqueous alkaline medium according to the method reported previously [27]. In short, a stable magnetic fluid (MF) sample of positively charged nanoparticles was prepared by dispersing the as-synthesized nanoparticles into perchloric acid solution 0.25 mol L⁻¹. The acidic medium ensures protonation of surface sites on nanoparticles. For film depositions, CoFe₂O₄ aqueous dispersions were prepared directly from dilution of the stock MF sample.

The morphology and size distribution of CoFe₂O₄ nanoparticles were accessed by transmission electron microscopy employing a JEOL 1011 microscope at 100 keV. Fig. 1 presents the particle size histogram (vertical bars) of the sample and a typical TEM image (inset). The parameters describing the nanoparticle size distribution profile were calculated by the standard approach [28]. The solid line represents the best curve-fitting using the log-normal distribution function. Values of the average particle diameter (D_{TEM}) and standard diameter deviation (σ) calculated from the curve fitting were 17.9 ± 0.4 nm and 0.89 ± 0.09 , respectively. X-ray diffraction patterns of the powder sample (not shown) referred to cobalt-ferrite material. The chemical composition of cobalt-ferrite nanoparticles, expressed as the [Fe]/[Co] ratio, was determined by atomic absorption spectrometry using a Perkin-Elmer 5000 spectrometer. The ratio [Fe]/[Co] we found was 2.1.

Nanocomposite depositions were carried out via the LbL technique by sequential immersion of negatively charged substrates into the cationic CoFe₂O₄ dispersion and the anionic PEDOT:PSS diluted dispersion. The substrate was first immersed for 3 min in the nanoparticles dispersion, then rinsed in a magnetic stirred HCl solution (pH 2) for 20 s and dried with nitrogen flow. The substrate with an adsorbed layer of nanoparticles was then immersed for 3 min in the PEDOT:PSS dispersion, rinsed and dried as in the nanoparticle layer deposition. Multilayered nanocomposite films of (CoFe₂O₄/PEDOT:PSS)_n with *n* increasing from 1 to 10 bilayers were produced by repeating the cycles described above. All depositions were carried out at room temperature (~25 °C). An illustrative view of the nanocomposite internal structure is depicted in Scheme 1.



Scheme 1. Internal structure of the multilayered film (CoFe₂O₄/PEDOT:PSS).

The adsorption of nanoparticles/polymer was monitored by UV–vis spectroscopy employing a Shimadzu spectrophotometer (model UVPC 1600). The nanocomposites morphology was investigated by AFM under the tapping-mode using a Digital Nanoscope II (silicon nitride tips, V-shaped; cantilever spring constant: 0.09 N m^{-1}). The film surface root-mean-square roughness (R_{rms}) was calculated using the software provided by the instrument.

3. Results and discussion

UV–vis spectra of CoFe_2O_4 nanoparticles diluted MF and PEDOT:PSS dispersion used for nanocomposites depositions are presented in Fig. 2a. The spectrum of the diluted MF is structureless and exhibits only a shoulder at 480 nm typical of cobalt ferrite [29]. The spectrum of the PEDOT:PSS complex exhibits a broad and very weak absorption in the visible-range and a shoulder in the UV range due to aromatic units in PSS. Polaron and bipolaron structures in PEDOT which are responsible for its electrical conduction are seen in much lower energies, in the near-IR wavelength [30]. UV–vis spectra of nanocomposite films with different number of CoFe_2O_4 /PEDOT:PSS bilayers are presented in Fig. 2b. The number of adsorbed bilayers increases vertically. The spectra resemble the

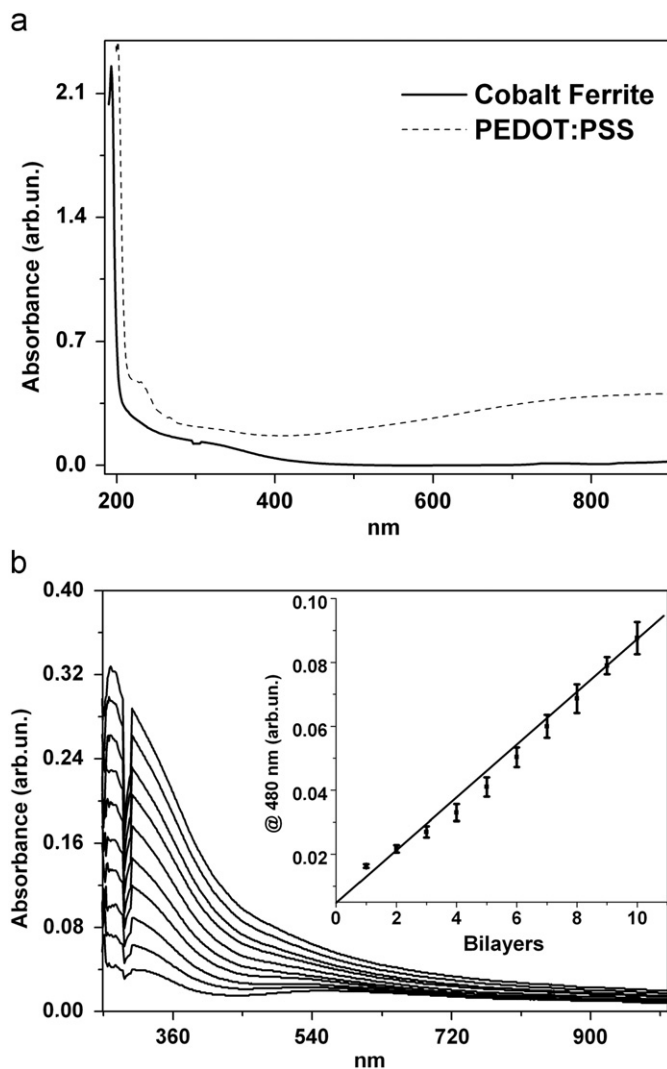


Fig. 2. (a) UV–vis spectra of CoFe_2O_4 magnetic fluid and PEDOT:PSS dispersion, as indicated; (b) build-up of the CoFe_2O_4 /PEDOT:PSS nanocomposite film.

spectrum of cobalt-ferrite nanoparticles in the MF sample. The nanocomposite absorbance measured by the shoulder at 480 nm increases practically linearly as the number of bilayers is increased, from 1 to 10, as shown in the inset of Fig. 2b. This feature evidences a stepwise growth of the film in which the amount of CoFe_2O_4 being adsorbed per each bilayer is always the same. Similar results are observed with other nanoparticle/polyelectrolyte systems when adsorption is driven by electrostatic attraction [31].

The surface morphology of CoFe_2O_4 /PEDOT:PSS nanocomposite films was inspected by tapping-mode AFM. In the tapping-mode AFM, the sample is scanned by an oscillating probe whose oscillation amplitude is sensitive to both topography and mechanical properties of the sample surface. The amplitude of the force felt by the oscillating probe when it interacts with the sample is basically a sum of spring, damping and driving forces. A phase angle is associated with the probe oscillation. An eventual shift on the phase angle results from differences on probe-sample interactions in which viscoelasticity plays an important role. Thus, a phase image can be produced by mapping the phase angle shifts across the sample and that image will bring information about mechanical properties besides the topography features. Soft and stiff regions will appear at different image contrast and important information about sample structure can be assessed. Moreover, tapping AFM is less damaging to soft materials, allows for a better understanding of the surface roughness and provides fine details such as grain boundaries [32].

In order to observe individual nanoparticles, glass slides were immersed for 10 and 180 s in more diluted MF (1:10) and their respective AFM images are shown in Figs. 3 and 4. This procedure was carried out, since longer times and repeated immersions have led to compact layers of nanoparticles, as it is shown later. As it can be seen, for a shorter immersion time (10 s, Fig. 3) the substrate is not entirely covered by nanoparticles nuclei, but with a few individual nanoparticles and some of them agglomerate. Spherical structures in AFM phase image (Fig. 3B) coincide with the features of the topography image (Fig. 3A). As the immersion time increases (180 s, Fig. 4), the surface is completely covered by nanoparticles nuclei with an increase of the number of adsorbed nanoparticles. A larger number of agglomerates is also observed. Since individual nanoparticles can be observed at short immersion times, it can be inferred that agglomerates are formed at the substrate surface, probably due to a nucleation process, rather than in the fluid. Despite of the electrostatic imposed by their positive surface charges dipolar interactions overcome repulsion among nanoparticles. Structures in phase images (Fig. 4B) for these samples coincide with the features presented at their respective topography images (Fig. 4A).

Topography and phase AFM images of nanocomposite films with two CoFe_2O_4 /PEDOT:PSS bilayers are shown in Fig. 5. As it can be seen, there is no significant difference on the nanocomposites topography when the topmost layer is formed either of cobalt-ferrite nanoparticle or PEDOT:PSS (Fig. 5A and C). When the probe scans the film surface it follows in the same way the contours of nanoparticles regardless they are coated or not by polymeric chains. The globular morphology of nanoparticles predominates in both cases and, in fact, the root mean square surface roughness is practically identical on each sample (3.3 nm with the nanoparticle topmost layer; 3.7 nm with the polymer layer). On the other hand, phase images (Fig. 5B and D) show distinct features for samples when the topmost layer is made of nanoparticle or polymer. When the topmost layer is formed by CoFe_2O_4 nanoparticles the phase image resembles its respective topography image and shows, with much better contrast, the contour of spherical particles and voids between them. When the topmost layer is PEDOT:PSS the phase image features a smoother surface than the respective topography image. The surface of nanoparticles is coated and the voids around

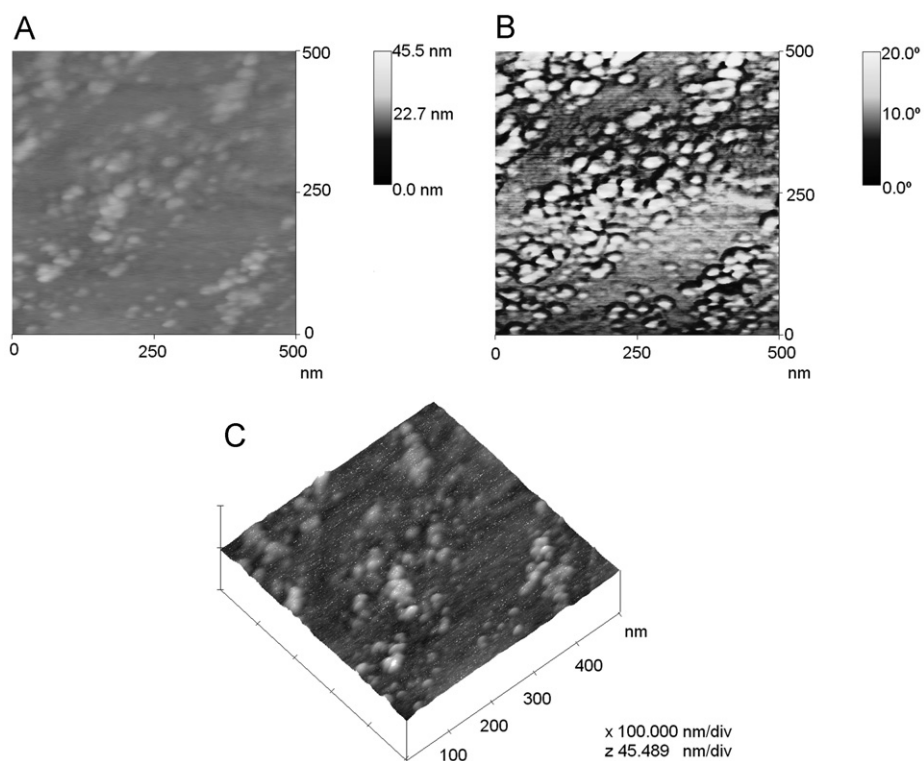


Fig. 3. Topography (A) and phase (B) AFM images of CoFe_2O_4 nanoparticles adsorbed onto a glass slide after a single immersion into a very diluted CoFe_2O_4 nanoparticle based magnetic fluid, for 10 s. In (C) it is shown the 3D topography AFM images of CoFe_2O_4 .

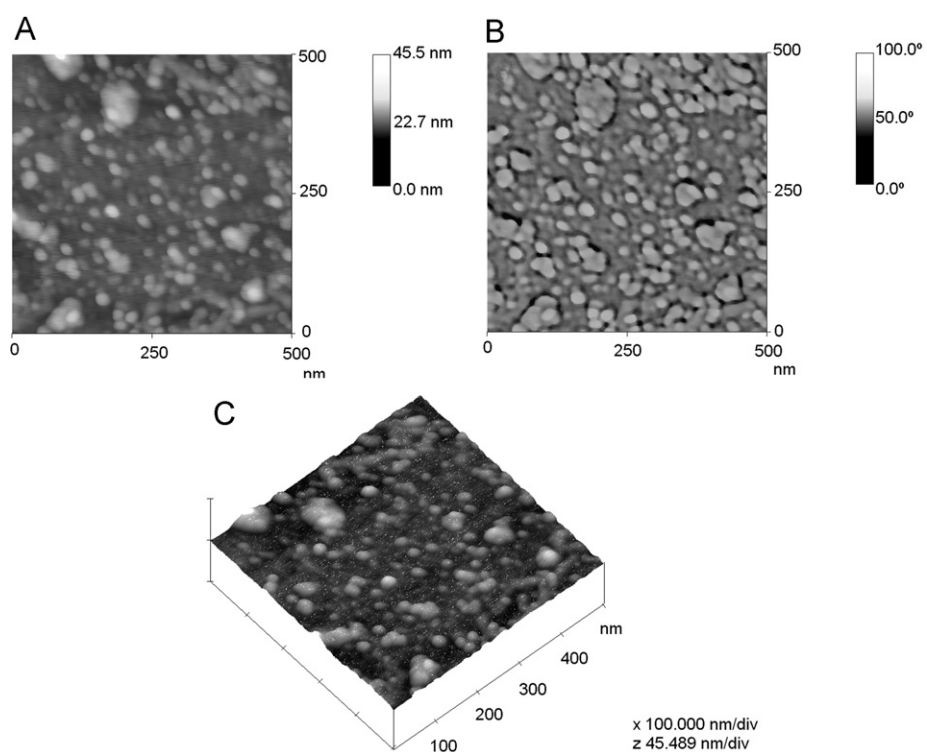


Fig. 4. Topography (A) and phase (B) AFM images of CoFe_2O_4 nanoparticles adsorbed onto a glass slide after a single immersion into a very diluted CoFe_2O_4 nanoparticle based magnetic fluid, for 180 s. In (C) it is shown the 3D topography AFM images of CoFe_2O_4 .

them are filled by polymeric material. The coating is so uniform that the interaction between the AFM probe and the polymer layer surpasses other interactions and no image contrast is perceived. The contrast is only detected at every odd (or even) layer because

both nanoparticle and polymer are spread on the entire surface, with no detectable phase segregation in a single layer. Due to these results, we propose a scheme of the internal structure of the multilayered film ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PEDOT:PSS}$), see the Scheme 1. Usually

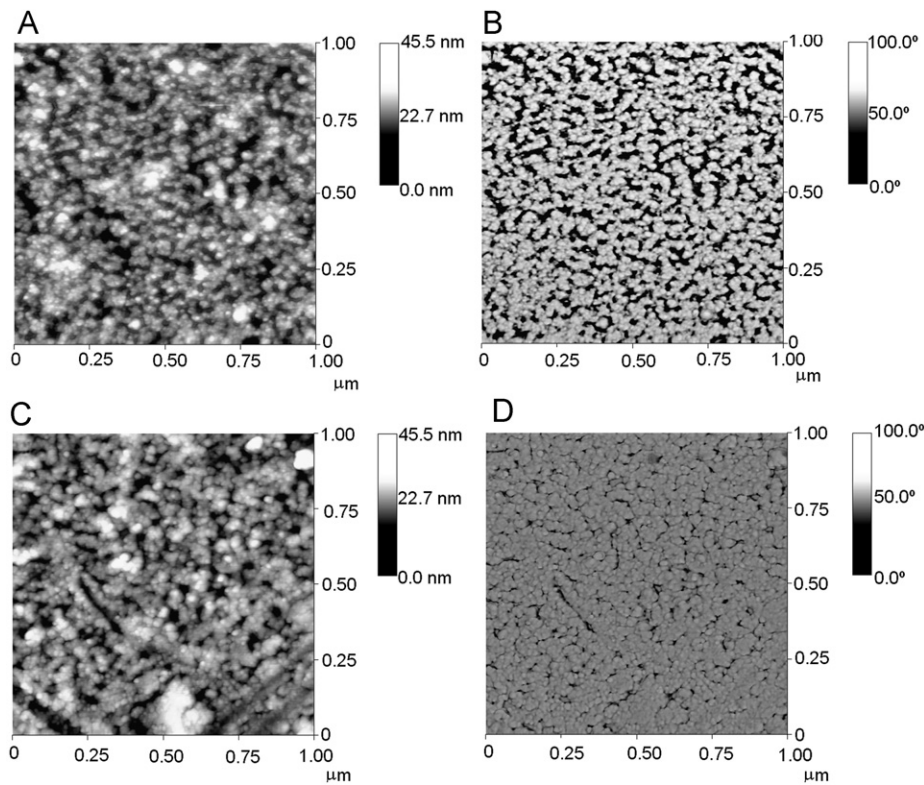


Fig. 5. Topography (A, C) and phase (B, D) AFM images of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PEDOT:PSS})_2$ nanocomposite film varying the composition of the topmost layer: (A, B) CoFe_2O_4 nanoparticle layer and (C, D) PEDOT:PSS layer.

the LbL-based films are absent of interlayer boundaries because polyelectrolyte chains tend to interpenetrate along the film stacking axis decreasing the interparticle distance. The polymer chains fill the voids left between CoFe_2O_4 nanoparticles.

4. Conclusions

Novel nanocomposite films of CoFe_2O_4 nanoparticle and PEDOT:PSS were produced via the electrostatic layer-by-layer technique (LbL). Under this approach, mono and multilayered nanocomposites could be produced by dipping the solid substrate alternately into individual dispersions of cationic CoFe_2O_4 nanoparticles and anionic PEDOT:PSS complex. Nanoparticles were readily adsorbed onto the substrates surface since from the very beginning of the deposition. The electrostatic interaction between nanoparticle and polyelectrolyte ensured a stepwise growth of the nanocomposite film with virtually identical amounts of materials being adsorbed at each deposition cycle. AFM topography images revealed that nanoparticles covered the entire substrate surface forming a continuous and dense layer. Moreover, surface roughness was identical for nanocomposite films with either nanoparticle or polyelectrolyte topmost layer. However, phase images revealed a significant contrast for layers composed by nanoparticle or polyelectrolyte. The contrast was attributed to the distinct mechanical properties of each nanocomposite component. When the topmost layer was composed by CoFe_2O_4 the image showed the contour of spherical nanoparticles, while a much smoother surface was seen when the topmost PEDOT:PSS layer was probed. The polymer chains were coating not only the nanoparticles but also filling the voids between them.

Acknowledgments

The financial support from the Brazilian agencies MCT/CNPq, FINEP, CAPES, FUNAPE, and FINATEC are gratefully acknowledged. The authors also thank Prof. Emília C.D. Lima for the preparation of the samples, Prof. Sonia Nair Bao for TEM measurements and Dr. Marcelo A.P. da Silva for AFM measurements.

References

- [1] I. Sandu, L. Presmanes, P. Alphonse, P. Tailhades, *Thin Solid Films* 495 (2006) 130.
- [2] F. Pirmoradi, L. Cheng, M. Chiao, *J. Micromech. Microeng.* 20 (2010) 015032.
- [3] S.K. Dhawan, K. Singh, A.K. Bakhshi, A. Ohlan, *Synth. Met.* 159 (2009) 2259.
- [4] C.A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 203.
- [5] W.D. Chang, T.S. Chin, *IEEE Trans. Magn.* 32 (1996) 3620.
- [6] Z. Sun, L. Liu, D.Z. Jia, W. Pan, *Sensor Actuator B* 125 (2007) 144.
- [7] P. Seneor, A. Fert, J.L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, A. Vaurès, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 4017.
- [8] B.W. Li, Y. Shen, Z.X. Yue, C.W. Nan, *J. Magn. Magn. Mater.* 313 (2007) 322.
- [9] E. Blums, A. Cebers, M.M. Maiorov, *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [10] Q. Guo, X. Teng, S. Rahman, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 630.
- [11] R.C. Pedroza, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, P.P.C. Sartoratto, D.R. Rezende, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 139.
- [12] D. Grigoriev, D. Gorin, G.B. Sukhorukov, A. Yashchenok, E. Maltseva, H. Möhwald, *Langmuir* 23 (2007) 12396.
- [13] L.G. Paterno, F.J. Fonseca, G.B. Alcantara, M.A.G. Soler, P.C. Morais, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, E.C.D. Lima, F.L. Leite, L.H.C. Mattoso, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1753.
- [14] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* 210 (1992) 831.
- [15] G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232.
- [16] L.G. Paterno, M.A.G. Soler, F.J. Fonseca, J.P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, E.C.D. Lima, M.A. Novak, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5087.
- [17] R. Wycisk, R. Pozniak, A. Pasternak, *J. Electrostatics* 56 (2002) 55.
- [18] A.V. Dijken, A. Perro, E.A. Meulenkaamp, K. Brunner, *Org. Electron.* 4 (2003) 131.
- [19] D.J.D. Moet, P. de Bruyn, P.W.M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 153504.
- [20] D.C. Sun, De S. Sun, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 288.
- [21] K. Singh, A. Ohlan, P. Saini, S.K. Dhawan, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 229.
- [22] R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359.

- [23] X. Batlle, A. Labarta, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R15.
- [24] L.M. Boutiuc, I. Dumitru, O.F. Caltun, M. Feder, V. Vilceanu, Sensor Lett. 7 (2009) 1.
- [25] M.V. Limaye, S.B. Singh, S.K. Date, D. Kothari, V.R. Reddy, A. Gupta, V. Sathe, R.J. Choudhary, S.K. Kulkarni, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 9070.
- [26] S.W. da Silva, T.F.O. Melo, M.A.G. Soler, E.C.D. Lima, M.F. Da Silva, P.C. Morais, IEEE Trans. Magn. 39 (2003) 2645.
- [27] M.A.G. Soler, E.C.D. Lima, S.W. da Silva, T.F.O. Melo, A.C.M. Pimenta, J.P. Sinnecker, R.B. Azevedo, V.K. Garg, A.C. Oliveira, M.A. Novak, P.C. Morais, Langmuir 23 (2007) 9611.
- [28] J. Popplewell, L. Sakhnini, J. Magn. Magn. Mater. 149 (1995) 72.
- [29] M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni, Physica A 339 (2004) 86.
- [30] X. Chen, O. Inganäs, J. Phys. Chem. 100 (1996) 15202.
- [31] L.G. Paterno, M.A.G. Soler, F.J. Fonseca, J.P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, E.C.D. Lima, S.N. Bao, M.A. Novak, P.C. Morais, J. Nanosci. Nanotechnol. 10 (2010) 2679.
- [32] G.K.H. Pang, K.Z. Baba-Kishi, A. Patel, Ultramicroscopy 81 (2000) 35.



Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles

Leonardo G. Paterno^{a,*}, Fernando J. Fonseca^a, Gustavo B. Alcantara^b, Maria A.G. Soler^b, Paulo C. Morais^b, João P. Sinnecker^c, Miguel A. Novak^c, Emília C.D. Lima^d, Fábio L. Leite^e, Luiz Henrique C. Mattoso^e

^a Depto de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, EPUSP, 05508-900 São Paulo-SP, Brazil

^b Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, 21945-970 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^d Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil

^e EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 13560-970 São Carlos-SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 January 2007

Received in revised form 6 August 2008

Accepted 9 September 2008

Available online 24 September 2008

Keywords:

Layer-by-layer films

Superparamagnetic nanoparticles

Maghemite

Nanocomposites

Poly(*o*-ethoxyaniline)

ABSTRACT

In this study, the layer-by-layer technique is used to deposit nanostructured films exhibiting electrical conductivity and magnetic behavior, from poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA), sulfonated polystyrene (PSS) and positively-charged maghemite nanoparticles. In order to incorporate the nanoparticles into the films, maghemite nanoparticles, in the form of magnetic fluid, were added to POEA solutions, and the resulting suspensions were used for film deposition. UV–Vis spectroscopy and atomic force microscopy images reveal that POEA remains doped in the films, even in the presence of the maghemite nanoparticles, and its typical globular morphology is also present. Electrical measurements show that a POEA/PSS film prepared from POEA solution containing 800 μL of the magnetic fluid exhibits a similar conductivity to that of the control film and, additionally, magnetic measurements indicated that nanosized maghemite phase was incorporated within the polymeric film.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Investigations about the structure and properties of nanostructured magnetic films have demonstrated the usefulness of such systems in several technological applications including, magnetic and spin-electronic devices, magnetic recording materials, sensors, electromagnetic interference shielding, and capacitors [1–9]. More recently, some attention has been paid to the development of nanocomposites containing magnetic materials and conducting polymers, exhibiting ferromagnetism and electrical conductivity [10–20]. These types of magnetic-conducting nanocomposites have been prepared in most cases by direct synthesis of the conducting polymer in the presence of the magnetic nanoparticles [10–18]. In special situations, the nanoparticles may also nucleate the formation of nanospheres, nanofibers, or nanotubes of the conducting polymer being synthesized [17,18]. Nanosized iron oxides and polyaniline-PANI have been particularly chosen for the preparation of such nanocomposites. In some cases the resulting structures have exhibited elevated dielectric constant ($\epsilon \sim 5500$) which makes them promising materials for the development of supercapacitors [16].

Direct synthesis of PANI in the presence of magnetic nanoparticles generally leads to nanocomposites difficult to be processed, and unless

special routes are designed they usually exhibit low electrical conductivity, below 0.01 S cm^{-1} [10]. As an alternative, the layer-by-layer technique (LbL) may be used to obtain ultra-thin films from both materials, metal oxide and conducting polymer, separately synthesized at their best compositions and properties [19–21]. The LbL technique is a very easy process which basically involves the alternated adsorption of oppositely charged polyelectrolyte layers, from dilute solutions onto solid substrates, by means of electrostatic interactions [22–24]. In particular, superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION), as magnetite (Fe_3O_4) or maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) can be prepared with a core size around 10 nm and tailored surfaces. Since in most cases the surfaces of the SPIONs exhibit some type of electrical charge (positive or negative) they may be assembled with common polyelectrolytes [19,20], polyimide [19] and polypyrrole [21]. Furthermore, the surface of the nanoparticles may be rendered charged or even biocompatible by sequential adsorption of appropriated polyelectrolytes, as the case made with maghemite nanoparticles containing layers from poly(ethylene imine) and polyethylene glycol copolymers [25]. Thus, the assembly of magnetic nanoparticles and conducting polymers into thin films via the LbL can be performed provided that the surface of the nanoparticles may interact with the conducting polymer chains through electrostatic attraction.

In the present contribution, the LbL technique is used to deposit nanostructured films from conducting poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA) and sulfonated polystyrene (PSS) hosting superparamagnetic

* Corresponding author.

E-mail address: lpaterno@ime.usp.br (L.G. Paterno).

maghemite nanoparticles, in order to obtain nanocomposites exhibiting conducting and magnetic properties. The film deposition scheme is based on the alternate immersion of glass substrates into the polycation and polyanion solutions, prepared with POEA and positively-charged maghemite nanoparticles and PSS respectively. The electronic structure, morphology, electrical, and magnetic properties of the deposited films are investigated by UV–Vis spectroscopy, atomic force microscopy, electrical and magnetic measurements. The feasibility of preparing nanocomposites from POEA, maghemite nanoparticles and PSS using the LbL technique is evaluated and possible applications of the obtained films are discussed.

2. Experimental part

Poly(*o*-ethoxyaniline)-POEA (Mw 15,000 g/mol) used as polycation was chemically synthesized in the protonated form (Cl^- as counterion) according to method described elsewhere [26]. Due to the presence of the ethoxy group in this polymer, the distance between adjacent polymeric chains is enlarged and crystallization is very difficult. This situation, however, favors the permeation of solvent molecules, making the polymer more soluble than parent polyaniline. In fact, POEA in the protonated form is soluble even in water. Sulfonated polystyrene in sodium salt form, PSS (Mw 70,000 g/mol) used as polyanion was purchased from Aldrich Co. and used as received. Magnetic fluid based on maghemite nanoparticles was prepared using the chemical routes described in the literature [27,28]. Firstly, 2.08 g of FeCl_2 (moles) and 5.22 g of FeCl_3 (moles) are dissolved in 380 ml of deionized water and the resulting solution is then added dropwise to 20 ml of 28% NH_4OH solution, under vigorous stirring. A black precipitate is formed, which is composed of magnetite nanoparticles [27]. With the aid of a magnet, the precipitate was separated from the supernatant, which was later removed by decantation. The resulting magnetite nanoparticles were then oxidized to maghemite, by adding 40 ml of a 2.0 mol L^{-1} HNO_3 solution and stirring the mixture for 5 min. [28]. The oxidation was completed by adding 60 ml of 0.35 mol L^{-1} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution to the mixture under stirring and keeping it at its boiling temperature for 1 h [28]. After sedimentation and washing with HNO_3 solution, the reddish yellow sediment, formed by maghemite nanoparticles, was peptized in deionized water. The dispersions obtained were shaken for 12 h and then centrifuged at 5000 rpm for 5 min to separate the stable acidic ionic magnetic fluid from the supernatant.

Glass ($1 \times 10 \times 20$ mm) and silicon (3×3 mm) slides used as substrates for film deposition were cleaned using a piranha solution ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 7:3 v/v) followed by RCA solution ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1, v/v). Additionally, the surface of silicon substrates was rendered positively charged by dipping it in a solution of poly(ethylene imine) (1.0 g L^{-1} , 10 min immersion; Mw 25,000 g/mol; Aldrich Co.).

Polycation and polyanion solutions (0.1 g L^{-1}) were prepared by dissolving each polyion in ultra-pure water under magnetic stirring for a period of 18 h. After stirring, the solutions were filtered (Whatman n. 4) and the pH was adjusted to 3, by adding 0.1 mol L^{-1} HCl solution. This is made because at this pH, POEA chains are protonated and the polymer behaves as a polycation. The PSS solution is prepared at the same pH, otherwise POEA layers would be gradually deprotonated during film deposition. In order to incorporate maghemite nanoparticles into the films, a defined volume of the magnetic fluid was added to the POEA solution and the resulting suspension was used for film deposition. In that case we have prepared POEA:maghemite suspensions containing two different amounts of the magnetic fluid: 200 μL and 800 μL . This strategy was adopted because the maghemite nanoparticles used in this work exhibit a positively-charged surface in the range of pH studied, and due to the electrostatic repulsion they cannot be directly assembled with POEA. The resulting suspension was stable for at least 6 months.

The film deposition scheme was based on the alternate immersion of the substrates into the polycation and polyanion solutions, prepared with POEA, POEA and positively-charged maghemite nanoparticles, and

PSS respectively. The substrate is first immersed into the polycation solution (POEA only or POEA:maghemite) for 3 min and subsequently rinsed in a stirring solution of HCl at the same pH for 1 min, in order to remove non-adsorbed material. Later, the substrate containing a first polycation layer is immersed into the polyanion solution (PSS) for 3 min, rinsed in HCl solution in the same manner used for the polycation layer. The resulting film is comprised by a bilayer of POEA/PSS or POEA:maghemite/PSS. The steps above could be repeated several times and films containing up to 30 bilayers were deposited. In the case of silicon substrates, film deposition started with the adsorption of a PSS layer. Following this scheme, three different types of films were deposited: control (POEA/PSS), film-I (POEA:maghemite₂₀₀/PSS), and film-II (POEA:maghemite₈₀₀/PSS). The subscript in maghemite denotes the volume of MF added.

All films were characterized by UV–Vis spectroscopy, during and after the deposition process, using a spectrophotometer UV–Vis Shimadzu model UV1601PC. Atomic force microscopy images of films deposited with different amounts of maghemite were obtained in contact mode with a Digital Nanoscope III instrument. Current versus voltage curves of films deposited onto glass slides containing interdigitated microelectrodes at the top were obtained in a HP 4156 semiconductor analyzer. The X-ray diffraction (XRD) pattern of the powders obtained after drying the maghemite from the magnetic fluid samples were recorded in the range of $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, in steps of 2 min^{-1} using a Shimadzu (XRD-6000) X-ray diffraction system equipped with a Cu-K α radiation source.

Zero Field Cooled (ZFC) and Field Cooled (FC) curves for LbL films of POEA, PSS and maghemite nanoparticles were measured using a Cryogenic S600 superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer with low field option. In order to improve signal/noise ratio, only films containing 30 bilayers, deposited onto silicon substrates, were investigated. The ZFC–FC measurements is a well known procedure sensitive to the size and size distribution of the magnetic particle of a system. In ZFC–FC magnetization experiments the sample is cooled without applied field, from the temperature where all particles are in superparamagnetic state, until the lowest temperature. Afterwards the field is applied and the measurement is performed increasing the temperature. The sample is cooled once more, now with field, and the measurement is taken again with increasing temperature. They are simple measurements and point out irreversible properties due to the magnetic blocking temperature of the system. From ZFC–FC curves in different field conditions one can quantitatively determine the volume distribution of particles [29]. Measurements were performed under field intensities of $H = 3.98 \times 10^3$, 7.96×10^3 , and $3.98 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$, in a temperature range from 2.5 K to 300 K.

3. Results and discussion

Analysis of the X-ray diffraction patterns of the powder samples, shown in Fig. 1, revealed the cubic spinel structure, in agreement with the synthesized maghemite material. Using the X-ray line broadening of the most intense diffraction peak (311) and Scherrer's equation [30], the average diameter of the nanocrystalline domains was calculated, and the value found was 7 nm.

UV–Vis spectra of LbL films containing POEA, PSS, and maghemite nanoparticles are presented in Fig. 2. As it can be seen, POEA appears in its doped state in all films according to the presence of the polaronic band centered in 700 nm (Fig. 2a) [26,31]. In spite of using POEA suspensions containing maghemite, the doping level of POEA in the resulting films (film-I and film-II) is the same as that exhibited by the control. This behavior may be attributed to different factors, including the fixed pH (3) of the polymeric solutions used for film deposition, and the presence of the PSS layer which itself acts as a dopant (counterion) for POEA chains. Some authors [15] have also found that ferrite particles may also act as an oxidant for polyaniline which keeps the polymer in its doped form. Following the deposition of film-II

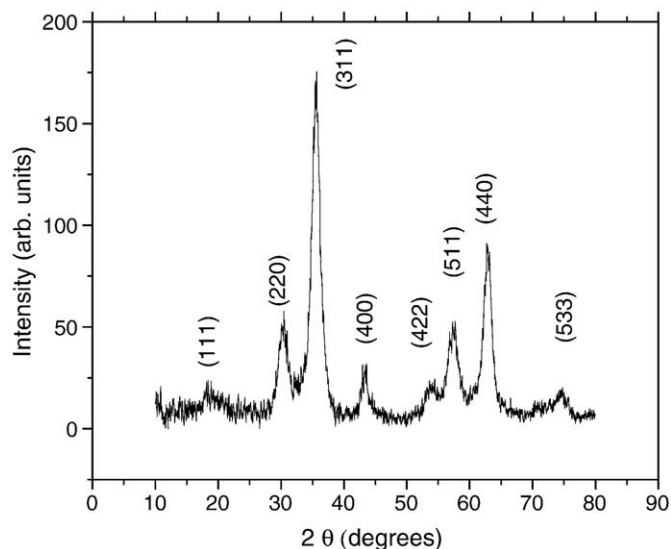


Fig. 1. Powder XRD patterns of the as-synthesized maghemite nanoparticles.

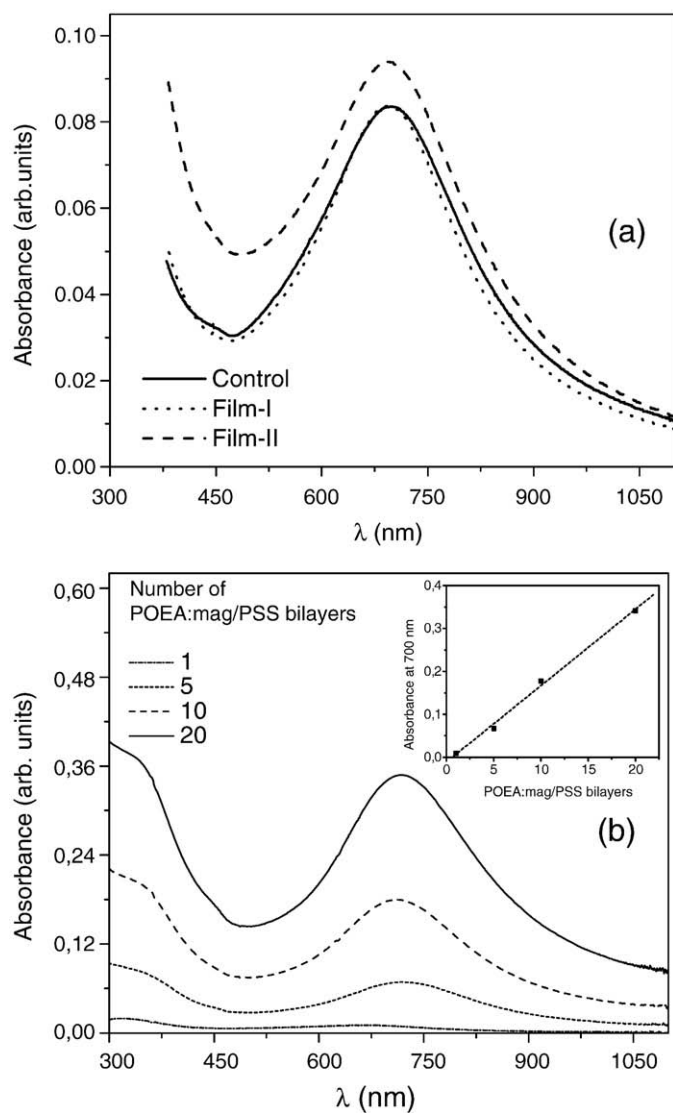


Fig. 2. a) UV-Vis spectra of layer-by-layer films comprising 10 bilayers of POEA/PSS (control), POEA:maghemite₂₀₀/PSS (film-I), and POEA:maghemite₈₀₀/PSS (film-II), as indicated. b) Build-up and UV-Vis spectra obtained during the fabrication of film-II.

layer-by-layer with UV-Vis spectroscopy, as shown in Fig. 2b, it can be observed that film absorbance due to POEA (evaluated in 700 nm) increases almost linearly with the number of bilayers being deposited (insert Fig. 2b). It can be concluded therefore, that a same amount of POEA is adsorbed per each bilayer. This behavior was also observed with the other films and indicates that the addition of maghemite to the solutions has no influence on the film fabrication process.

The surface morphology of all films was inspected by AFM, and the resulting images are shown in Fig. 3. In all films is seen the presence of globules whose sizes varied according to the amount of maghemite added to POEA solution used for film deposition. It can be qualitatively concluded that as more maghemite is added to POEA solution, larger globules are seen on the film surface. For instance, in the control (no maghemite) the average diameter of globules is around 70 nm whereas in film-I is at about 100 nm and in film-II is 120 nm. The differences in globules size affect the film surface roughness, R_{rms} , which is 2.0 nm in the control, 5.1 nm in film-I, and 4.9 nm in film-II. These results may be an indicative that maghemite nanoparticles are incorporated in film-I and film-II which were deposited from POEA solutions containing different volumes of the magnetic fluid.

The globular morphology seen in AFM images is typical of LbL films of polyanilines [31–35]. The adsorption of these materials is generally

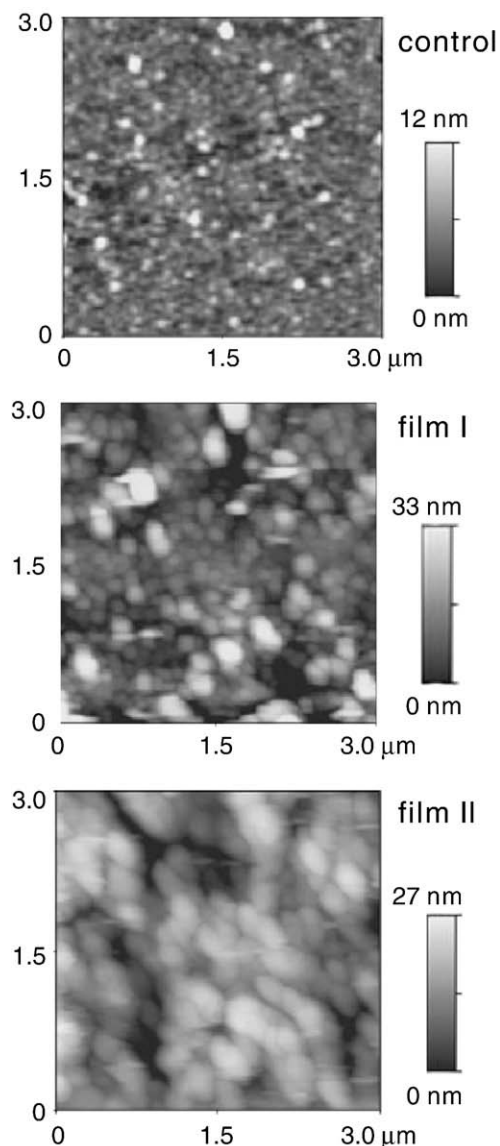


Fig. 3. AFM images of films: a) control; b) film-I, and c) film-II. Images 3 μm × 3 μm.

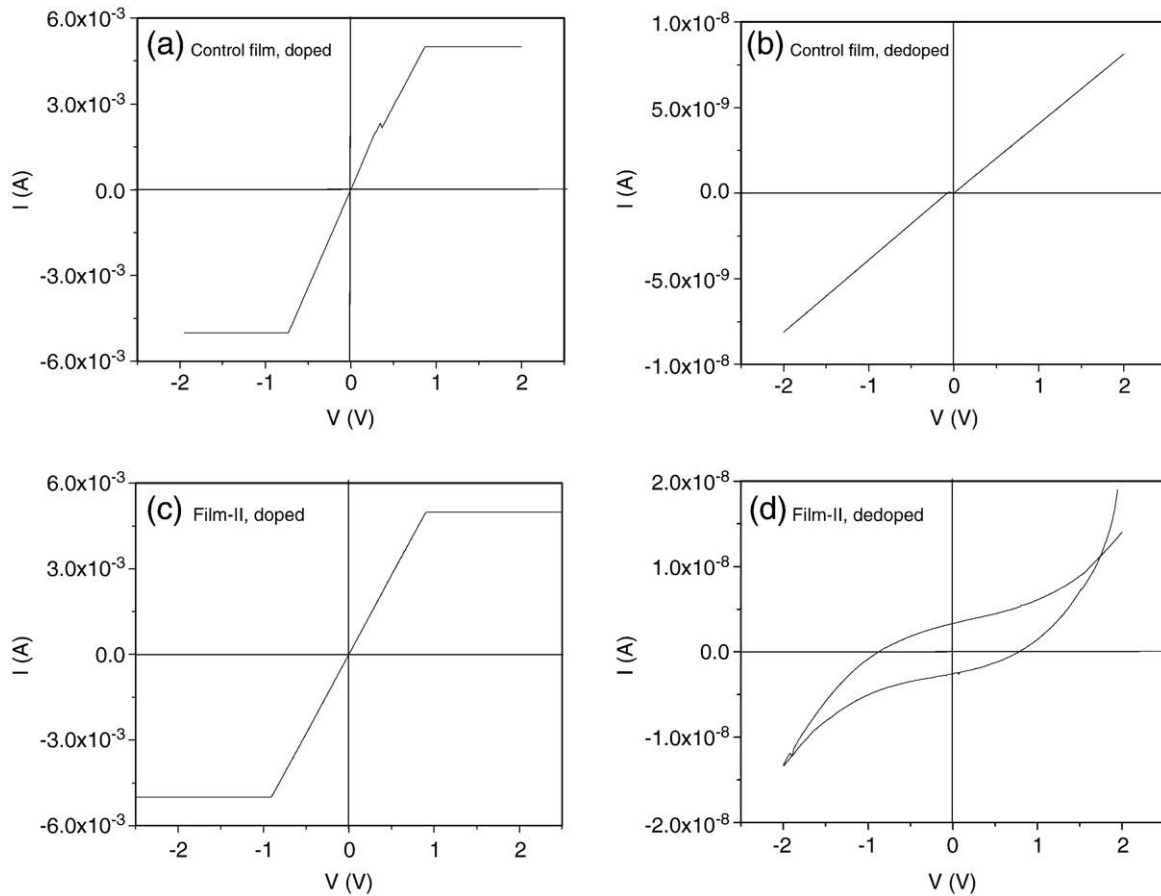


Fig. 4. Current versus voltage curves for the control film, doped (a) and dedoped (b), and film-II, doped (c) and dedoped (d).

described by a two-step mechanism [35] which involves the nucleation and growth of polymer globules [33]. In the first step, the polymeric chains are adsorbed at the substrate surface driven by electrostatic attraction, forming small nuclei. In the second step, the several nuclei start to increase in size forming globules by incorporation of more polymeric chains from the solution. The growth stops when neighbor globules meet each other suggesting a kind of coalescence process. It is interesting to note that the globules size is larger in films deposited from POEA solution containing maghemite nanoparticles which allows us to suggest that such nanoparticles are incorporated into the films. Although the globules size of these films is much larger than the diameter of maghemite nanoparticles as measured by XRD, magnetization measurements on the films (related below) have indicated that maghemite remains in the nanoparticle form. It is most likely that the polymeric chains from both POEA and PSS might be somehow coating the nanoparticles, giving a picture of larger particles or aggregates.

As mentioned before, the great interest in nanocomposites containing conducting polymers and magnetic nanoparticles lies on the possibility to use such systems in technological applications which demand materials exhibiting both electrical conductivity and ferromagnetism [10–18]. However, when the nanocomposites are prepared via synthesis of the polymer in the presence of the nanoparticles the electrical conductivity of the resulting nanocomposite is generally too low [10]. Moreover, the resulting nanocomposite needs to be processed, usually as thin films, what is not easy to be accomplished because most of times it is insoluble in common solvents. The use of LbL process is seen as an alternative route to obtain conducting-magnetic nanocomposites as thin films. In this sense, the electrical resistance of LbL films from POEA, PSS, and maghemite deposited onto interdigitated electrodes were determined from current versus voltage curves, as shown in Fig. 4. The control film (curve a) shows a typical resistor behavior as well as

film-II (curve c). Using the values of electrical resistance, the conductivity of both films was calculated and resulted quite similar, around $2.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. After exposing them to NH_4OH solution it is observed an increase on the electrical resistance of the control (curve b) and film-II (curve d). Such result is expected, since deprotonation of the POEA chains [31] takes place and, consequently, the polymer becomes insulating. It is interesting to note that film-II presents a hysteresis (curve d) which is due to the presence of maghemite nanoparticles

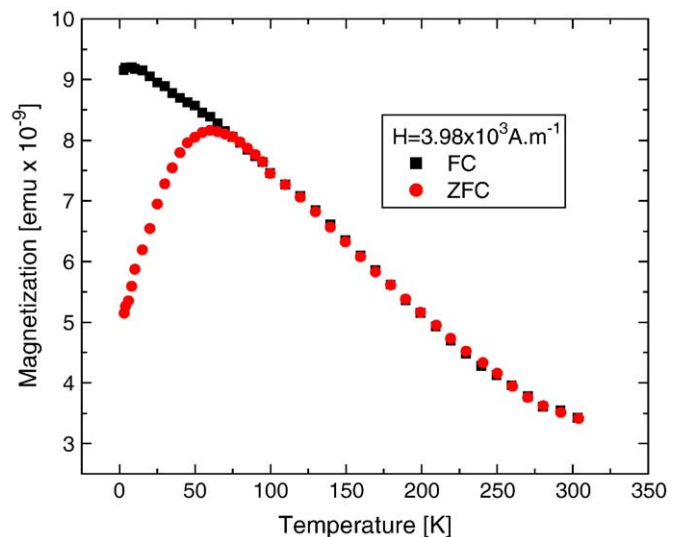


Fig. 5. ZFC and FC curves measured with film-II, 30 bilayers, deposited onto a Si substrate.

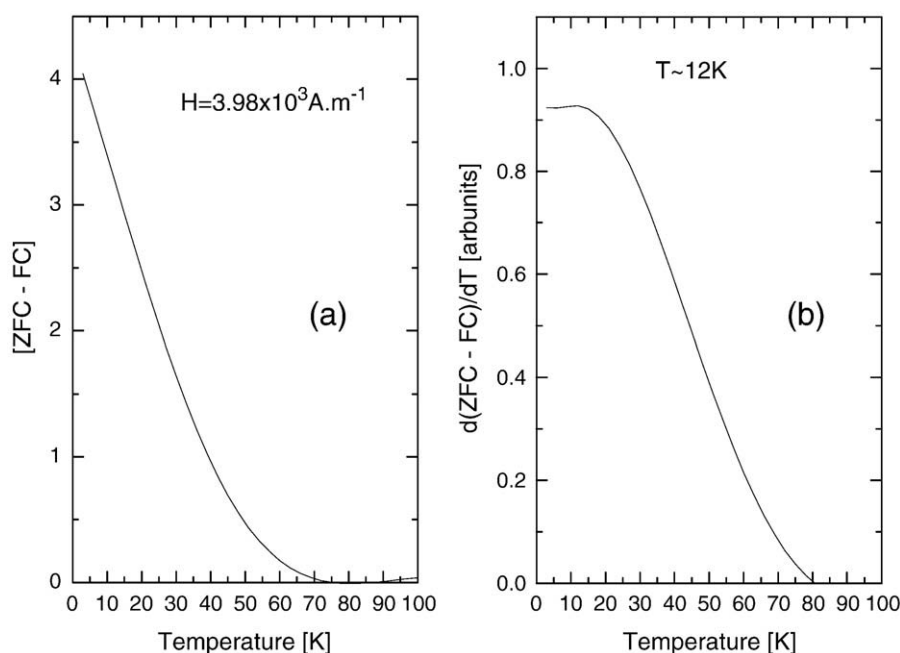


Fig. 6. a) FC-ZFC curve of film-II, and b) derivative curve with respect to temperature. The curve in (b) is proportional to the particle size distribution function.

within the polymeric film. Maghemite is ferrimagnetic with Curie temperature around 863 K, well above the room temperature [36]. At nanosize, the maghemite particles will be superparamagnetic [37].

Measurements carried out with a clean silicon substrate and with the control film have not displayed any magnetic characteristics. In Fig. 5 is shown the ZFC/FC curves measured with $H=3.98 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$ for film-II, which was deposited from POEA:maghemite suspension containing the greatest amount of the magnetic fluid. A characteristic small particle behavior is observed with a blocking temperature of the order of 60 K [38]. We have used the procedure described by Mamiya et al. to determine the critical volume of the maghemite small particles [39]. Once ZFC and FC are measured, one can calculate the ZFC-FC curve. The derivative of this curve with respect to temperature, i.e., $d[\text{ZFC}-\text{FC}]/dT$, is proportional to the size distribution of the particles. Fig. 6 shows the [ZFC-FC] and its derivative with respect to temperature. The distribution function has a maximum that can be correlated to the critical volume of the particle and thus to its mean size radius. As one can observe, although the maximum of the distribution function is not very well defined for the film, it is situated around 12 K. This indicates that the mean critical size of the particles within the film is small. The critical volume is correlated to the temperature by a simple expression given as:

$$V_C = \frac{25k_B T}{K}$$

where k_B is the Boltzmann constant, K is the anisotropy of the magnetic particles, and T is the temperature obtained from Fig. 6. According to Hendriksent et al. [40] the anisotropy of maghemite particles is $K \sim 1.9 \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$. Using this value one obtains for the critical volume:

$$V_C \cong 2.2 \times 10^{-25} \text{ m}^3.$$

Thus, the mean radius of the particles is:

$$V_C = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r \cong 4 \text{ nm}.$$

This procedure gives only an indication of the order of magnitude of the particle's mean radius. As pointed out by Nunes et al. [41], the relation between the ZFC/FC curves and the particle size distribution is not straightforward. The determination of the mean particle size directly from ZFC/FC curves is a difficult task because the curves are generally noisy. However, compared to XRD technique, a good estimative of the mean particle size was found for the nanoparticle incorporated within the polymeric film.

4. Conclusions

The layer-by-layer technique (LbL) is used to deposit nanostructured films from poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA), sulfonated polystyrene (PSS) and positively-charged maghemite nanoparticles. Maghemite nanoparticles are provided in the form of magnetic fluid, which is added to the solution of POEA used for film preparation. The film deposition scheme is based on the alternate immersion of substrates into the polycation and polyanion solutions, prepared with POEA plus positively-charged maghemite nanoparticles, and PSS respectively.

Results obtained from UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy indicated that POEA remains doped within films even in the presence of maghemite, and the globular morphology which is typical of polyanilines is also present. A comparison between the electrical characteristics of a control film (POEA/PSS, without maghemite nanoparticles) and film-II (POEA:maghemite/PSS), which is prepared from a suspension containing POEA and 800 μL of the magnetic fluid, revealed that both films exhibit similar conductivity values. Dedoping of these films increased their electrical resistance and additionally, the film prepared with maghemite displayed a hysteresis curve which is due to the presence of the magnetic material. Magnetic measurements indicated the presence of maghemite nanoparticles in film-II, which was prepared with the greatest amount of magnetic fluid.

These results indicate that LbL technique can be applied to obtain nanocomposites from conducting polymers and magnetic nanoparticles, exhibiting conducting and magnetic properties. The simplicity and effectiveness of the deposition method developed here opens up perspectives for the utilization of the obtained nanocomposites as active layers for electromagnetic interference shielding, and chemical

sensors. In chemical sensors, the presence of nanoparticles may enhance sensors signal, once their high surface area may increase the contact area between sensing layer and the analyte.

Acknowledgements

The financial support from the Brazilian agencies CNPq, FINEP, CAPES, FAPESP, FUNAPE, and FINATEC are gratefully acknowledged.

References

- [1] A. Gupta, X.W. Li, Gang Xiao, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1894.
- [2] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J.P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, A. Fert, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 233.
- [3] H.Q. Yin, J.S. Zhou, K. Sugawara, J.B. Goodenough, J. Magn. Magn. Mater. 222 (2000) 4378.
- [4] G.Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, V.P. Dravid, Phys. Rev. B 56 (1997) 5096.
- [5] C.-M. Leu, Z.-W. Wu, K.-H. Wei, Chem. Mater. 14 (2002) 3021.
- [6] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, Adv. Mater. 14 (2002) 963.
- [7] L.-H. Jiang, C.-M. Leu, K.-H. Wei, Adv. Mater. 14 (2002) 426.
- [8] M. Hughes, M.S. Shaffer, P.A.C. Renouf, C. Singh, G.Z. Chen, D.J. Fray, A.H. Windle, Adv. Mater. 14 (2002) 382.
- [9] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R.E. Bauer, K. Mullen, A. Yasuda, Adv. Mater. 14 (2002) 238.
- [10] R. Gangopadhyay, A. De, Chem. Mater. 12 (2000) 608.
- [11] B.Z. Tang, Y. Geng, J.W.Y. Lam, B. Li, X. Jing, X. Wang, F. Wang, A.B. Pakhomov, X.X. Zhang, Chem. Mater. 11 (1999) 1581.
- [12] B.Z. Tang, Y. Geng, Q. Sun, X.X. Zhang, X. Jing, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 157.
- [13] J. Deng, X. Ding, W. Zhang, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan, Polymer 43 (2002) 2179.
- [14] N.E. Kazantseva, J. Vilcakova, V. Kresalek, P. Saha, I. Sapurina, J. Stejskal, J. Magn. Magn. Mater. 269 (2004) 30.
- [15] J. Stejskal, M. Trchova, J. Brodinova, P. Kalenda, S.V. Fedorova, J. Prokes, J. Zemek, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 87.
- [16] N.N. Mallikarjuna, S.K. Manohar, P.V. Kulkarni, A. Venkataraman, T.M. Aminabhavi, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005) 1868.
- [17] Z. Zhang, M. Wan, Synth. Met. 132 (2003) 205.
- [18] Z. Zhang, M. Wan, Y. Wei, Nanotechnology 16 (2005) 2827.
- [19] Y. Liu, A. Wang, R.O. Claus, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2265.
- [20] S. Dante, Z. Hou, S. Risbud, P. Stroeve, Langmuir 15 (1999) 2176.
- [21] H.S. Kim, B.H. Sohn, W. Lee, J.-K. Lee, S.J. Choi, S.J. Kwon, Thin Solid Films 419 (2002) 173.
- [22] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, Thin Solid Films 210 (1992) 831.
- [23] G. Decher, Science 277 (1997) 1232.
- [24] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira Jr., Química Nova 24 (2001) 228.
- [25] A.F. Thunemann, D. Schutt, L. Kaufner, U. Pison, H. Mohwald, Langmuir 22 (2006) 2351.
- [26] L.H.C. Mattoso, S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. 33 (1995) 1227.
- [27] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, Chem. Mater. 8 (1996) 2209.
- [28] A. Bee, R. Massart, S. Neveu, J. Magn. Magn. Mat. 149 (1995) 6.
- [29] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), Advances in Chemical Physics, vol. 98, J. Wiley, New York, 1997, p. 343.
- [30] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley, Reading, MA, 1978, p. 101.
- [31] L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Polymer 42 (2001) 5239.
- [32] N.C. Souza, J.R. Silva, M.A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R.M. Faria, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira, J. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2004) 548.
- [33] F.L. Leite, L.G. Paterno, C.E. Borato, P.S.P. Herrmann, O.N. Oliveira, L.H.C. Mattoso, Polymer 46 (2005) 12503.
- [34] M. Raposo, O.N. Oliveira, Langmuir 18 (2002) 6866.
- [35] M. Raposo, R.S. Pontes, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira, Macromolecules 30 (1997) 6095.
- [36] D.J. Craik, Magnetism, Principles and Applications, J. Wiley, New York, 1995, p. 379.
- [37] S.-J. Lee, J.-R. Jeong, S.-C. Chin, J.-C. Kim, J.-D. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 282 (2004) 147.
- [38] D. Fiorani, A.M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, H. Romero, Physica B 320 (2002) 122.
- [39] H. Mamiya, M. Ohnuma, I. Nakatani, T. Furubayashim, IEEE Trans. Magn. 41 (2005) 3394.
- [40] P.V. Hendriksent, F. Bgdkerz, S. Linderthot, S. Wells, S. Morup, J. Phys. Condens. Mater. 6 (1994) 3081.
- [41] J.P. Pereira Nunes, M. Bahiana, C.S.M. Bastos, Phys. Rev. E 69 (2004) 056703.

A.2 Artigo publicado fora do contexto desta tese

Investigation of the Molecular Surface Coating on the Stability of Insulating Magnetic Oils

Wesley R. Viali,[†] Gustavo B. Alcantara,[‡] Patricia P. C. Sartoratto,[†] Maria A. G. Soler,^{*,‡}
Ewa Mosiniewicz-Szablewska,[§] Bartłomiej Andrzejewski,^{||} and Paulo C. Morais[‡]

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiania GO 74001-970, Brazil, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília DF 70910-900, Brazil, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, and Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznan, Poland

Received: September 9, 2009; Revised Manuscript Received: November 14, 2009

Surface functionalization of a series of nanosized iron oxide particles (average diameter around 6 nm) with oleic acid was realized in this study. The aim is to suspend the surface-functionalized nanoparticulated materials in insulating mineral oil and evaluate their colloidal stability as a function of time. Nanoparticulated samples presenting stoichiometry close to maghemite were obtained by oxidation of a freshly precipitated magnetite sample. Systematic variations observed in the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio, average particle size, and lattice constant were attributed to differences in oxidation route and oxidation condition employed. Morphological, compositional, thermal, optical and magnetic characterization techniques were used in the investigation of native (P, PN1, PN2, POX1, POX3, and POX7) and surface-functionalized (POA, PN10A, PN20A, POX10A, POX30A, and POX70A) samples. While suspending the oleic-acid-coated nanosized iron oxide particles in insulating mineral oil, the best colloidal stability was achieved at the oxidation profile of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 40$ (5.9 nm average core diameter), leading to a surface grafting coefficient of about 75% of a full monolayer coating of chemisorbed species only and resulting in the smallest observed hydrodynamic radius (8.1 nm). Within the range of our investigation, our findings reveal the characteristics and the chemical protocol used to produce a magnetic fluid sample embodying long-term colloidal stability, thus representing a very much promising material for application as a refrigerating fluid in power transformers and related devices.

Introduction

Over the past two decades, nanosized materials, for instance, superparamagnetic iron oxide (SPIO), have received a great deal of attention focusing on topics as different as insulating magnetic oils for transformers^{1–4} and drug delivery systems for cancer therapy,⁵ particularly due to the unusual and enhanced properties of such materials,^{6,7} opening up perspectives for a wide variety of industrial and medical applications.^{8–10} Nanosized particles consisting of iron-based cubic ferrites, more specifically, magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), represent typical SPIO materials, embodying improved chemical stability and enhanced biological compatibility. SPIO-based magnetic fluids (MFs) have long been used in several industrial applications and more recently exploited as a very promising material platform for biomedical applications¹¹ while providing simple routes for incorporation of nanosized magnetic particles in different hosting templates.^{12–15} However, each particular application demands very specific characteristics of the SPIO-based material and the corresponding surface-functionalization, taking into account the chemical and structural stability of the nanoparticle core as well as the physicochemical and biological properties of the molecular layer adsorbed onto the nanoparticle surface, the latter playing a key role on the MF colloidal stability. Two basic mechanisms have been used to promote colloidal stability while preparing magnetic fluids: the steric and

the electrostatic repulsion mechanisms aimed to overcome van der Waals and magnetic dipole attractions.¹⁶ Stable MF samples can be prepared using several routes.¹⁷ An approach for the production of nonaqueous high-quality MF samples is the thermal decomposition of iron precursors in the presence of hot organic surfactants.¹⁸ Willis et al. reported the synthesis of monodisperse maghemite (diameter around 11 nm) from tri-octylamine, oleic acid, and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ using a high-temperature decomposition reaction.¹⁹ The oleic acid (OA) promotes the nanoparticle surface passivation and renders the nanosized particle stable in a variety of organic media. By monitoring the surfactant chemical structure during the nanoparticle synthesis, the authors found that the OA coating is chemically transformed during the high-temperature synthesis process, leading the formation of high-quality nanosized maghemite particles.¹⁹ In another approach, Pascal et al. developed an electrochemical synthesis route for nanosized maghemite in organic medium.²⁰ The authors claim that the particle diameter could be controlled between 3 and 8 nm by adjusting the imposed current density while adsorption of long-chain tetraalkylammonium salts prevent particle aggregation in organic media.²⁰ Sahoo et al. have produced surface-coated magnetite particles (6–8 nm average diameter) using different surfactants (OA, lauric acid, dodecyl phosphonate, hexadecyl phosphonate, and dihexadecyl phosphonate) in order to stabilize the nanosized particles and disperse them in organic solvents.²¹ In contrast, water-based MF samples can be produced by surface dressing the nanosized particle using molecular coatings presenting ionizable functional groups facing the bulk solvent, thus adding an extra component to the colloidal stability of the MF sample through the electrostatic repulsion. Among the huge variety of chemical routes used to synthesize

* To whom correspondence should be addressed. Tel: +55-61-3307-2900. Fax: +55-61-3307-2363. E-mail: soler@unb.br.

[†] Universidade Federal de Goiás.

[‡] Universidade de Brasília.

[§] Institute of Physics, Polish Academy of Sciences.

^{||} Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences.

nanosized particles,^{22,23} the coprecipitation via alkaline hydrolysis of transition-metal ions in aqueous media^{24–27} has been widely used due to their technical simplicity, higher yield, and facility for scaling up. Detailed studies have been developed to understand the influence of the synthesis parameters governing the coprecipitation reaction and the role they play on the as-produced particle characteristics (such as core structure, size and shape profile, and chemical and structural stability). Jolivet et al. investigated the influence of the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio on the mechanism of iron oxide formation in alkaline medium.²⁸ Gnanaprakash et al. reported the effect of digestion time and alkali addition rate on the size and magnetic properties of precipitated magnetite nanoparticles.²⁹ Using coprecipitation, Morais et al. have modulated the core size of cobalt ferrite nanoparticles by controlling the stirring speed of the reaction medium.²⁷ Indeed, the efficacy of grafting molecules at the SPIO surface for further encapsulation in a hosting template or for direct application is a key technical aspect and requires a full understanding of the consequences of the surface modification upon both the nanoparticle core and the nanoparticle shell in regard to their physical and chemical properties.

The power transformers are important devices within any electrical system and are involved in the processes of transmission and distribution of electrical energy. The most common transformer is the one containing its internal parts immersed in insulating oil, which is also responsible for the device refrigeration during its operation. The performance of this equipment is associated, among other effects, with the insulating and refrigerating characteristics of the insulating oil. The presence of nanosized magnetic particles within the oil phase increases the dielectric constant of the fluid and makes possible the size reduction of the equipment and/or the device operation at higher voltages.¹ Furthermore, the device refrigeration efficiency can be enhanced by using insulating magnetic oils once the effective heat transfer process is now enhanced due to thermomagnetic convection arising from the interaction between the nanoparticle magnetic moment and the magnetic field gradient within the device. Theoretical analysis suggested that the heat flux can increase by about 20% while using magnetic oil containing a 1% volume fraction of SPIO-based nanoparticles.⁴ Although the subject has been already reported in the literature,^{1–4,30–40} the very promising industrial application of insulating magnetic oils for transformers, expected to provide device extended life at higher efficiency operation profiles while reducing the risk of accidents, is at its infancy.

In regard to the production of insulating magnetic oils for transformers,^{1–4} the MF samples used to fabricate them demand dilution as high as 3 to 4 orders of magnitude and, therefore, require enhanced colloidal stability while operating at elevated temperatures, at high voltages, and for long periods of time. To achieve the required higher MF colloidal stability, fine control of the SPIO molecular surface coating is required. Considering that preparation of stable insulating magnetic oil for transformer applications is a complex process, involving multiple steps, not yet technically dominated to reach the market, it is important to build a deeper understanding of the relation between the synthetic route and the stability of both the core nanoparticle and the molecular surface coating. With this purpose in mind, the present study reports on the preparation and characterization of insulating magnetic oils based on OA-coated maghemite nanoparticles. The maghemite nanoparticle was obtained via two different routes of oxidation of previously synthesized magnetite nanoparticle, surface-coated with OA in a subsequent step, suspended as diluted MF samples and finally

used as a model system for long-term colloidal stability investigations. Multiple experimental techniques, namely, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), infrared (IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), dynamic light scattering (DLS), Raman spectroscopy (RS), and magnetic measurements were employed in a complementary way to draw a picture linking the sample's preparation and their physical and chemical properties.

Experimental Section

Magnetic Fluid Preparation. The nanosized magnetite (Fe₃O₄) precursor was synthesized by coprecipitating Fe²⁺ and Fe³⁺ in alkaline medium. FeCl₂·4H₂O (375 mL, 0.30 mol L⁻¹) and 375 mL of FeCl₃·6H₂O (0.60 mol L⁻¹) were mixed, and the resulting solution was slowly added to 750 mL of NaOH (1.5 mol L⁻¹) under mechanical stirring (2000 rpm) at room temperature. The as-precipitated black material (solid magnetite) was isolated by centrifugation and washed with distilled water until the supernatant reached pH 7. Portions (five) of the solid black precursor (sample P) were then used for further oxidation following two different routes, both aiming to produce nanosized maghemite: (i) by hydrothermal treatment (HT treatment) of the solid precursor with ferric nitrate/nitric acid solution,²⁶ originating samples PN1 and PN2, or (ii) by bubbling O₂ gas (BO treatment) through acidic (HCl) aqueous suspensions containing the solid precursor,²⁵ producing samples POX1, POX3, and POX7. Sample PN1 was obtained using 12 g of the solid precursor added to the solution containing 40 mL of HNO₃ (2.0 mol L⁻¹) and 60 mL of Fe(NO₃)₃ (0.70 mol L⁻¹) under stirring, heated at 97 °C for 1 h. After cooling, sample PN1 was isolated by centrifugation and washed several times with acetone/water solution. Sample PN2 was obtained similarly, but using an aqueous solution of Fe(NO₃)₃ (1.4 mol L⁻¹) instead. Sample POX1 was obtained using 12 g of the solid precursor dispersed in 100 mL of water adjusted to pH 3.5 using HCl aqueous solution at 3.0 mol L⁻¹. The suspension was stirred and heated at 97 °C while O₂ gas was bubbled throughout the solution during 1 h. After cooling, sample POX1 was isolated and washed several times with acetone/water. Samples POX3 and POX7 were obtained similarly, except that O₂-gas bubbling lasted for 3 and 7 h, respectively.

The surface OA-coating of all freshly oxidized precursors (PN1, PN2, POX1, POX3, and POX7) followed the same protocol,²⁶ namely, the wet solid sample (approximately 5 g) was initially suspended in 50 mL of distilled water, setting the medium at pH 8 using ammonium hydroxide aqueous solution (25%). Pure OA (50 mL) was then added to the suspension at room temperature under continuous stirring during 10 min. At the end of the stirring step, all the nanoparticulated material was transferred to the OA phase. The OA phase was isolated from the aqueous phase and washed three times with 80 mL of ethanol/acetone solution (2:1 v/v). The surface-coating step produced five different powder samples containing OA-coated maghemite nanoparticles labeled PN1OA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA. Each OA-coated powder sample was split into two fractions and received different drying treatment. One fraction was dried at 40 °C under reduced pressure (RP) and used as powder samples in the material characterization steps. The second fraction was dried under N₂ stream (NS). The solid samples dried according to the NS route were dispersed in insulating mineral oil, producing insulating magnetic oils for transformer application and containing a 0.01% nanoparticle volume fraction. Accordingly, the prepared magnetic fluid samples (insulating magnetic oil) were labeled PNS-

MF, PN1NS-MF, PN2NS-MF, POX1NS-MF, POX3NS-MF, and POX7NS-MF.

Sample Characterization Techniques. The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio in the as-prepared powder samples was obtained using the *o*-phenanthroline colorimetric method. XRD diffractograms of the powder samples were recorded in the 2θ range of $10\text{--}80^\circ$ using the Shimadzu XRD-6000 system equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation source. The diffractograms were used to check the phase of the SPIO-based material as well as to estimate the average crystallite size, the latter accomplished using the Scherrer equation.⁴¹ The XRD data were refined using the PowderX software,⁴² whereas the cell parameter was calculated using the Unitcell software applied to the measured peak positions of all major reflections in the range of $10\text{--}80^\circ$ (2θ). Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using the JEOL-1011 microscope at 80 keV. The FT-IR measurements were carried out with samples dispersed in KBr (1%) and using the Bomem MB 100 spectrometer equipped with a DRIFT collector accessory, using the system's resolution set at 4 cm^{-1} while performing 128 scans. Thermogravimetric analyses (TG) were carried out in the Shimadzu DTG 60 system. Samples (5–6 mg) were analyzed from room temperature up to $1000\text{ }^\circ\text{C}$ under $50\text{ mL min}^{-1}\text{ N}_2$ flow, using three different heating rates: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from room temperature up to $100\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from 100 up to $600\text{ }^\circ\text{C}$, and $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from 600 up to $1000\text{ }^\circ\text{C}$. All measurements were performed a few days after preparation of the samples. The hydrodynamic radius of the OA-coated maghemite nanoparticles dispersed in mineral oil was obtained by dynamic light scattering measurements using the Malvern Instrument Zeta Sizer Nano ZS90. The measurements were carried out using freshly prepared diluted dispersions. The colloidal stability of the insulating magnetic oils was monitored at room temperature in the time window of 24 months after preparation, by measuring the hydrodynamic radius and using visual inspection. The Raman system used to record the spectra of the powder samples was the Jobin Yvon T64000 equipped with a liquid-nitrogen-cooled CCD detector while the samples were excited using an argon ion laser ($\lambda = 514\text{ nm}$). The Raman measurements were performed at room temperature while controlling the laser intensity in the range of $0.5\text{--}16.1\text{ mW}$. Magnetization measurements (field- and temperature-dependent) of the native powder samples (P, PN2, POX1, POX3, and POX7) and OA-coated samples (POA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA) were conducted using a Quantum Design PPMS extraction magnetometer. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves were recorded while warming up the samples previously cooled down under zero-field and non-zero-field conditions, respectively.

Results and Discussion

Analysis of the XRD patterns of all powder samples investigated revealed cubic spinel structure ($Fd\bar{3}m$), in agreement with the protocols used to produce the SPIO-based materials. Figure 1 shows the XRD patterns of samples P, PN1, PN2, POX1, POX3, and POX7. The line broadening (fwhm) of the (311) X-ray diffraction peak provided the estimation of the average diameter (D_{XRD}) of the nanoparticulated materials. The obtained D_{XRD} values are shown in Table 1, which includes the lattice parameters and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molar ratios. Samples PN1 and PN2, obtained from the HT treatment of sample P, show very low Fe^{2+} contents (approximately 1.5% of total iron) with lattice parameter values very close to bulk maghemite (0.834 nm).^{43,44} Samples POX1, POX3, and POX7, obtained by time-controlled BO treatment of the as-precipitated black

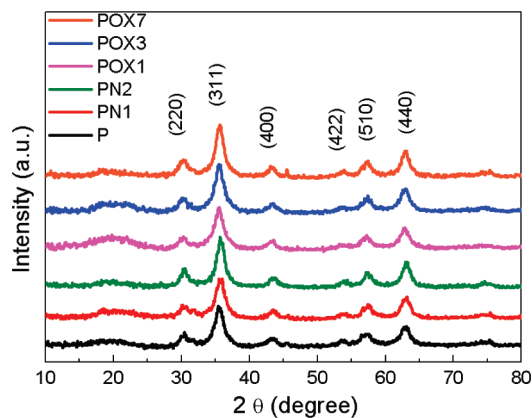


Figure 1. XRD patterns of samples P, PN1, PN2, POX1, POX3, and POX7.

precursor (sample P), revealed Fe^{2+} contents of 4.2, 2.5, and 1.6%, respectively. Note from Table 1 that the lattice parameters of samples POX1, POX3, and POX7 progressively approach the value quoted for bulk maghemite (0.834 nm) as the Fe^{2+} content reduces while increasing the BO treatment time. Furthermore, starting with the average nanoparticle size (D_{XRD}) of sample P, (5.7 nm) variation in this value was systematically observed in the data presented in Table 1. The XRD data show that both oxidation routes are successful in oxidizing nanosized magnetite to maghemite, though the HT treatment is much more effective than the BO treatment, given the conditions employed. In addition, both oxidation protocols increase the average particle size (D_{XRD}); the HT treatment increases the D_{XRD} as the concentration of the iron nitrate solution increases, whereas the BO treatment increases the D_{XRD} value as the treatment time increases. The increase in the average nanoparticle size via the HT treatment is more likely associated with a regrowth process taking place at the nanoparticle surface due to the availability of free ferric ions in solution. In contrast, the BO treatment does not add any extra iron ions into the reaction medium. Therefore, the more likely hypothesis regarding the observed increase in the average nanoparticle size as a consequence of the BO treatment is the mass transfer.⁴⁵ Because of the chemical conditions, the BO treatment dissolves the smallest particles while depositing the obtained aqueous iron ions at the surface of bigger particles.

Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were recorded in order to access the sample's average particle size and size dispersity. Figure 2 shows the TEM image of sample POX3OA. The particle size histogram of sample POX3OA obtained from the TEM micrographs is shown in the inset of Figure 2, where vertical bars represent the experimental data, whereas the solid line results from the curve fitting of the data using the log-normal distribution function.⁴⁶ Values of the average particle diameter (D_{TEM}) and standard diameter deviation (σ) obtained from the fitting of the data presented in Figure 2 were $6.9 \pm 0.2\text{ nm}$ and 0.28 ± 0.04 , respectively. Note the relatively narrow characteristics of the particle size distribution and the bigger ($\approx 15\%$ bigger) average particle diameter obtained from TEM (6.9 nm) compared with the average particle diameter obtained from XRD (5.9 nm). This finding supports the presence of a freshly deposited iron oxide layer, poorly crystallized, on top of the already existing bigger nanoparticles, in agreement with the hypothesis of the mass transfer mechanism claimed above and related to the BO treatment.

Figure 3 displays the IR spectra of the OA-coated samples in the $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ range. The IR bands observed at 438 ,

TABLE 1: Compositional, Structural and Magnetic Data of Nanosized Magnetite and Nanosized Oxidized Magnetite Samples

sample	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ molar ratio	D_{XRD} (nm)	lattice parameter (nm)	M_S (emu/g) at 4 K	T_B (K)
P	2.3	5.7	0.839	63	144
PN1	72	5.7	0.833		
PN2	66	6.7	0.833	62	138
POX1	23	5.8	0.839	49	128
POX3	40	5.9	0.837	60	120
POX7	62	6.6	0.836	60	140

583, and 636 cm^{-1} are attributed to the maghemite phase,⁴⁷ whereas IR absorptions due to the OA-coating peak at higher wavenumbers. The three IR structures attributed to the maghemite crystal lattice bands indicate a partially disordered $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_2$ phase,⁴⁸ in agreement with the picture discussed above of freshly deposited iron oxide at the surface as a result of both HT and BO treatments. The IR spectra of all samples investigated show bands in the 2750–3000 cm^{-1} region associated with the asymmetric and symmetric >CH_2 and -CH_3 modes of the OA-saturated chain fragments. In addition, the =CH- mode of the OA-unsaturated chain fragment peaks at 3005 cm^{-1} . The IR

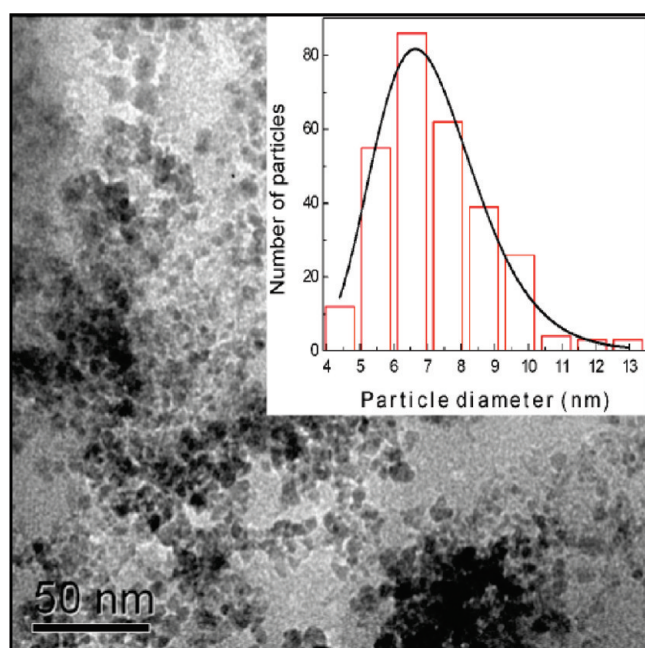


Figure 2. TEM micrograph of sample POX3OA. The inset shows the particle size histogram (vertical bars) of the sample. The solid line represents the best curve fitting using the log-normal distribution function.

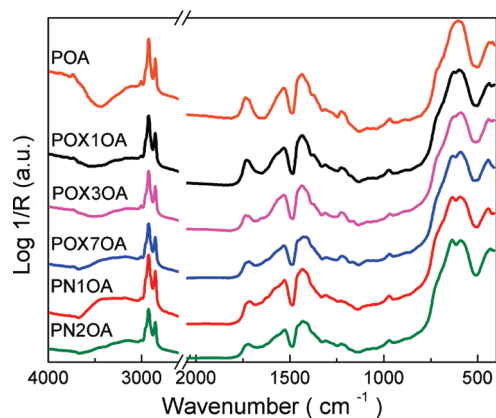


Figure 3. Infrared spectra for the OA-coated samples (POA, PN1OA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA).

band peaking at 1717 cm^{-1} was attributed to the hydrogen-bonded carbonyl (>C=O) stretching mode of the carboxylic group. The broad asymmetric (ν_a) and symmetric (ν_s) carboxylate (-COO^-) stretching modes appear in the 1360–1650 cm^{-1} region, where there is also a contribution of the $\delta\text{-}(\text{-CH}_2\text{-})$ mode, occurring at 1464 cm^{-1} . The calculation of the wavenumber difference between both ν_a (-COO^-) at 1526 cm^{-1} and ν_s (-COO^-) at 1434 cm^{-1} suggests that the carboxylates are covalently bonded to the iron sites at the nanoparticle surface mainly by bidentate linkages.⁴⁹ However, shoulders at 1404 and 1365 cm^{-1} were observed in the right-hand side of the symmetric absorption band, indicating the presence of bridging linkages and/or ionic ammonium carboxylate groups.⁵⁰

Figure 4 shows the TG curves of the OA-coated samples in the range of 25–1000 $^{\circ}\text{C}$. In the range of 25–200 $^{\circ}\text{C}$, the TG data indicated that all samples investigated show a mass loss from 3.7 up to 4.7%, mainly associated with the loss of adsorbed water. Once the IR data indicated the presence of residual ammonium carboxylates, the above-mentioned mass loss (from 25 to 200 $^{\circ}\text{C}$) can also be partially due to the decomposition of this compound. Above 200 $^{\circ}\text{C}$, the OA-coated samples developed three different TG profiles regarding the number of steps involving the oleic species. In the range of 200–430 $^{\circ}\text{C}$, only one TG step was observed for samples POX3OA and PN1OA. However, two TG steps were observed for sample POX1OA; the first step occurring between 200 and 340 $^{\circ}\text{C}$, whereas the second step appears in the range of 340–530 $^{\circ}\text{C}$. Finally, samples POX7OA and PN2OA revealed three TG steps; the first one occurring between 200 and 430 $^{\circ}\text{C}$, the second step developing in the range of 550–690 $^{\circ}\text{C}$, and the third step extending up to 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Although the literature reports controversial interpretation associated with multiple events of mass loss observed in TG data of surface-coated magnetic nanoparticles,^{51–53} in the case of long-chain carboxylates, many authors attribute the multiple events to the presence of a bilayer or quasi-bilayer configuration of molecular chains at the nanoparticle surface.^{21,54,55} The high-temperature event is claimed to be due to the chemical bonding

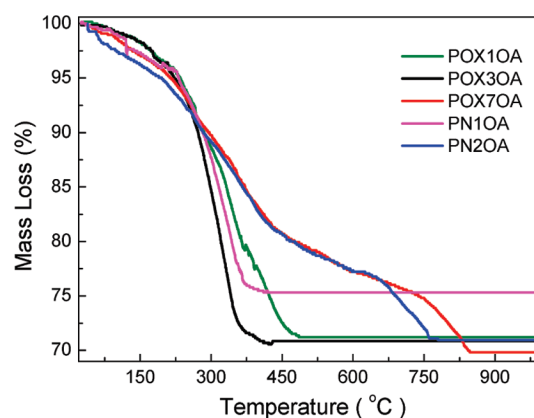


Figure 4. TG curves for the OA-coated samples (PN1OA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA) performed under nitrogen flux.

TABLE 2: TG Data of OA-Coated Magnetite and Oxidized Magnetite (Samples Quoted on the First Column) Include the Mass Loss Associated with Each Step Observed on the TG Curve and the Estimated Chemisorbed (ξ^C) and Physisorbed (ξ^P) Coefficients. The Saturation Magnetization at 4 K (M_S), the Blocking Temperature (T_B), and the Hydrodynamic Radius (R_H) of the Nanosized Particles Dispersed in Mineral Oil (Samples Quoted on the Last Column) Are Also Listed

sample	mass loss (%)			grafting coefficients (nm ⁻²) ^a					
	step 1 200–430 °C	step 2 340–690 °C	step 3 550–1000 °C	ξ^C	ξ^P	M_S (emu/g)	T_B (K)	R_H (nm)	sample
POA	16.1	11.9		1.2	1.6	58	106	6.6	PNS-MF
PN1OA	20.9			2.1	nd			111.0	PN1NS-MF
PN2OA	13.4	4.5	5.8	0.8	1.6	69	118	11.8	PN2NS-MF
POX1OA	12.9	12.4		1.2	1.3	57	109	9.7	POX1NS-MF
POX3OA	25.7			2.6	nd	58	110	8.1	POX3NS-MF
POX7OA	14.3	5.1	10.6	0.9	1.6	64	116	11.9	POX7NS-MF

^a nd: not detectable.

(chemisorption) of the carboxylate group to the surface Fe³⁺ ions, whereas the low-temperature event has been associated with physisorbed molecules inserted in between adjacent chemisorbed molecules.⁵⁴ Similar interpretation regarding the chemisorption and physisorption of long-chain carboxylates was employed by Capelle et al. in the study of adsorption of sodium stearate onto titania pigment.⁵⁶ Therefore, different TG profiles observed in the samples investigated here were rationalized considering different fractions of weakly bonded (physisorbed) and strongly bonded (chemisorbed) OA species. One single step of mass loss in the TG curve is expected when the chemisorbed OA species dominates. However, when a certain fraction of physisorbed OA species is present, the TG feature related to the chemisorbed OA species is retarded and at least two steps of mass loss are observed, the lower (higher)-temperature mass loss being attributed to the physisorbed (chemisorbed) OA species.⁵⁴ The above-mentioned retardation associated with the chemisorbed OA species while running the TG experiment can also cause polymerization of the remaining coating molecules, which may give rise to a third mass loss step at higher temperatures. The polymerization step at higher temperatures was suggested here because the DTA data (not shown) of samples PN2OA and POX7OA presented a continuous line with no distinguishable peaks.⁵⁷ The DTA curve of sample POX1OA reveals two exothermic peaks (320 and 415 °C), whereas only one single peak (300 °C) was observed for samples PN1OA and POX3OA.

Parameters obtained from the TG data are collected in Table 2, showing that the mass loss varied from 20.9 to 30.0%, sample POX7OA showing the highest content of OA species. The mass loss associated with samples POX1OA and POX3OA was similar (see Table 2), though the TG profiles are quite different, indicating that chemisorbed the OA species dominates in sample POX3OA (one single step), whereas sample POX1OA (two TG steps) may contain a considerable amount of physisorbed OA species in addition to the chemisorbed OA species. On the other hand, although sample POX7OA contains the highest total percentage of OA species, a lower fraction of chemisorbed OA species is present when compared with samples POX1OA and POX3OA. Likewise, while comparing samples PN1OA and PN2OA, one notices that the latter contains a higher total percentage of OA species, although it presents a lower fraction of chemisorbed OA species. The TG data indicate that the experimental condition employed in the oxidation of nanosized magnetite influences qualitatively and quantitatively the surface OA adsorption. Different from what has been reported in the literature,⁵⁸ Klokkenburg et al.⁵⁹ have noticed that the isotherms associated with the OA adsorption onto magnetite reached a plateau at a given coating species concentration, suggesting that

molecular adsorption is strongly dependent on the nanoparticle preparation route. Though the present study was not focused on the investigation of OA adsorption isotherms, it was possible to infer from our findings that different oxidation protocols produced nanosized maghemite particles bearing different surface reactivity. Indeed, it should be pointed out that, among the samples investigated, sample POX3OA presented the highest fraction of chemisorbed OA species. On the basis of the analysis of the TG curves, it was possible to calculate the average number of physisorbed and chemisorbed OA species onto the iron oxide nanoparticle surface using

$$OA/NP = \frac{P \times m_{NP}}{m_{OA} \times R} \quad (1)$$

where OA/NP is the number of OA species per nanoparticle, P is the mass loss of chemisorbed or physisorbed OA species obtained from the TG curve, m_{NP} is the nanoparticle mass (g) estimated using the density of bulk maghemite (5.49 g cm⁻³) and the nanoparticle diameter (DRX data), m_{OA} is the OA molecule mass (g), and R is the mass of the final residue (Fe₂O₃) at the end of the TG experiment. While calculating OA/NP, the nanosized particles were considered perfectly spherical in shape. Further, the mass loss of physisorbed and chemisorbed OA species was obtained from the TG curves considering that the first step of mass loss was associated with OA molecules weakly bonded to the particle surface, whereas the subsequent steps were associated with strongly bonded OA molecules. Observation of one single step of mass loss (samples PN1OA and POX3OA) was associated with OA species strongly bonded onto the nanoparticle surface.

Average values of the surface grafting coefficient (ξ) for all samples investigated were obtained using

$$\xi = \frac{OA/NP}{A} \quad (2)$$

where OA/NP is the number of OA species (chemisorbed or physisorbed) per nanoparticle and A is the nanoparticle surface area calculated from the XRD data (particle diameter). Table 2 shows the chemisorbed (ξ^C) and physisorbed (ξ^P) grafting coefficients of the investigated samples. We found the total grafting coefficient ($\xi^C + \xi^P$) varied from 2.1 up to 2.6, the highest ξ^C value being associated with sample POX3OA. Theoretical calculation regarding the number of OA molecules per unit square at full monolayer coating onto magnetite particles gives around 3.8 molecules/nm², whereas values between 2.0 and 3.5 molecules/nm² have been obtained experimentally using mid-infrared spectroscopic measurements.⁵⁹ The grafting coefficients (ξ^C and ξ^P) estimated in the present study, based on

TG data, are quite useful to make comparison among our samples. Further, the grafting coefficients we found are in the same range of the values reported recently and based on TG measurements.⁶⁰ More interesting, we were able to correlate the values of the grafting coefficients (chemisorbed and physisorbed) with the colloidal stability of the prepared magnetic oils. The OA-coated nanoparticles were dispersed in mineral oil, and the hydrodynamic radii (R_H) were evaluated using dynamical light scattering (DLS) measurements (see R_H data in Table 2).

Atomic absorption measurements were used to obtain the iron content of 0.28, 0.30, 0.29, 0.27, 0.28, and 0.31 g L⁻¹ for samples PNS-MF, PN1NS-MF, PN2NS-MF, POX1NS-MF, POX3NS-MF, and POX7NS-MF, respectively. All MF samples based on OA-coated nanosized particles suspended in mineral oil contained about 10¹⁵ particles/mL, meaning about a 0.01% nanoparticle volume fraction. The particle concentration (in units of particles/mL) and the nanoparticle volume fraction (in %) of all MF samples were calculated using the mass density of bulk maghemite and the nanoparticle diameter obtained from the XRD data. The freshly prepared MF samples presented R_H values in the range of 8.1–11.9 nm, except the MF sample produced from sample PN1OA with an R_H around 111.0 nm, which indicates particle aggregation. Particle aggregation attributed to sample PN1NS-MF may have occurred during the OA-coating procedure, possibly due to a particular surface characteristic of the nanosized particle at the pH of the reaction mixture. Not coincidentally, this sample showed the smaller grafting coefficient (2.1). We hypothesize that OA molecules were adsorbed at the surface of previously existing aggregates. Seven days after aging at room temperature, sample PN1NS-MF, produced from sample PN1OA, completely lost colloidal stability with formation of sediments, as shown in Figure 5. This trend was followed by MF samples presenting reduced values of chemisorbed OA species, namely, MF samples produced from POA, PN2OA, POX1OA, and POX7OA powders. After aging for 2 months samples PNS-MF, PN2NS-MF, POX1NS-MF, and POX7NS-MF lost colloidal stability with formation of sediments. The MF sample produced from POX3OA (POX3NS-MF) presented the highest colloidal stability, exhibiting no significant change in the R_H value nor any sedimentation in the time window of 24 months (see Figure 5). Therefore, excluding the presence of particle aggregation, as in the case of sample PN1NS-MF, the colloidal stability of the oil-based MF samples investigated in the present study increases with the amount of the chemisorbed OA species. Note that physisorbed species are usually desorbed out from the nanoparticle surface upon aging and/or dilution of the MF sample, reducing the steric repulsion among neighboring particles, thus leading to reduction of the colloidal stability. Furthermore, one might expect that, when the optimum amount (full monolayer) of chemisorbed molecules onto the nanoparticle surface is reached, any additional physisorbed molecules may contribute to reduce the colloidal stability.⁵⁸ Regarding the aspects presented above, MF samples produced from POX3OA revealed the highest chemisorbed (ξ^C) grafting coefficient, no detectable physisorbed (ξ^P) grafting coefficient, and the highest colloidal stability. Finally, our data indicated a strong correlation between colloidal stability and the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio (see Table 1) or, alternatively, the oxidation profile. Note from Table 1 that sample POX3 presents the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio around 40, whereas sample POX1 presents a lower Fe³⁺/Fe²⁺ ratio (around 23), and samples PN1, PN2, and POX7 exhibit higher Fe³⁺/Fe²⁺ ratios (from 62 to 72). In addition, note from Table 2 that sample POX3OA shows the highest chemisorbed grafting coefficient

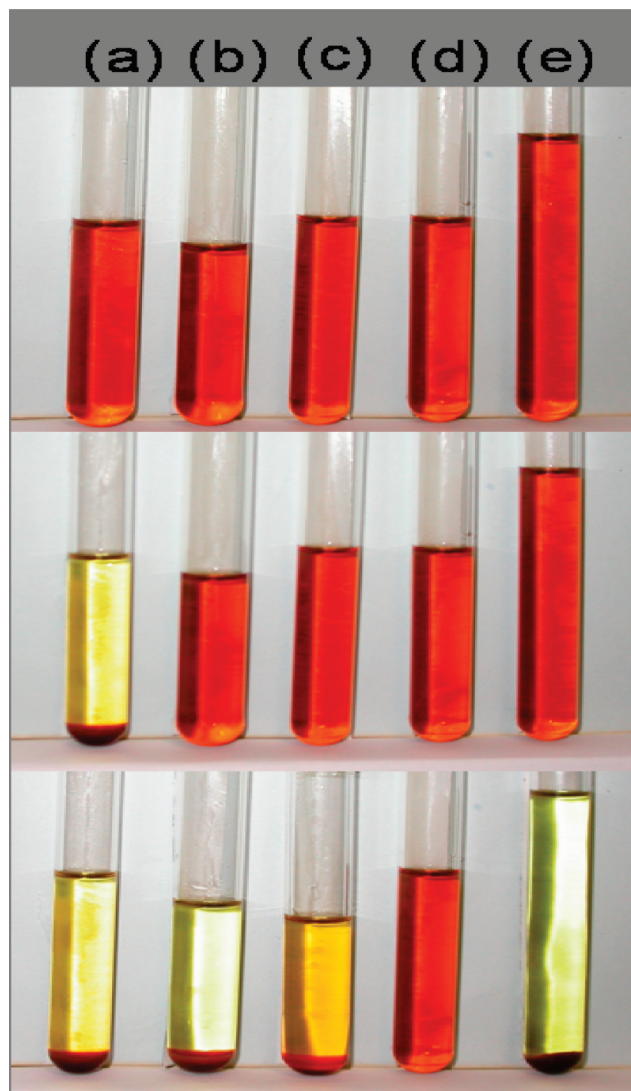


Figure 5. Pictures showing the MF samples' stability: PN1NS-MF (a), PN2NS-MF (b), POX1NS-MF (c), POX3NS-MF (d), and POX7NS-MF (e). Top images display the freshly prepared fluids, middle after seven days aging at room temperature, and bottom after 24 months. Note that only sample POX3NS-MF (d) remained stable (no sedimentation after 24 months).

(ξ^C) with no detectable physisorption, revealing the influence of the magnetite oxidation upon the surface OA adsorption. Considering that sample POX3NS-MF presented the highest colloidal stability, with no visible sedimentation after aging for 24 months, we claim that the OA-coated particles with Fe³⁺/Fe²⁺ ratio values well above and well below 40 (2.5% of Fe²⁺ content) presented reduced colloidal stability in insulating mineral oil.

The Raman spectrum recorded using pure OA (provided in the Supporting Information) and the Raman spectrum of sample POX3OA (see Figure 6) were obtained at 0.5 mW laser excitation intensity. This laser intensity (0.5 mW) was used in order to avoid any possible sample degradation due to laser annealing.⁶¹ The Raman spectrum of OA shows peaks at 1308, 1449, 2858, and 2902 cm⁻¹, attributed to the -CH₂- twisting mode, -CH₂- scissoring mode, and symmetric and asymmetric -CH₂- stretching mode, respectively. Regarding the Supporting Information, Raman bands peaking at 1079 and 1661 cm⁻¹ were assigned to C-C and C=C modes, respectively.⁶² For sample POX3OA, the Raman features (see Figure 6) observed in the spectral region from 150 to 800 cm⁻¹ were assigned to

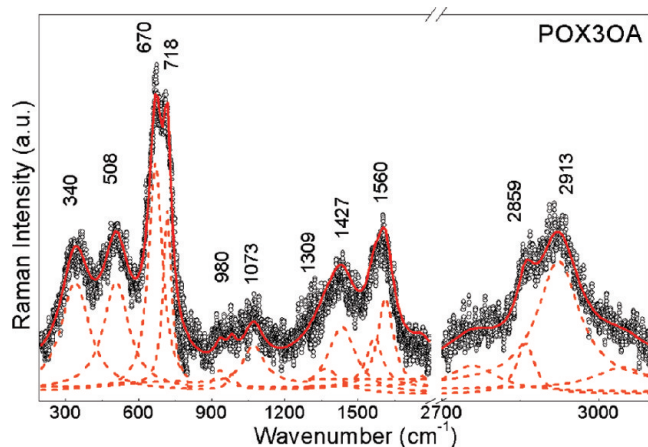


Figure 6. Room-temperature Raman spectrum recorded from sample POX3OA.

vibrational modes from the iron-oxide-based structure ($2 E_g$, T_{2g} , and A_{1g}), whereas the band around 1400 cm^{-1} is characteristic of nanosized maghemite.^{63–65} The fitting procedure applied to the Raman spectrum, using Lorentzian-like components, revealed the presence of structures at 340, 508, 670, 718, and 1427 cm^{-1} . Furthermore, the Raman bands observed at 980 and 1309 cm^{-1} (see Figure 6) can be attributed to $-\text{CH}_2-$ modes associated with organic fragments of OA species, whereas Raman bands peaking at 1073 and 1560 cm^{-1} may suggest disordered carbon⁶⁶ and/or a mixture of ligands at the nanoparticle surface. Indeed, the Raman modes observed at 2859 and 2913 cm^{-1} can be attributed to symmetric and asymmetric $-\text{CH}_2-$ stretching modes, as has been observed in the Raman spectrum of pure OA.

Raman measurements were also performed as a function of the laser excitation intensity (0.5–16.1 mW) for all investigated samples. At lower laser excitation intensities, the Raman spectra (not shown) of all uncoated samples (PN1, PN2, POX1, POX3, and POX7) revealed the characteristic bands of maghemite.⁶⁵ However, we found the onset of the hematite Raman peaks at the laser excitation intensity of 3.2 mW in all uncoated samples. This finding indicates that different oxidation treatments do not affect the uncoated samples' response under laser annealing. Likewise, Raman spectroscopy was used to investigate the OA-coated samples (PN1OA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA) under different laser excitation intensities (0.5, 1.6, 3.2, 6.4, and 16.1 mW). The Raman spectra of samples POX1OA and POX3OA, recorded under different laser excitation intensities, are shown in Figure 7a,b, respectively. At this point, we should emphasize that samples POX1OA and POX3OA presented a similar total mass loss (see Table 2) but different decomposition profiles associated with the OA coating. Under 0.5 mW laser excitation intensity, the Raman features observed for both samples are quite similar, revealing the characteristic bands of maghemite in the lower ($150\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$) spectral range and bands related to the OA coating in the higher ($2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$) spectral range. However, the Raman spectrum of sample POX1OA recorded under 1.6 mW laser excitation intensity (see Figure 7a) reveals new features at 222 and 287 cm^{-1} . These new features (222 and 287 cm^{-1}) are characteristic Raman modes of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), revealing the presence of both phases, maghemite and hematite, due to laser annealing. At the same laser excitation intensity (1.6 mW), the characteristic symmetric and asymmetric $-\text{CH}_2-$ stretching modes peaking at 2859 and 2913 cm^{-1} disappear from the spectrum of sample POX1OA, while the intensity of the Raman

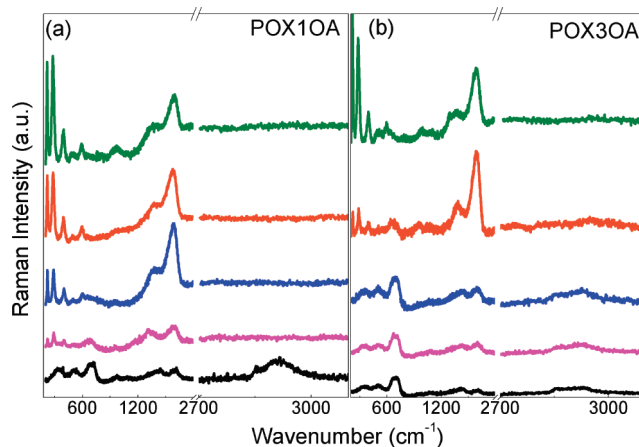


Figure 7. Room-temperature Raman spectra recorded for samples (a) POX1OA and (b) POX3OA using the laser excitation intensity set at (from bottom to top) 0.5, 1.6, 3.2, 6.4, and 16.1 mW.

band attributed to disordered carbon (around 1600 cm^{-1}) increases. Differently, the Raman spectrum of sample POX3OA (Figure 7b) shows the onset of the hematite phase only at 6.4 mW laser excitation intensity. In addition, under 6.4 mW laser excitation intensity, the Raman spectrum of sample POX3OA still shows the characteristic OA-coating bands ($-\text{CH}_2-$ stretching modes) in the higher ($2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$) spectral range, while the disordered carbon band intensity (around 1600 cm^{-1}) increases. These findings can be understood on the basis of the amount of chemisorbed OA species at the nanoparticle surface. Once sample POX1OA presents a lower OA grafting coefficient (1.2 nm^{-2}) compared with sample POX3OA (2.6 nm^{-2}), the optically induced phase change from maghemite to hematite occurs at a lower laser excitation intensity. As far as the optically induced phase change threshold is concerned, the same trend was also observed in the Raman data of samples PN1OA and PN2OA. Whereas the characteristic hematite Raman peaks appear under 6.4 mW laser irradiation for sample PN1OA, the onset of the hematite Raman peaks for sample PN2OA occurs at 3.2 mW laser irradiation. These findings suggest that the nanoparticle structural stability against laser irradiation depends on the chemisorbed grafting coefficient; the higher the chemisorbed grafting coefficient the higher the phase stability against laser annealing.

Magnetic characteristics of all nanosized maghemite-based samples, uncoated and OA-coated, were evaluated using magnetic hysteresis loops and zero-field-cooled (ZFC)/field-cooled (FC) magnetization curves in a wide range of temperatures. Magnetic hysteresis loop measurements were performed at 4, 77, and 300 K, recording the data in the $\pm 20 \text{ kOe}$ window. ZFC/FC magnetization curves (dc probing field set at 100 Oe) were recorded in the 4–300 K temperature range. Figures 8 and 9 show typical (sample POX3OA) hysteresis and ZFC/FC data, respectively. The inset in Figure 8 shows the details of the hysteresis loops of sample POX3OA in the $\pm 1 \text{ kOe}$ window, at different temperatures. Note from the inset in Figure 8 that no remanence (M_R) or coercivity (H_C) were observed at 300 K, as one should expect from samples containing noninteracting nanosized (about 7 nm average diameter) maghemite particles. The saturation magnetization (M_S) was evaluated using the law of approach to saturation plotting the magnetization versus the reciprocal of the applied field.⁶⁷

Low-temperature (4 K) $M \times H$ curves (data not shown) provided M_S values of 63, 62, 49, 60, and 60 emu/g for the surface-uncoated samples P, PN2, POX1, POX3, and POX7,

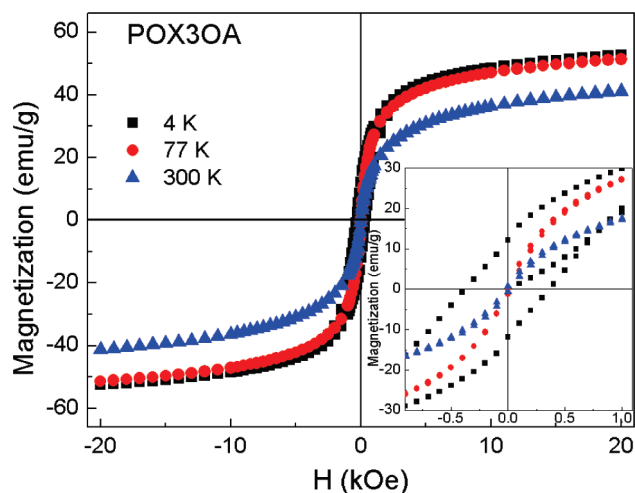


Figure 8. Magnetic hysteresis loops of sample POX3OA at different temperatures, as indicated. The inset shows the details of the $M \times H$ curves in a narrow window of field values.

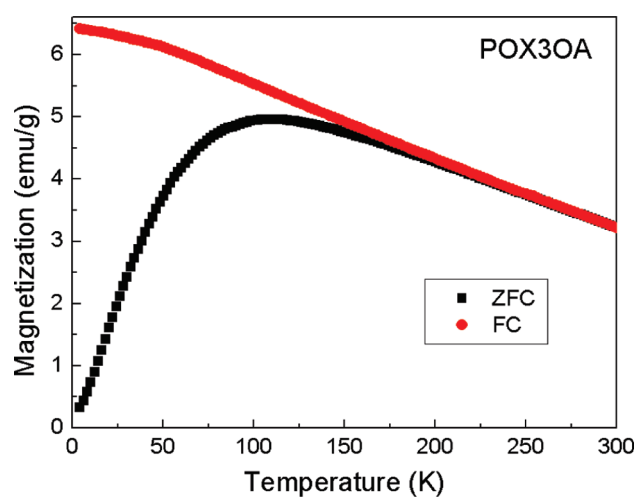


Figure 9. ZFC–FC curves of sample POX3OA recorded under 100 Oe dc applied field.

respectively. These values are smaller than the values reported for bulk maghemite at 4 K ($M_S = 85 \text{ emu g}^{-1}$). This finding is in agreement with the literature, describing the reduction of the saturation magnetization due to surface spin canting and disorder associated with broken bonds and frustration of exchange interactions.^{68,69} The ZFC/FC curves (dc probing field at 100 Oe) of the surface-uncoated samples presented a blocking temperature (T_B) of 144, 138, 128, 120, and 140 K for samples P, PN2, POX1, POX3, and POX7, respectively. The data presented above indicate that M_S and T_B values scale to each other and are sensitive to both the average particle size and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio, irrespective of the chemical route used to oxidize Fe^{2+} into Fe^{3+} (see data in Table 1). The same trends are found in the case of the OA-coated maghemite-based samples (see data in Table 2). The OA weight contribution has been subtracted to analyze the magnetization data of surface-coated maghemite-based samples. The observed saturation magnetizations of the OA-coated samples (POA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA) obtained from the hysteresis loop at 4 K were 58, 69, 57, 58, and 64 emu/g . ZFC/FC magnetization curves of samples POA, PN2OA, POX1OA, POX3OA and POX7OA exhibit the typical blocking process of an assembly of superparamagnetic particles, with a blocking temperature around 106, 118, 109, 110, and 116 K, respectively.

Regarding the investigated powder samples, inspection of the data presented in Tables 1 and 2 shows a systematic reduction of T_B due to the OA coating. In comparison to the uncoated counterparts (P, PN2, POX1, POX3, and POX7), all the investigated OA-coated samples (POA, PN2OA, POX1OA, POX3OA, and POX7OA) displayed reduced T_B values. We claim that this is mainly due to the reduction of the particle–particle dipole interaction as the OA-coated particles are not allowed to be (in average) as close together as the uncoated counterparts. Observation of the systematic higher R_H values associated with the OA-coated samples compared with the R_{XRD} values observed in the uncoated ones (see data in Tables 1 and 2) supports our explanation. As quoted in Tables 1 and 2, we found from the magnetization measurements that the M_S value of the OA-coated precursor (POA) is lower than the M_S value of the uncoated precursor (P). This finding is in agreement with the data reported in the literature regarding the surface-coating of nanosized magnetite particles with carboxylate moieties.⁷⁰ It should be emphasized here that this finding could be the actual trend for nanosized iron oxide presenting stoichiometry very close to magnetite ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \approx 2$). However, in all oxidized samples reported in this study ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \gg 2$), the OA-coating enhances the M_S value as compared with the uncoated counterparts. This observation is in opposition to the finding related to the nanosized magnetite, in which case the OA-coating leads to reduction of the M_S value. This aspect deserves more deep investigation, though it seems to be related to the availability of Fe^{3+} at surface sites. The P sample (magnetite) presents both Fe^{3+} and Fe^{2+} at surface sites, whereas the oxidized samples present mostly Fe^{3+} . Carboxylate complexation of Fe^{3+} leads to more stable complexes than carboxylate complexation of Fe^{2+} , and this fact is likely to be related to our findings.^{71,72} The stronger the surface iron sites complexation with carboxylate moieties the thinner one should expect the surface magnetic dead layer, resulting in the enhancement of the saturation magnetization. For uncoated as well as for OA-coated samples, the M_S values within the POX series increase as the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio increases (see data in Tables 1 and 2). The observed trend could be due to a combination of factors, among them the systematic increase of the average particle size, the improvement of the crystallinity due to the thermal treatment under oxygen stress, and the approach to the stoichiometry of pure maghemite, the latter supported by the evolution of the unit cell parameter.

Conclusions

Native magnetic iron oxide-based nanoparticulated materials with an average diameter around 6 nm and presenting stoichiometry very close to maghemite were produced via oxidation of a freshly precipitated magnetite sample. Two different routes of oxidation of nanosized magnetite were employed in the present study, each one using progressive oxidative stress, resulting in five different native iron oxide nanoparticulated samples. All native iron oxide samples were surface-functionalized using oleic acid, suspended in insulating mineral oil and evaluated in terms of their colloidal stability. Thermogravimetric analysis of the surface-functionalized samples indicated the strong influence of the oxidation protocol upon the oleic acid anchoring at the nanoparticle surface, as indicated by the relative content of physisorbed and chemisorbed species. We found the smallest hydrodynamic diameter and the highest colloidal stability associated with the suspension containing oleic acid chemisorbed (exclusively) onto iron oxide nanoparticles. The highest colloidal stability was observed for the surface-functionalized nanoparticle produced via bubbling oxygen gas

through an acidic suspension of the as-precipitated magnetite, leading to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 40$ (2.5% of Fe^{2+} content). Besides the best colloidal stability provided by the highest content of oleic acid chemisorption, the core iron oxide presented the highest stability against phase change to hematite induced by laser annealing. We found the oxidation of magnetite via bubbling oxygen gas through its acidic suspension more appropriate for modulating the characteristics of the end product, including the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio, particle size, and lattice constant, as quoted in Table 1. Despite the oxidation process and, therefore, the details of the end product, we found a systematic reduction of the blocking temperature due to the oleic acid coating, here mainly attributed to the reduction of the dipole–dipole interaction. Finally, we found the enhancement of the saturation magnetization associated with the carboxylate complexation of the Fe^{3+} -rich terminated surface in iron oxide nanoparticles as opposed to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -terminated surfaces, as in the case of magnetite. This finding is claimed to be mostly related to the enhancement of the superexchange interaction taking place at the terminated surface due to the higher strength of the Fe^{3+} –carboxylate complex in comparison with the strength of Fe^{2+} –carboxylate complex, leading to the reduction of the effective magnetic dead layer thickness.

Acknowledgment. The financial support from the Brazilian agencies, MCT/CNPq, FINEP, CAPES, FUNAPE, and FINATEC, is gratefully acknowledged. The authors would like to thank Prof. Sonia Nair Bao for TEM measurements.

Supporting Information Available: Raman spectrum recorded using pure oleic acid (Figure 1S). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Segal, V.; Rabinovicj, A.; Natrass, D.; Raj, K.; Nunes, A. *J. Magn. Mater.* **2000**, 215–216, 513.
- Sartoratto, P. P. C.; Neto, A. V. S.; Lima, E. C. D.; Rodrigues de Sá, A. L. C.; Moraes, P. C. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 10Q917.
- Kopčanský, P.; Toměo, L.; Marton, K.; Koneracká, M.; Timko, M.; Potočková, I. *J. Magn. Mater.* **2005**, 289, 415.
- Cunha, F. R.; Couto, H. L. G.; Marcelino, N. B. *Magneto-hydrodynamics* **2007**, 43, 421.
- Islam, T.; Josephson, L. *Cancer Biomarkers* **2009**, 5, 99.
- Kodama, R. H. *J. Magn. Mater.* **1999**, 200, 359.
- Battle, X.; Labarta, A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, R15.
- Liao, W.; Chen, X.; Chen, Y.; Pu, S.; Xia, Y.; Li, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 151122.
- Magnani, M.; Galluzzi, L.; Bruce, I. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 9.
- Babič, M.; Horák, D.; Trchová, M.; Jendelová, P.; Glogarová, K.; Lesný, P.; Herynek, V.; Hájek, M.; Syková, E. *Bioconjugate Chem.* **2008**, 19, 740.
- Valdés-Solís, T.; Rebolledo, A. F.; Sevilla, M.; Valle-Vigon, P.; Bomati-Miguel, O.; Fuertes, A. B.; Tartaj, P. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1806.
- Guo, Q.; Teng, X.; Rahman, S.; Yang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 630.
- Pedroza, R. C.; da Silva, S. W.; Soler, M. A. G.; Sartoratto, P. P. C.; Rezende, D. R.; Moraes, P. C. *J. Magn. Mater.* **2005**, 289, 139.
- Grigoriev, D.; Gorin, D.; Sukhorukov, G. B.; Yashchenok, A.; Maltseva, E.; Möhwalld, H. *Langmuir* **2007**, 23, 12396.
- Paterno, L. G.; Soler, M. A. G.; Fonseca, F. J.; Sinnecker, J. P.; Sinnecker, E. H. C. P.; Lima, E. C. D.; Novak, M. A.; Moraes, P. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5087.
- Rosenzweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1985.
- Blums, E.; Cebers, A.; Mairov, M. M. *Magnetic Fluids*; Walter de Gruyter: Berlin, 1985.
- Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12798.
- Willis, A. L.; Turro, N. J.; O'Brien, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5970.
- Pascal, C.; Pascal, J. L.; Favier, F.; Elidrissi Moubtassim, M. L.; Payen, C. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 141.
- Sahoo, Y.; Pizem, H.; Fried, T.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Sukenik, C. N.; Markovich, G. *Langmuir* **2001**, 17, 7907.
- Tartaj, P.; Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreño, T.; Serna, C. J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R182.
- Sun, X.; Zheng, C.; Zhang, F.; Li, L.; Yang, Y.; Wu, G.; Guan, N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17148.
- Tourinho, F. A.; Franck, R.; Massart, R. *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 3249.
- Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2209.
- van Ewijk, G. A.; Vroege, F. J.; Philipse, A. P. *J. Magn. Mater.* **1999**, 201, 31.
- Morais, P. C.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Silva, L. P.; Azevedo, R. B.; Silva, A. M. L.; Lima, E. C. D. *J. Magn. Mater.* **2001**, 225, 37.
- Jolivet, J. P.; Belleville, P.; Tronc, E.; Livage, J. *Clays Clay Miner.* **1992**, 40, 531.
- Gnanaprakash, G.; Philip, J.; Jayakumar, T.; Raj, B. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7978.
- Segal, V.; Raj, K. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **1998**, 5, 416.
- Segal, V.; Hjortsberg, A.; Rabinovich, A.; Natrass, D.; Raj, K. *Conference Record of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Arlington, Virginia, 1998; p 619.
- Segal, V. Colloidal insulating and cooling fluid - composed of carrier liquid and non-metallic particles. U.S. Patent 5,863,455, January 26, 1999.
- Tomco, L.; Kopcansky, P.; Tomasovicova, N.; Koneracka, M.; Timko, M. *Czech. J. Phys.* **2002**, 52, A285.
- Kopcansky, P.; Tomco, L.; Marton, K.; Koneracka, M.; Potocova, I.; Timko, M.; Jadzyn, J.; Czechowski, G. *Phys. Status Solidi B* **2003**, 236, 454.
- Patel, R.; Parekh, K.; Upadhyay, R. V.; Mehta, R. V. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **2004**, 11, 301.
- Kopcansky, P.; Koneracka, M.; Timko, M.; Potocova, I.; Marton, K.; Tomco, L. *Czech. J. Phys.* **2004**, 54, D659.
- Parekh, K.; Upadhyay, R. V. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **2004**, 11, 262.
- Kopcansky, P.; Tomco, L.; Marton, K.; Koneracka, M.; Potocova, I.; Timko, M. *J. Magn. Mater.* **2004**, 272–276, 2377.
- Herchl, F.; Marton, K.; Tomco, L.; Kopcansky, P.; Timko, M.; Koneracka, M.; Kolcunova, I. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 204110.
- Herchl, F.; Kopcansky, P.; Timko, M.; Koneracka, M.; Marton, K.; Kolcunova, I.; Tomco, L. *Acta Phys. Pol., A* **2008**, 113, 569.
- Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1978; p 101.
- Dong, C.; Chen, H.; Wu, F. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 168.
- Krupicka, S.; Novak, P. *Oxide Spinels*; North-Holland Physics Publishing: Amsterdam, 1982; Vol. 3, p 192.
- International Center for Diffraction Data, PDF Card 22-1086, 2000.
- Morais, P. C.; Skeff Neto, K. *Polyhedron* **1983**, 2, 875.
- Popplewell, J.; Sakhnini, L. *J. Magn. Mater.* **1995**, 149, 72.
- Jing, Z.; Wu, S. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1213.
- Morales, M. P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M. I.; Serna, C. J.; Roig, A.; Casas, L.; Martínez, B.; Sandiumenge, F. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3058.
- Kirwan, L. J.; Fawell, P. D.; van Bronswijk, W. *Langmuir* **2004**, 20, 4093.
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.; Wiley: New York, 1986.
- Zhang, L.; He, R.; Gu, H.-C. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2611.
- Payman, R.; Holmgren, A. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 5891.
- Ayyappan, S.; Gnanaprakash, G.; Panneerselvam, G.; Antony, M. P.; Philip, J. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18376.
- Zboril, R.; Bakandritsos, A.; Mashlan, M.; Tzitzios, V.; Dallas, P.; Trapalis, C.; Petridis, D. *Nanotechnology* **2008**, 19, 095602.
- Shen, L. F.; Laibinis, P. E.; Hatton, T. A. *Langmuir* **1999**, 15, 447.
- Capelle, H. A.; Britcher, L. G.; Morris, G. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 293.
- Dhoke, S. K.; Palraj, S.; Maruthan, K.; Selvaraj, M. *Prog. Org. Coat.* **2007**, 59, 21.
- Dubois, E.; Cabuil, V.; Boue, F.; Perzynski, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7147.
- Klockenburg, M.; Hilhorst, J.; Erne, B. H. *Vib. Spectrosc.* **2007**, 43, 243.
- Payman, R.; Holmgren, A. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 5891.
- Silva, S. W.; Melo, T. F. O.; Soler, M. A. G.; Lima, E. C. D.; Da Silva, M. F.; Moraes, P. C. *IEEE Trans. Magn.* **2003**, 39, 26.
- Soderlind, F.; Pedersen, H.; Petoral, R. M.; Kall, P.-O.; Uvdal, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 288, 140.
- de Faria, D. L. A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 873.
- Chourpa, I.; Douziech-Eyrolles, L.; Ngaboni-Okassa, L.; Fouquet, J.; Cohen-Jonathan, S.; Soucé, M.; Dubois, P. *Analyst* **2005**, 130, 1395.

(65) Soler, M. A. G.; Alcantara, G. B.; Soares, F. Q.; Viali, W. R.; Sartoratto, P. P. C.; Fernandez, J. R. L.; Da Silva, S. W.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Morais, P. C. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3921.

(66) Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.

(67) Franklin, A. D.; Berkowitz, A. E. *Phys. Rev.* **1953**, *89*, 1171.

(68) Shafi, K. V. P. M.; Gedanken, A.; Prozorov, R.; Balogh, J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3445.

(69) Tung, L. D.; Kolesnichendo, V.; Caruntu, D.; Chou, N. H.; O'Connor, C. J.; Spinu, L. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7486.

(70) Daou, T. J.; Grenèche, J. M.; Pourroy, G.; Buathong, S.; Derory, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Begin-Colin, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5869.

(71) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; Grimes, R. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York, 1999.

(72) Ramadan, A. A. T.; El-Beairy, M. A.; Ismail, A. I.; Mahmoud, M. M. *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 1171.

JP908732B