

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR
PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO E POLÍMEROS POR
MEIO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

CAMILA JÉSSICA LETTI

Brasília, 16 de abril de 2013

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR
PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO E POLÍMEROS POR
MEIO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

CAMILA JÉSSICA LETTI

ORIENTADORA:

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

Brasília, 16 de abril de 2013

*Aos meus queridos pais, Elzi e
Carlos, as duas pessoas que eu mais amo
nessa vida.*

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida e Seu piedoso amor por mim.

Aos meus pais, Elzi e Carlos, que sempre acreditaram na sua única filha e nunca mediram forças para que eu obtivesse sucesso. Eu os amo muito!

À minha tia Elza, por estar por sempre por perto, pelos presentes, pelos doces, pelos passeios, enfim, pelo seu companheirismo de longa data. Eu também estarei sempre ao seu lado!

Ao tio Carlinho, pelos sanduíches, pelas brincadeiras, e principalmente, por ser mais do que um tio divertido, por ser também um tio que me ensina, me corrige e mostra meus defeitos, obrigada por me ajudar a ser uma pessoa melhor! Você é muito querido!

Ao meu avô Zená, pelo carinho, por me levar a sério sempre prestando atenção ao que eu dizia, por ser um exemplo de tolerância, pela sua fé em Deus que sempre me inspira.

À família Letti, pelo carinho, a diversão, a cumplicidade e por me ensinar que, mesmo longe, a família é insubstituível e inseparável. A todos meu amor e admiração.

À Dona Tânia, por sempre me acolher em sua casa, por sempre se preocupar em me dar uma sobremesa, por me levar pra fazer compras em lugares que o Fernando não me leva, pela confiança e o carinho depositados em mim. Obrigada por ser mais que a mãe do meu namorado, por ser minha amiga.

À professora Maria Aparecida Godoy Soler, por me convidar a entrar nesse mundo que tanto me ensina, pelo seu estímulo, pela sua confiança na minha pessoa, pelos

conselhos e principalmente pela sua amizade. É muito bom ter alguém por perto que sempre te impulsiona a ser melhor, a acreditar no melhor e te animar quando se está pra baixo.

Ao professor Leonardo Giordano Paterno, pela realização de um protocolo de síntese de nanopartículas de magnetita bem sucedido, pela disponibilidade para me atender, pelo entusiasmo no laboratório e pelas piadas “nerds” inesquecíveis. A – tum!

À professora Nádia Köche, pela orientação das minhas atividades no Laboratório de Física 1, por compartilhar sua experiência profissional, pela compreensão das minhas dificuldades e pelo carinho.

Ao professor Sebastião William da Silva, pelas incontáveis assistências no laboratório, pelas conversas amistosas e ótimo desempenho como churrasqueiro nas confraternizações do grupo, a expectativa para estes eventos é sempre muito grande.

Ao Dr. Gustavo Braga Alcântara, por me acompanhar nos primeiros passos do trabalho, pelos conselhos, pelas conversas, sua irreverência e por ser sempre um exemplo de pessoa e pesquisador.

Ao Nilton Claudio Oliveira, por todo apoio no laboratório de química, pela realização da síntese e caracterização do coloide magnético, indispensável para este projeto, pelos trabalhos conjuntos e pelas discussões a cerca do trabalho.

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.

À professora Grace Ferreira Ghesti, do Instituto de Química da UnB, pela disponibilização da estufa, usada para realização deste trabalho.

À Camila Messias e Fábio Nakagomi por compartilharem seu conhecimento e tempo, sempre dispostos a ajudar, pelo carisma e a sincera amizade. A Camila me ensinou que um grupo é um grupo e anda junto; e o Fábio, me ensinou que se pode sim ser uma pessoa simples e ter gostos complicados.

Ao Raphael Monforte, Jéssica Versiani e Nábila Paixão, que apesar do pouco tempo que compartilhamos, muito aprendemos juntos e uns com os outros também, além do carinho mútuo. Desejo a vocês muito sucesso, serão sempre amigos queridos!

Às alunas de graduação, Ísis, Maísa, Camille e Lorena, com que compartilhei minha pouca experiência, pelas conversas, a rotina que vivíamos e a amizade que construímos

Às minhas colegas e amigas Lizbet, Vanessa, Queila, Aline e Nádia pelas horas a fio de estudo, as discussões sobre as disciplinas e projetos, e por serem amigas tão queridas.

À Ana Paula, Luis Miguel e Julhyana, pelo companheirismo, amizade, ajuda nos trabalhos mais complexos, as discussões sobre nossos trabalhos e enfim, ainda temos um caminho a percorrer como uma equipe.

À Alessandra, por ser uma amiga tão especial, sempre disposta a me ouvir e me ajudar, por ser uma excelente aprendiz e colega de trabalho.

Aos alunos de pós-graduação do Instituto de Química, Lucas Gaio, Elon Ferreira Freitas e Júlia Marina Müller, pelo apoio cedido para realização do meu trabalho.

Aos funcionários da secretaria do Instituto de Física, Sandra e Thalles, pela disponibilidade e simpatia.

À Capes, por prover o desenvolvimento deste trabalho.

Ao DPP e à FAD-DF, pelo auxílio financeiro cedido para participação em eventos.

Por último, mas um dos mais importantes, ao Fernando Nast, pelo amor dedicado, paciência quase sem fim, companheirismo em todos os momentos, força cedida para superar meus obstáculos e me tomar como sua companheira, se Deus quiser até os nossos últimos dias desta vida terrena.

“Quando te sentires angustiado, acredita que há saída, sem murmúrio. É hora de ires invocando e rezando, sem te enterrares em queixas.”

Ambrósio de Milão

“Orai como se tudo dependesse de Deus, e trabalhai como se tudo dependesse de vós.”

Inácio de Loyola

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de oxidação de nanopartículas de magnetita encapsuladas em matriz polimérica por meio da espectroscopia Raman. Os nanocompósitos híbridos formados por partículas de magnetita e polieletrólito poli(estireno sulfonato de sódio) foram depositados por meio da técnica de automontagem camada por camada. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por meio da técnica de coprecipitação em meio aquoso e posteriormente estabilizadas como coloide magnético ácido. A dispersão coloidal foi empregada como fonte de nanopartículas para a fabricação dos nanocompósitos formados por multicamadas de nanopartículas de magnetita e de polieletrólito, com espessura na faixa de 20 a 200 nm. O monitoramento do crescimento dos filmes foi realizado por meio da espectroscopia UV-vis, enquanto a morfologia da superfície dos nanocompósitos depositados foi investigada por meio da técnica de microscopia de força atômica. A análise dos espectros Raman mostrou que o processo de oxidação das nanopartículas de magnetita encapsuladas na matriz polimérica, provocado pelo laser incidente depende da morfologia da amostra.

Abstract

The aim of this study is the preparation and characterization of hybrid nanocomposite films formed by magnetite nanoparticles and the polyelectrolyte sodium sulfonated polystyrene, assembled via the layer-by-layer technique. Magnetite nanoparticles were synthesized by aqueous coprecipitation and subsequently stabilized as an acidic magnetic colloid. The colloidal dispersion was used as a source of nanoparticles for the deposition of hybrid nanocomposite films. The oxidation of the magnetite nanoparticles embedded in the polymeric matrix was studied by Raman spectroscopy and the surface morphology of the nanocomposites was investigated by atomic force microscopy. The analysis carried out by Raman spectroscopy indicated that the oxidation process induced by the incident laser of the magnetite nanoparticles embedded in the polymeric matrix depends on the film's morphology.

Sumário

1	Introdução	1
2	Óxidos de ferro cúbicos nanoparticulados: propriedades e síntese	7
2.1	Magnetismo	7
2.1.1	Origem do magnetismo nos materiais	9
2.1.2	Materiais magnéticos	11
2.1.3	Superparamagnetismo.....	14
2.2	Óxidos de ferro	17
2.2.1	Magnetita	18
2.2.2	Maguemita	19
2.2.3	Hematita.....	20
2.3	Fluidos Magnéticos.....	20
2.3.1	Estabilização do MF	22
2.4	Compósitos formados por nanopartículas e polieletrólitos	24
2.4.1	Técnica de automontagem	25
3	Técnicas de caracterização	31
3.1	Determinação de conteúdo de Ferro	32

3.2	Razão molar $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	33
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	33
3.4	Espalhamento Dinâmico de Luz.....	35
3.5	Espectroscopia no UV-visível	36
3.6	Microscopia de Força Atômica	37
3.7	Espectroscopia Raman	39
3.7.1	O Efeito Raman	40
3.7.2	Origem do Espectro Raman	41
3.7.3	Teoria Clássica	42
3.7.4	Espalhamento em materiais cristalinos.....	45
3.7.5	Raman dos óxidos de ferro	46
4	Procedimentos Experimentais	55
4.1	Materiais.....	55
4.2	Síntese do Fluido Magnético	56
4.2.1	Caracterização das nanopartículas.....	57
4.3	Deposição dos filmes	60
4.3.1	Preparação dos substratos	61
4.3.2	Deposição dos nanofilmes por meio da técnica LbL.....	62
4.4	Morfologia dos filmes.....	63
4.5	Espectroscopia Raman dos filmes	63
5	Resultados e discussões	65

5.1	Identificação da fase do óxido de ferro nanoparticulado na forma de pó e dispersa na matriz polimérica por meio da espectroscopia Raman.....	67
5.2	Estudo do processo de oxidação de nanopartículas de magnetita, na forma de pó ou encapsuladas, em função da intensidade do laser incidente.....	70
5.3	Estudo do processo de oxidação de NPs de magnetita dispersas na matriz polimérica em função da temperatura e tempo de recozimento.....	75
5.4	Estudo do processo de oxidação de NPs de magnetita dispersas na matriz polimérica em função do número de bicamadas	79
5.5	Estudo da morfologia da superfície dos nanofilmes por meio da técnica de microscopia de força atômica.....	86
6	Conclusões	95
7	Referências Bibliográficas	98

Lista de Tabelas

- 3.1 Bandas Raman para a magnetita presentes na literatura, os índices sn , sb , l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente..... 48
- 3.2 Dados obtidos para espectro Raman da maguemita presentes na literatura, os índices sn , sb , l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente. 50
- 3.3 Bandas Raman da hematita presentes na literatura, , os índices sn , sb , l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente. 52
- 4.1 Dados obtidos para o diâmetro médio (D_{MET}), raio hidrodinâmico (rh) e potencial Zeta (ζ) das NPs além da concentração de Ferro total e razão molar $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ do FM sintetizado. 60
- 5.1 Dados obtidos do ajuste dos espectros Raman, usando funções lorentzianas, relativos aos modos vibracionais identificados com as fases Fe_3O_4 e $\gamma-Fe_2O_3$, para as amostras em pó (Po-MGN) e nanofilme $(MGN/PSS)_3$ 70
- 5.2 Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.3, para as amostras Po-MGN, e $(MGN/PSS)_3$, relacionados com cada uma

	das fases magnetita, Fe_3O_4 , MGN, maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MGU e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HMT).....	73
5.3	Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros Raman da amostra (MGN/PSS) ₁₀ submetida a tratamentos térmicos, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe_3O_4 (MGN), maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (MGU) e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HMT).	78
5.4	Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.9, para as amostras dos filmes multicamadas (MGN/PSS) _n , com n variando de 2 a 25, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe_3O_4 , MGN, maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,MGU e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HMT). Os dados desta tabela são referentes às intensidades do laser incidente 0,3; 0,6 e 1,6 mW.	82
5.5	Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.9, para as amostras dos filmes multicamadas (MGN/PSS) _n , com n variando de 2 a 25, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe_3O_4 , MGN, maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,MGU e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HMT). Os dados desta tabela são referentes às intensidades do laser incidente 4,0; 10,0 e 25,0 mW.....	83
5.6	Dados de rugosidade obtidos dos nanofilmes (MGN), (MGN/PSS) ₅ ; (MGN/PSS) _{9,5} , e (MGN/PSS) ₁₀ utilizando-se as imagens tomadas com áreas de 1 e 5 microns.....	92

Lista de Figuras

2.1	Ilustração do arranjo dos momentos de dipolo magnético (setas no interior das esferas) para cada tipo de ordenamento, conforme indicação.	13
2.2	Exemplo de curva de histerese para materiais ferro- e ferrimagnéticos com detalhes da organização dos momentos de dipolos para atingir a magnetização de saturação (nos extremos da curva).	14
2.3	Representação da posição dos átomos nos arranjos a) tetraédrico (A) e b) octaédrico (B) da estrutura espinélio cúbica. Modificado de [101].	17
2.4	Esquema da síntese das NPs de magnetita por meio do método de coprecipitação.	22
2.5	a) Ilustração da deposição de nanofilmes por meio da técnica LbL. (b) Representação da estrutura interna das NPs encapsuladas na matriz polimétrica. ...	28
3.1	Esquema das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho em cada uma das etapas de preparação dos nanomateriais.	32
3.2	Esquema das transições vibracionais dos espalhamentos Raman.	42
3.3	Espectro Raman da magnetita na forma bulk, com assinatura de simetria. Reproduzido de [153].	45
3.4	Espectro Raman para nanopartículas de maguemita com os respectivos modos vibracionais. Reproduzido de [173].	49
3.5	Espectro Raman de nanopartículas de hematita. Reproduzido de [175].	51

4.1	Fórmula estrutural do polieletrólito PSS empregado na deposição dos filmes.	56
4.2	Caracterização das nanopartículas de magnetita: a) Micrografia obtida por MET da amostra de fluido magnético iônico de magnetita, a barra de escala em preto equivale a 100 nm. b) O histograma de tamanhos gerado pela contagem das NPs a partir das. d) Espectro de UV-vis e detalhe com valores da absorbância em 480nm para cada bicamada depositada no filme.	58
4.3	Grupos funcionais na superfície dos substratos após a funcionalização com a) 3-MPS e b) solução RCA.	62
5.1	Espectros obtidos para a amostra (MGN/PSS) ₁₀ sob intensidade do laser de 4 mW.	66
5.2	Espectro Raman típico da amostra de magnetita (Po-MGN), obtido com intensidade do laser igual a 0,3 mW.	67
5.3	Espectro Raman típico do filme (MGN/PSS) ₃ obtido com a intensidade igual a 0,3 mW.	69
5.4	Espectros Raman típicos das amostras Po-MGN e (MGN/PSS) ₃ obtidos para valores de intensidade do laser incidente de baixo para cima, iguais a 0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25 mW.	71
5.5	Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT) em relação à área total do espectro Raman, para cada uma das diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW) para as amostras de magnetita pó (Po-MGN) e do filme (MGN/PSS) ₃	72
5.6	Espectros Raman obtidos para a amostra sem tratamento e após o tratamento térmico. O tempo e a temperatura do tratamento estão indicados na figura.	75

5.7	Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT), em relação à área total do espectro Raman, para cada uma dos tempos/temperaturas de recozimento. Os espectros foram obtidos da amostra (MGN/PSS) ₁₀ com intensidade do laser incidente igual a 0,6 mW.....	76
5.8	Análise termogravimétrica de PSS (linha preta), SL (linha vermelha) e PAA (linha azul), sob atmosfera sintética de ar, 50 mL min ⁻¹ , 10 K min ⁻¹ . Reproduzido de [182].	77
5.9	Espectros Raman típicos das amostras (MGN/PSS) _n , para n= 2, 3, 5, 7, 10 e 25 bicamadas a 0,3mW	79
5.10	Espectros Raman obtidos dos filmes multicamadas (MGN/PSS) _n , com n variando de 2 a 25, conforme indicado, para valores de intensidade do laser incidente de baixo para cima, iguais a 0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW.	81
5.11	Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT), em relação à área total do espectro Raman, para cada uma das diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW - note que os dados não estão em escala linear), para a amostra (MGN/PSS) _n , com n variando de 2 a 25, conforme indicado.	85
5.12	Caracterização por meio de MFA para as amostras: filme polimérico, a) topografia e b) fase; e (MGN), c) para topografia e d) para fase.	87
5.13	Caracterização por meio de MFA para as amostras: (MGN/PSS) ₅ , em e) e f), (MGN/PSS) _{9,5} , em g) e h), e (MGN/PSS) ₁₀ . Imagens da esquerda são de topografia e da esquerda de fase.....	89

5.14	Imagem em 3D dos nanofilmes: controle, em a); (MGN), em b); (MGN/PSS) ₅ , em c); (MGN/PSS) _{9,5} , em d) e (MGN/PSS) ₁₀ em e).	90
5.15	Perfis obtidos da superfície do filme composto por uma monocamada de magnetita (MGN), obtidos em 3 regiões diferentes.....	91
5.16	Dados obtidos da espessura em função do número de bicamadas para as amostras (MGN), (MGN/PSS) ₅ , e (MGN/PSS) ₁₀	93

Lista de Símbolos

- 2D - bidimensional
- 3D - tridimensional
- SPIO - *superparamagnetic iron oxides*
- MFe_xO_y - fórmula da estrutura espinélio
- Fe_3O_4 - magnetita
- $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ - maguemita
- $CoFe_2O_4$ - ferrita de cobalto
- FM - fluidos magnéticos
- NF - nanofluidos
- LbL - *layer-by-layer*
- PSS - poli(estireno sulfonato de sódio)
- e - carga elementar do elétron
- ω - frequência angular
- \mathbf{m} - momento de dipolo magnético
- J - momento orbital
- m_e - massa do elétron
- μ_z - projeção em z do momento orbital magnético
- \hbar - constante de Plank
- μ_B - magnéton de Bohr

- H - campo magnético
- B - indução magnética
- M - magnetização do meio
- V - volume
- μ_0 - permeabilidade do espaço livre
- χ - susceptibilidade
- μ - permeabilidade magnética
- μ_r - permeabilidade relativa
- T_c - temperatura de Currie
- M_S - magnetização de saturação
- M_R - magnetização remanescente
- H_C - campo coercivo
- r_c - raio crítico
- K_{tr} - constante de troca
- K_u - constante de anisotropia uniaxial
- $k_B T$ - energia térmica
- $K_{ef} V$ - energia de barreira
- τ_N - tempo de relaxação de Néel
- τ - relaxação magnética
- k_B - constante de Boltzmann
- τ_{obs} - tempo de observação
- T_B - temperatura de bloqueio
- τ_B - tempo de relaxação brownniana
- V_{hidr} - volume hidrodinâmico
- η_{FM} - viscosidade do FM

- τ_{eff} - tempo de relaxação efetivo
- $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O^{2-}$ - fórmula das ferritas cúbicas
- $MgAl_2O_4$ - espinélio, ou aluminato de magnésio
- $ZnFe_2O_4$ - ferrita de zinco
- $MgFe_2O_4$ - ferrita de manganês
- $\alpha-Fe_2O_3$ - hematita
- D_{3d}^6 - grupo de simetria espacial da hematita
- NPs - nanopartículas
- MET - microscopia eletrônica de transmissão
- EDL - espalhamento dinâmico de luz
- MCO - método colorimétrico da ortofenantrolina
- EAA - espectroscopia de absorção atômica
- MFA - microscopia de força atômica
- RM - razão molar
- N - número de partículas contadas
- C - número de intervalos de tamanhos
- $P(D)$ - distribuição log-normal
- σ - desvio padrão do diâmetro, dispersão
- $D_{méd}$ - diâmetro médio
- D_t - coeficiente de difusão translacional
- r_h - raio hidrodinâmico
- T_{abs} - temperatura absoluta (constante)
- v - velocidade da partícula
- η - viscosidade do meio.
- ζ - potencial Zeta

- ϵ - constante dielétrica do meio
- $f(ka)$ - função de Henry
- A - absorbância
- T - transmitância
- I_0 - potência do feixe que incide na amostra
- I - intensidade do laser após atravessar a amostra
- ζ - absorvidade molar
- b - espessura da amostra
- c - concentração da amostra absorvedora
- STM - *Scanning tunneling microscope*
- ν_0 - frequência do laser
- ν_v - frequência do fóton que é absorvido ou emitido no processo de espalhamento inelástico
- q - coordenada normal de vibração
- α - polarizabilidade
- P - momento de dipolo elétrico
- K_e - vetor de onda da luz espalhada
- K_i - vetor de onda da luz incidente
- K_0 - momento do fônon envolvido no processo Raman
- a_0 - parâmetro de rede da célula unitária
- H₂O d.i - água deionizada
- D_{MET} - diâmetro médio obtido por MET
- Rms - (*root-mean-square-roughness*)
- MGN – magnetite
- MGU - maguemita

➤ HMT - hematita

Capítulo 1

Introdução

Uma nova geração de materiais multifuncionais e inovadores tem surgido graças à fabricação de nanomateriais (dimensão na faixa de 1 a 100 nanômetros) [1-2], que em comparação à sua forma *bulk*, exibem diferentes propriedades magnéticas, mecânicas, ópticas, químicas e elétricas, as quais são dependentes da forma e tamanho do material [3-4]. Em adição, manipulações do tipo *bottom-up* desses nanomateriais, possibilitam o controle tanto de suas posições espaciais quanto das distâncias interpartículas, o que torna possível a construção de estruturas em duas ou três dimensões com propriedades controláveis em nível nanométrico [5]. Quando se utiliza mais de um componente para obter as nanoestruturas, as propriedades não são devidas à escala nanométrica isolada e nem exclusivamente à fase *bulk* correspondente a cada componente, mas surgem da contribuição sinérgica de ambos os elementos.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados com arquiteturas pré-determinadas e bem controladas continua a ser um grande desafio. No entanto, a química de coloides se apresenta como uma alternativa relativamente simples e acessível para a preparação de nanomateriais em comparação com métodos mais sofisticados como nanolitografia, epitaxia de feixe molecular, e *laser patterning* [6-8]. Os recentes avanços

permitiram sintetizar materiais coloidais com uma infinidade de composições químicas, proporcionando controle eficiente sobre o tamanho, forma e composição química superficial. Por exemplo, as partículas coloidais de óxido de ferro superparamagnéticas (do inglês *superparamagnetic iron oxide particles* - SPIO) são um exemplo-chave desta tendência. Elas exibem uma combinação de propriedades magnéticas não usuais, tais como o superparamagnetismo e biocompatibilidade [9-12], que as colocam como candidatas potenciais para um vasto número de aplicações tecnológicas em áreas que vão da eletrônica (mídia de gravação magnética, blindagem eletromagnética, spintrônica, etc.) à medicina em sistemas para diagnóstico e terapia (aumento do contraste de imagem por ressonância magnética, magneto-hipertermia, rotulagem celular, transporte de drogas, etc.) [13-19]. Em termos de estrutura, os materiais SPIO são formados por ferritas cúbicas de ferro com uma estrutura espinélio, representada pela fórmula MFe_xO_y onde M representa os cátions metálicos bivalentes, incluindo o próprio ferro ou então o manganês, o cobalto, o níquel, o cobre ou o zinco. Representantes mais importantes desta família de óxido de ferro são a magnetita (Fe_3O_4), a maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). Eles são geralmente elaborados como dispersões coloidais estáveis, também conhecidos como fluidos magnéticos (FM), nanofluidos (NF) ou ferrofluidos, cujas partículas são esféricas com um diâmetro inferior a 20 nm [20]. A introdução de forças de repulsão que compensem as interações dipolar e de van der Waals garante a estabilidade coloidal do FM. Agregações indesejáveis também podem ser controlados se a SPIO for incorporada em um modelo que encapsula as partículas individualmente [21-22].

As propriedades magnéticas dos materiais com base em partículas magnéticas nanométricas são dependentes das propriedades intrínsecas destas (tipo de elementos e a sua estequiometria, cristalinidade e forma, anisotropia magnética, etc.) e as interações interpartículas são praticamente inevitáveis, principalmente devido à sua elevada área de

superfície e de curto alcance inerentes a efeitos dipolares. Uma redução das distâncias interpartículas afeta muito os processos de relaxação superparamagnéticas e, entre outros efeitos indesejáveis pode levar o sistema de comportamento superparamagnético a ferromagnético. Portanto, geralmente procura-se estratégias de arranjos de nanopartículas que evitem a aglomeração das mesmas. Por outro lado, também é desejável utilizar processos que permitam o controle das distâncias interpartículas, propiciando estudos das propriedades magnéticas em função das interações interpartículas.

Os materiais híbridos construídos a partir de polímeros e partículas inorgânicas presentes em soluções coloidais têm dado uma contribuição adicional para a produção de novos nanomateriais [23-25]. Os polímeros são muito atraentes porque são relativamente baratos, de fácil processamento e estão disponíveis em um número incontável de estruturas, que podem ser isolantes, condutores e responder a estímulos mecânicos, elétricos, magnéticos, etc. Por exemplo, as nanoestruturas compostas por polímeros condutores e nanopartículas magnéticas exibem multifuncionalidades, combinando, por exemplo, condutividade elétrica e magnetização num único sistema [26-31]. Estes materiais multifuncionais híbridos podem ser obtidos usando técnicas relativamente simples, e podem ser empregados em diferentes aplicações, tais como absorvedores para bloquear interferência de campos eletromagnéticos, sensores químicos, etc. [32-35], em sensores químicos e biológicos [36-41]. Várias abordagens têm sido utilizadas para produzir nanocompósitos híbridos compreendendo partículas SPIO e polímeros. A maioria delas envolve a síntese química de polímeros, na presença da dispersão de nanopartículas magnéticas [26, 42-44] ou então a coprecipitação das partículas de óxido de ferro em uma solução polimérica [45-48].

Apesar de algum sucesso, as rotas químicas para obtenção de nanocompósitos híbridos mencionadas, invariavelmente levam à produção de materiais que precisam de um processamento adicional para produção dos filmes finos, que é a forma mais usual requerida

para a maioria das aplicações tecnológicas. Alternativamente, a deposição de monocamadas foi possível com a técnica proposta por Langmuir [49] e Blodgett, chamada de Langmuir-Blodgett (LB) [50], que requer equipamento adequado, bem como ambiente controlado. Por outro lado, a técnica de automontagem camada por camada, do inglês *layer-by-layer* (LbL) [51] é uma técnica úmida relativamente simples, e muito eficiente para o arranjo de nanopartículas em matrizes poliméricas na forma de multicamadas, propiciando um rigoroso controle a nível de monocamadas, bem como da distância interpartículas. Este método tem sido utilizado recentemente na preparação de nanofilmes magnéticos incorporando magnetita, maguemita ou ferrita de cobalto com diferentes polieletrólitos incluindo polímeros condutores. As partículas SPIO quando dispersas em meio aquoso ácido atuam como cátions podendo ser adsorvidas com vários poliânions e, quando são funcionalizadas, dependendo da cobertura, podem ser empregadas como poliânions ou policátions [52-65].

A magnetita, Fe_3O_4 , é um óxido de ferro cúbico de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades elétricas e magnéticas notáveis, porém oxida naturalmente. Na maioria das aplicações o controle parcial ou total do processo de oxidação é muito importante. A baixas temperaturas de oxidação ($< 300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) usualmente ocorre a formação da maguemita, que mantém a estrutura espinélio, onde os íons de Fe (II) do sítio octaédrico são oxidados para Fe(III). A maguemita pode ser considerada como uma forma de magnetita com vacâncias, e apresenta a fórmula química $\square_{1/3}\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$, onde \square representa um sítio de vacância no cristal. Para altas temperaturas de oxidação da magnetita, ocorre a formação da hematita, que apresenta uma estrutura romboédrica. Porém, quando o material tem dimensão nanométrica, possui uma grande área superficial em comparação ao seu volume, o processo de oxidação é facilmente induzido mesmo à temperatura ambiente [17]. Vários estudos sobre o mecanismo de oxidação têm sido realizados em magnetita bulk [149], na forma de filmes [71] ou de nanopartículas [179].

Os resultados obtidos pelo grupo com a análise de secção transversal de multicamadas de maguemitita e polímeros por meio de microscopia eletrônica de alta resolução [65], e confirmados com os dados de impedância [68] mostraram que as nanopartículas (NPs) dos óxidos de ferro são encapsuladas pelas cadeias poliméricas. O objetivo deste projeto é estudar o efeito deste encapsulamento no processo de oxidação das NPs de magnetita em função da intensidade do laser incidente ou de recozimentos térmicos, por meio da espectroscopia Raman [69-70]. Em adição o estudo do processo de oxidação de magnetita será realizado em amostras de espessura muito pequena, a partir de dez nanômetros.

O desenvolvimento deste projeto de pesquisa complementa os resultados já obtidos nas investigações de materiais nanoestruturados formados por partículas SPIO e polímeros desenvolvidos pelo grupo. Por exemplo, há mais de cinco anos a técnica LbL foi introduzida no grupo para preparação de nanofilmes magnéticos. Os resultados pioneiros mostraram que o sistema de multicamadas de polianilina/maguemitita apresentou comportamento superparamagnético, preservando assim as características magnéticas da partícula na forma de pó [62, 64-65]. Entretanto, observou-se um aumento na temperatura de bloqueio do sistema à medida que mais bicamadas foram sendo depositadas, fato este que pode ser considerado um indicativo do aumento da interação entre as partículas. Este efeito de interação entre as partículas foi estudado em detalhes por meio de medidas de susceptibilidade AC, e de simulações [66-67] em amostras variando-se o número de bicamadas e a concentração de NPs no FM, bem como com [64-65]. Visando aplicações em sensores químicos, foram realizadas medidas de impedância em filmes LbL formados por NPs de ferrita de cobalto e os polieletrólitos PANI, e lignina sulfonada. Os resultados mostraram que essas nanoestruturas são altamente sensíveis à presença de NaCl na solução. A introdução de NPs de cobalto nos filmes deixa-os muito mais sensíveis comparando-se com o filme controle formado apenas por polímeros [40].

Os filmes nanoestruturados fabricados neste trabalho utilizando a técnica LbL são formados por nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS. As NPs de magnetita foram sintetizadas por meio da técnica de coprecipitação em meio aquoso, e apresentam características magnéticas muito importantes como alta magnetização de saturação, além de compatibilidade biológica e a possibilidade de funcionalização de sua superfície com diferentes agentes. O poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS foi escolhido para ser usado como polieletrólito aniônico devido ao seu interesse tecnológico. Este material tem sido utilizado, por exemplo, em membranas para separação de materiais e [72,73] em dispositivos optoeletrônicos, [74,75]. Vários estudos descrevem a produção de nanocompósitos utilizando PSS e nanopartículas de ouro [76-78], nanopartículas de sílica [79, 80], nanotubos de carbono [81] e nanopartículas magnéticas. [54, 56, 61].

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o Capítulo 2 discute as propriedades das nanopartículas magnéticas e a técnica de automontagem; o Capítulo 3 apresenta as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho; o Capítulo 4 mostra os detalhes dos procedimentos experimentais e as características dos materiais sintetizados e/ou preparados; o Capítulo 5, os resultados e discussões, e, finalmente, o Capítulo 6, com as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Óxidos de ferro cúbicos nanoparticulados: propriedades e síntese

2.1 Magnetismo

O primeiro material magnético conhecido foi a magnetita (Fe_3O_4), pois seu poder de atrair o ferro era conhecido há 2500 anos. Apesar de ser encontrada em abundância no planeta, recebeu este nome devido à sua descoberta na Magnésia, distrito da Grécia Antiga e atual Turquia [82].

A primeira referência ao magnetismo escrita, afirmando que “ímãs atraem o ferro”, é atribuída a Tales de Mileto (aproximadamente 634-546 a. C.). Na literatura chinesa também há relatos, como as do escritor chinês Guanzhong (645 a. C.), e em períodos posteriores, que fazem referência a ímãs. Acredita-se que as bússolas foram inventadas durante a dinastia Qin (221-206 a. C.) [83].

O avanço nos estudos sobre magnetismo só ocorreu após Oersted, que descobriu em 1820 que um campo magnético pode ser gerado por uma corrente elétrica. Em seguida, utilizando com sucesso esse conhecimento, Sturgeon produziu o primeiro eletroímã em 1825.

Embora muitos cientistas famosos tenham estudado os fenômenos relacionados ao magnetismo fazendo uma abordagem teórica (Gauss, Maxwell e Faraday), foram principalmente os físicos do século 20 que fizeram uma descrição adequada dos materiais magnéticos e lançaram os fundamentos que levaram às suas aplicações tecnológicas. Por exemplo, Curie e Weiss conseguiram esclarecer o fenômeno da magnetização espontânea e sua dependência com a temperatura. A existência de domínios magnéticos foi proposta por Weiss para explicar como um material pode ser magnetizável e, no entanto, apresentar uma magnetização líquida igual à zero. As propriedades das paredes de tais domínios magnéticos foram estudadas em detalhe por Bloch, Landau e Néel [84].

O magnetismo tem muitas aplicações práticas, da geologia à gravação magnética, dos ferrofluidos à medicina. Por exemplo, no estudo da evolução do magnetismo da Terra, na datação de rochas magnéticas e de atividades antrópicas passadas [85], o processo de biomineralização, encontrado em insetos, pássaros e outras criaturas [86], o transporte de drogas que podem ser direcionadas a órgãos ou tecidos específicos [87] e a gravação magnética. A aplicação em dispositivos, especialmente dispositivos de spintrônica, representa uma fronteira em grande expansão [88].

Como consequência do enorme progresso da tecnologia aplicada à obtenção de materiais magnéticos, pode-se citar a descoberta, em 1983, de novos ímãs de neodímio, ferro e boro (Nd-Fe-B). O mercado mundial de materiais magnéticos duros (ou permanentes), até meados de 2005, era da ordem de US\$ 1 bilhão ao ano, porém o mercado dos bens que dependem deles é dezenas de vezes maior e continua crescendo rapidamente [89].

Este capítulo apresenta uma introdução sobre as propriedades dos materiais magnéticos, em particular sobre o ordenamento ferro- e ferrimagnético, a origem do superparamagnetismo, bem como as propriedades estruturais dos principais óxidos de ferro tratados neste trabalho, e sua dispersão formando coloides magnéticos. Por fim, as técnicas

de fabricação de nanocompósitos são discutidas, com ênfase na técnica de automontagem camada por camada para produção de nanocompósitos.

2.1.1 Origem do magnetismo nos materiais

Todos os materiais sólidos respondem a um campo magnético aplicado, sendo que esta resposta depende de fatores como a estrutura atômica, condições de pressão e de temperatura, etc. Em geral, são considerados materiais magnéticos aqueles que são caracterizados por um comportamento ferro- ou ferrimagnético. Os momentos magnéticos dos átomos têm origem nos momentos atômicos orbitais angulares e nos momentos de spin. As propriedades magnéticas da matéria têm origem essencialmente nos momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos, e de elétrons desemparelhados. Como exemplos de camadas incompletas pode-se citar a camada 3d (no caso dos elementos do grupo do ferro), ou a camada 4f (nas terras-raras). Para um elétron de carga $-e$ que se move numa órbita circular com frequência angular w , seu momento de dipolo magnético \mathbf{m} é dado por [90]:

$$\mathbf{m} = (\text{corrente}) \times (\text{área}) = I\pi r^2 = -\frac{ew}{2\pi}\pi r^2 = -\frac{ew}{2}r^2 \quad (2.1)$$

Em que r é o raio da órbita. Este momento é perpendicular à órbita circular que o elétron descreve. E momento orbital (J) de um elétron de massa m_e e velocidade \mathbf{v}_e , é dado por:

$$\mathbf{J} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}_e = m_e w r^2 \quad (2.2)$$

Combinando as equações, substituindo a equação 2.2 na equação 2.1, tem-se uma expressão para o momento de dipolo magnético de um elétron em termos do momento angular:

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{J} \quad (2.3)$$

Considerando-se o menor valor do momento orbital magnético em uma direção, por exemplo, a direção z, tem-se:

$$m_z = -\frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.4)$$

Sendo o momento angular orbital uma grandeza quantizada, assumindo apenas valores múltiplos da constante de Planck \hbar , seu menor valor possível é chamado de magnéton de Bohr μ_B , com valor de $9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, em unidades S.I.:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.5)$$

Além desse momento orbital, o elétron possui também o momento de spin, sendo que, estes dois momentos são dados por:

$$\mathbf{m} = -g\mu_B\mathbf{J} \quad (2.6)$$

Em que g é igual a 2 para o momento de spin; e 1 para o momento orbital.

Quando um campo magnético \mathbf{H} é aplicado a um material, a resposta deste é chamada de indução magnética, \mathbf{B} . A relação entre \mathbf{B} e \mathbf{H} é uma propriedade do material. Em alguns materiais (e no espaço livre), \mathbf{B} é uma função linear de \mathbf{H} , mas em geral essa dependência é mais complexa. A equação que relaciona \mathbf{B} e \mathbf{H} é (em unidades cgs) [90]:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (2.7)$$

Em que \mathbf{M} é a magnetização do meio. A magnetização é definida como o momento magnético por unidade de volume,

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \quad (2.8)$$

\mathbf{M} é uma propriedade do material, e depende dos momentos magnéticos individuais dos íons, átomos ou moléculas constituintes, e sobre a forma como estes momentos interagem uns com os outros. A unidade cgs de indução magnética é chamada gauss. A relação em unidades SI entre \mathbf{B} , \mathbf{H} e \mathbf{M} é:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.9)$$

Em que μ_0 é a permeabilidade do espaço livre. A unidade de \mathbf{M} é a mesma de \mathbf{H} (A/m), e a de μ_0 é weber/(A.m), também conhecido como henry/m. Assim a unidade de \mathbf{B} é weber/m² ou tesla (T), em que 1 gauss = 10⁻⁴ tesla.

2.1.2 Materiais magnéticos

O comportamento magnético dos materiais pode ser classificado de acordo com sua resposta a um campo magnético aplicado, dada pela relação entre \mathbf{M} de \mathbf{H} , que é chamada de susceptibilidade:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (2.10)$$

A razão entre \mathbf{B} e \mathbf{H} , também indica a resposta do material ao campo magnético e é chamada de permeabilidade:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \quad (2.11)$$

A permeabilidade magnética de um material não é em geral constante, mas depende do valor do campo \mathbf{H} e pode-se definir a permeabilidade relativa μ_r de um meio em termos da permeabilidade magnética do espaço livre μ_0 :

$$\mu_r = \mu/\mu_0 \quad (2.12)$$

Substituindo-se as equações 2.10 e 2.11 na equação 2.7 se obtém a relação (em unidades cgs) entre a permeabilidade e susceptibilidade:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (2.13)$$

A relação correspondente entre a permeabilidade e susceptibilidade em unidades SI é:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (2.14)$$

Os materiais magnéticos são classificados de acordo com o arranjo dos seus momentos de dipolo magnético quando estão na presença ou não de um campo magnético externo, conforme esquemas apresentados na Figura 2.1, e podem ser classificados em:

Diamagnéticos: são materiais que não possuem momento magnético na ausência de um campo externo. Ao se aplicar um campo magnético, sofrem uma fraca indução dos dipolos antiparalela à direção do campo, ou seja, possuem uma indução muito pequena e com susceptibilidade negativa, da ordem de -10^{-6} a -10^{-3} ;

Paramagnéticos: possuem dipolos magnéticos aleatoriamente orientados que são alinhados na direção do campo magnético aplicado. Possuem susceptibilidade magnética positiva pequena da ordem de 10^{-6} a 10^{-1} ;

Ferromagnéticos: são os materiais que possuem magnetização espontânea abaixo de certa temperatura, chamada de temperatura de Curie (T_c). Acima de T_c a energia térmica é alta o suficiente para desordenar os momentos magnéticos. Como as órbitas atômicas destes materiais não são completamente preenchidas, eles exibem estados magnéticos ordenados mesmo na ausência de um campo magnético;

Ferrimagnéticos: de comportamento similar aos ferromagnéticos, também exibem magnetização espontânea, resultante de momentos dipolares com diferentes magnitudes

alinhados antiparalelamente. Seu ordenamento magnético é perturbado por agitação térmica, e perdem sua magnetização acima de T_c ;

Antiferromagnéticos: seus momentos magnéticos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante zero.

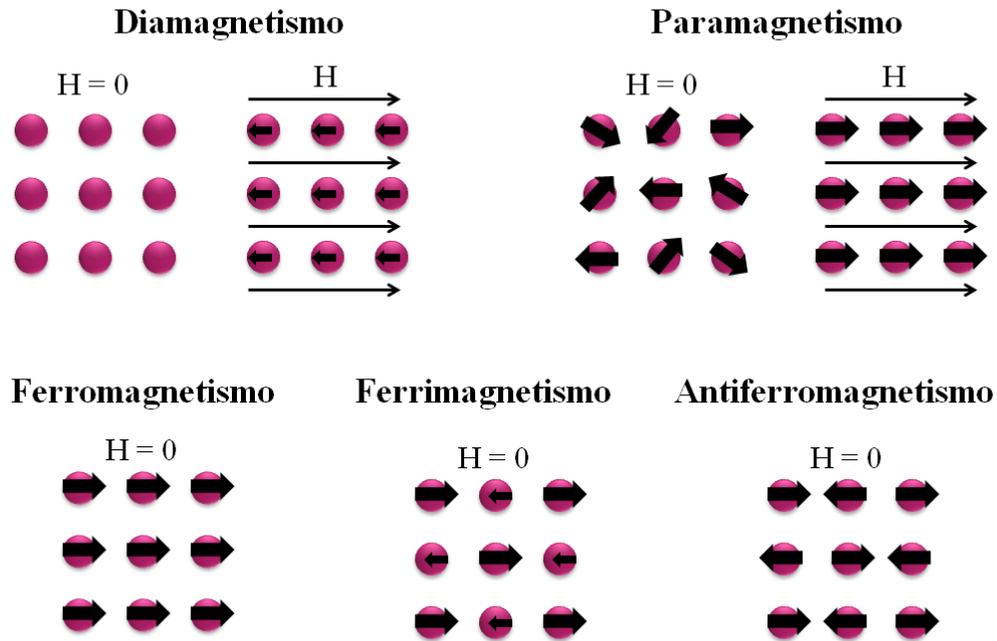


Figura 2.1: Ilustração do arranjo dos momentos de dipolo magnético (setas no interior das esferas) para cada tipo de ordenamento, conforme indicação.

Curvas de M ou B versus H são chamadas de curvas de magnetização e são características do tipo de material. A Figura 2. 2 mostra uma curva de magnetização típica para materiais ferro- e ferrimagnéticos. Inicialmente, o campo aplicado é nulo e aumenta gradativamente (linha tracejada), até o material atingir a saturação. Posteriormente, o campo externo é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Observa-se que para o campo igual a zero, o valor da magnetização apresenta um valor diferente de zero, que é chamada de magnetização remanescente (M_R) ou simplesmente remanência. Em seguida, o sentido do campo é invertido e o campo reverso necessário para fazer com que a magnetização caia para zero é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_C). O campo é aumentado

novamente, até o material alcançar a saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo. Este ciclo é conhecido como curva de histerese. Em outras palavras, o ciclo de histerese mostra o quanto um material se magnetiza sob a influência de um campo magnético e o quanto de magnetização permanece nele depois que esse campo é removido.

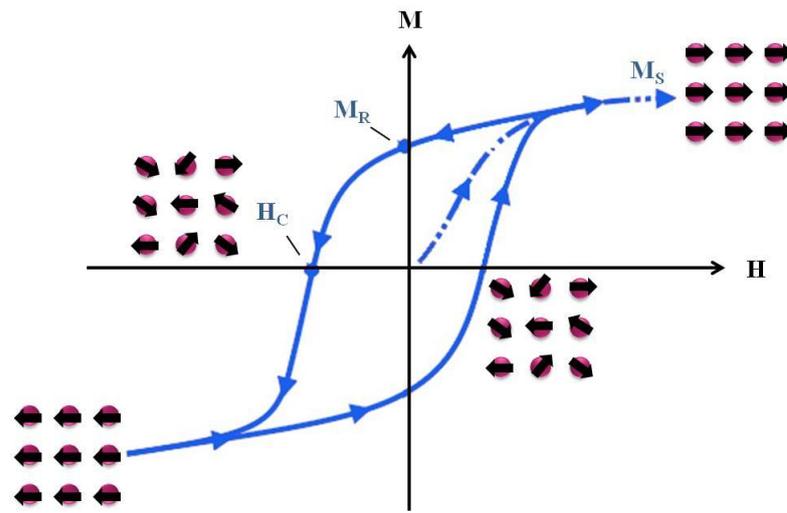


Figura 2.2: Exemplo de curva de histerese para materiais ferro- e ferrimagnéticos com detalhes da organização dos momentos de dipolos para atingir a magnetização de saturação (nos extremos da curva).

Dependendo do valor da coercividade, materiais ferromagnéticos são classificados como macios ou duros. Um magneto duro precisa de um grande campo para reduzir sua magnetização remanescente à zero. Um magneto macio é facilmente levado ao estado de saturação, mas também é facilmente desmagnetizado.

2.1.3 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo é um fenômeno que depende das dimensões do material magnético. Os materiais ferromagnéticos são formados por multidomínios, e, à medida que o tamanho da material é reduzido, não é mais possível obter uma configuração energética

favorável para continuar a dividi-los em multidomínios menores, induzindo à formação de monodomínios. Na escala nanométrica a partícula apresenta uma característica magnética que o material *bulk* não possui, o superparamagnetismo, termo atribuído por Bean e Livingston [92]. Esta denominação foi dada pelo fato destes sistemas apresentarem propriedades análogas às dos paramagnetos, porém com um momento magnético efetivo gigante.

O raio crítico r_c abaixo do qual uma partícula se torna um monodomínio é dado por [93]:

$$r_c \approx 9 \frac{(K_{tr}K_u)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.15)$$

Em que K_{tr} é a constante de troca, K_u é a constante de anisotropia uniaxial e M_s é a magnetização de saturação. Uma vez que não existem paredes de domínio para se moverem, a reversão da magnetização de uma partícula monodomínio envolve a rotação do seu momento magnético.

Quando a energia térmica $k_B T$ excede a energia da barreira $K_{ef} V$, a magnetização é facilmente revertida. Para $k_B T > K_{ef} V$, o sistema se comporta como um paramagneto, mas com um momento magnético atômico gigante, conforme mencionado. Neste caso, a energia térmica é grande o suficiente para induzir flutuações no momento magnético da partícula com um tempo de relaxação (τ_N), que foi determinado por Néel [94]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{ef} V}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann e τ_0 assume os valores na faixa de 10^{-11} - 10^{-9} s.

Para um tempo de observação particular τ_{obs} , típico para cada técnica experimental, a temperatura de bloqueio T_B é definida como [95]:

$$T_B = \frac{K_{ef} V}{k_B \ln(\tau_{obs}/\tau_0)} \quad (2.17)$$

Nesta temperatura a magnetização reversa de um conjunto de partículas idênticas de domínio único muda de bloqueada (ciclo de histerese) para desbloqueada (sem curva de histerese), esta última revelando um comportamento superparamagnético.

Na escala de tempo da medida de magnetização e acima de T_B , o momento magnético da partícula é livre para se alinhar ao campo aplicado. A descrição mais simples da magnetização de um sistema superparamagnético por ser dada pela função de Langevin de primeira ordem [96]:

$$M = M_S \left[\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (2.18)$$

Em que M_S é a magnetização de saturação e m é o momento magnético da partícula monodomínio.

No entanto, as nanopartículas magnéticas dispersas num FM podem apresentar dois mecanismos diferentes e por vezes concorrentes para relaxação do momento magnético associado à NP, o mecanismo de Néel já mencionado e o mecanismo browniano.

No relaxamento browniano, as NPs magnéticas mudam a orientação do momento magnético intrínseco por rotações aleatórias das próprias NPs dentro do líquido carreador, devido à agitação térmica. O tempo de decaimento da magnetização do FM devido a esta difusão rotacional é descrito como o tempo de relaxamento Browniano (τ_B) [97]:

$$\tau_B = \frac{3\eta_{FM}V_{hydr}}{k_B T_B} \quad (2.19)$$

Em que V_{hydr} é o volume hidrodinâmico e η_{FM} a viscosidade do FM.

Se ambos os processos de relaxação estão presentes, o mecanismo de menor tempo de relaxação dominará o comportamento do sistema, e o tempo de relaxação efetivo (τ_{eff}) será dado por [98]:

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B} \quad (2.20)$$

2.2 Óxidos de ferro

As substâncias ferrimagnéticas, como a magnetita e a maguemita, exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente e, acima da temperatura de Currie (característica de cada material), apresentam comportamento paramagnético [82]. As ferritas cúbicas são representadas pela fórmula $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$, em que M^{2+} é um cátion divalente de um metal de transição (Co, Ni, Mn, Cu, Zn e Cd, ou óxidos puros com $M=Fe$) [99-100]. A estrutura cristalina é do tipo espinélio, com fórmula geral $(A)[B]_2O_4$, sendo que A representa os sítios tetraédricos, enquanto que B os sítios octaédricos de uma unidade cúbica de faces centradas formadas por átomos de oxigênio (ver Figura 2.3).

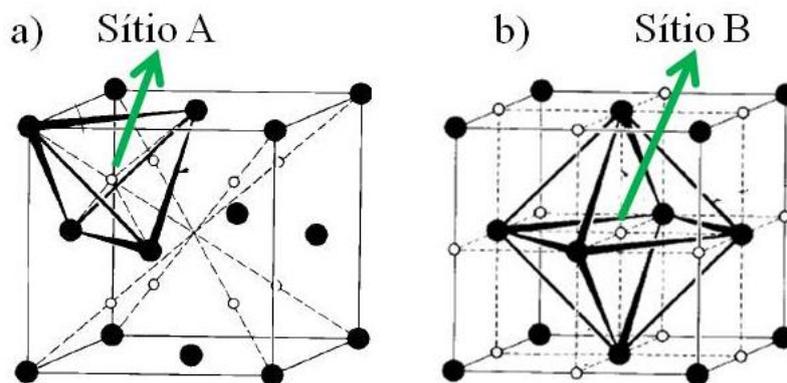


Figura 2.3: Representação da posição dos átomos nos arranjos a) tetraédrico (A) e b) octaédrico (B) da estrutura espinélio cúbica. Modificado de [101].

Na estrutura do mineral $MgAl_2O_4$, também conhecido por aluminato de magnésio, que originou o nome espinélio, os íons O^{2-} formam uma rede cúbica de face centrada, enquanto que os íons Mg^{2+} preenchem sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} preenchem os sítios octaédricos. As simetrias translacionais e locais, correspondentes ao grupo espacial O_h^7 . No caso dos óxidos de ferro, são aplicadas somente se todos os íons M^{2+} se encontrarem nos sítios tetraédricos, e todos os Fe^{3+} nos sítios octaédricos, ou seja, na estrutura espinélio normal.

A disposição dos íons de Fe^{3+} e dos metais M^{2+} na estrutura cristalina pode ocorrer em duas configurações distintas. A primeira denominada espinélio normal, ou direta ocorre quando os íons divalente M^{2+} ocupam somente os sítios tetraédricos (A) e os de Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (B). Na segunda, chamada estrutura espinélio inversa, os sítios A são totalmente ocupados por íons Fe^{3+} e os sítios B são ocupados metade por íons Fe^{3+} e metade por íons M^{2+} . Nos nanomateriais, a disposição dos íons depende da rota de síntese, podendo resultar em uma ocupação diferente dos íons, que é chamada de estrutura mista.

Como exemplo de estrutura espinélio direta, têm-se a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e a ferrita de manganês (MgFe_2O_4), enquanto que a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), a magnetita (Fe_3O_4) e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem estrutura espinélio inversa. As ferritas estudadas neste trabalho são magnetita, maguemita e hematita sintéticas.

2.2.1 Magnetita

É o material magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. Na forma cristalina possui magnetização de saturação teórica de 92 emu/g [102]. Suas propriedades magnéticas e elétricas dependem não apenas de seus raios iônicos e da valência, mas também das propriedades químicas, morfológicas, estequiométricas e dimensão, no caso de materiais nanoparticulados [103].

Conforme mencionado, a magnetita apresenta um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio inversa [104]. Cada célula unitária da estrutura espinélio contém oito células cúbicas de face centrada formadas por átomos de oxigênio. Os sítios tetraédricos são ocupados por íons Fe^{3+} e os sítios octaédricos são ocupados por um número igual de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , conforme a estrutura ilustrada na Figura 2.3

Abaixo da temperatura de 851 K, a magnetita tem comportamento ferrimagnético, com os momentos magnéticos dos sítios tetraédricos alinhados antiparalelamente aos dos sítios octaédricos. A magnetita sofre uma transição de fase de primeira ordem a 120 K (transição Verwey), com mudança de estrutura cristalina, calor latente e diminuição da condutividade. A distribuição de Fe^{3+} e Fe^{2+} em sítios octaédricos muda para uma simetria ortorrômbica abaixo da temperatura de 120 K [105]. À temperatura ambiente, a magnetita oxida facilmente, principalmente no caso de materiais nanoparticulados, mudando para a fase maguemita.

2.2.2 Maguemita

A maguemita, assim como a magnetita, também possui estrutura cristalina do tipo espinélio inversa. A principal diferença entre as duas é a presença de Fe^{3+} como o único cátion na maguemita. Cada célula unitária (cúbica) contém em média 32 íons de O^{2-} , 21,33 íons de Fe^{3+} e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos [99].

A maguemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente, e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. [106].

A maguemita é obtida por meio de oxidação da magnetita. A presença de íons de Fe^{2+} deixa a magnetita instável estruturalmente, pois estes podem ser oxidados para Fe^{3+} , gerando vacâncias no material, este processo pode ser acelerado por condições externas como aumento da pressão de oxigênio, e da temperatura e também pela incidência de um laser.

2.2.3 Hematita

Conforme mencionado, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura cristalina diferente da maguemita e da magnetita, com uma célula unitária hexagonal formada por pares de Fe(O)_6 octaédricos ligados, e pertence ao grupo de simetria espacial D_{3d}^6 [107]. Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal [99,103]. Diferente da magnetita e da maguemita, a hematita é um óxido fracamente ferromagnético à temperatura ambiente [106].

2.3 Fluidos Magnéticos

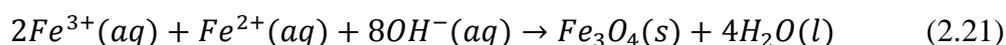
Os colóides magnéticos formados por óxidos de ferro, também chamados de fluidos magnéticos (FM) ou ferrofluidos, são sistemas coloidais estáveis, nos quais as nanopartículas magnéticas são dispersas em líquido carreador orgânico ou inorgânico [108]. Os FMs se originaram na década de 1960, quando a agência americana *NASA - National Aeronautics and Space Administration* desenvolvia uma forma de controlar combustíveis na ausência de gravidade [109]. A redução de tamanho para a escala nano era obtida por meio da moagem de partículas, que depois eram dispersadas no combustível, visando direcioná-lo por meio da aplicação de um campo magnético. Em 1970, um método químico foi proposto por Khalafalla e Reimers, que permitiu a produção de fluidos à base de magnetita [110]. Em 1979, a síntese química por coprecipitação proposta por Massart permitiu que nanopartículas de magnetita pudessem ser dispersas em solventes polares sem a necessidade de surfactantes [111], além de permitir melhor controle sobre a dispersão do diâmetro das partículas. Nanopartículas magnéticas têm sido sintetizadas com diferentes composições e fases,

incluindo os óxidos de ferro, tais como Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, [112 -114], $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ [115,116], e metais puros como o Fe e o Co [117,118]. Nas últimas décadas, novas rotas sintéticas para produção de nanopartículas magnéticas com formato controlado, alta estabilidade e monodispersas têm sido desenvolvidas, tais como a coprecipitação química em meio aquoso, a decomposição térmica e/ou a redução, e as técnicas de pirólise a laser.

Um dos métodos químicos mais utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas é a coprecipitação química de íons de metais de transição em meio aquoso [11]. Tal método utiliza baixa temperatura de síntese, equipamentos de baixo custo e a possibilidade de sintetizar grandes quantidades de partículas com propriedades controladas. Este foi o método de síntese utilizado neste trabalho para a obtenção do fluido magnético composto por nanopartículas de magnetita.

O tamanho, a forma e a composição das nanopartículas dependem de diversos fatores como: tipo de sais utilizados (cloretos, sulfatos, nitratos), razão molar de $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, temperatura da reação, pH do meio, concentração dos íons, velocidade de agitação, entre outros [119-121].

A síntese de fluidos magnéticos iônicos pode ser dividida em duas etapas: a de síntese das nanopartículas (coprecipitação de sais de Fe^{3+} e M^{2+} em meio alcalino, em que M^{2+} é um metal de transição divalente como Fe, Co, Ni, Zn) e a de dispersão, ou peptização, das mesmas no líquido carreador. A síntese da magnetita é realizada a partir de soluções aquosas de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} e adição de uma base à temperatura ambiente. A equação estequiométrica da síntese de magnetita é dada por [122]:



O processo de síntese da nanopartícula pode ser resumido em: uma rápida explosão para formação de núcleos, a nucleação, que ocorre quando a concentração das espécies atinge um nível de supersaturação crítico; e a etapa, seguinte que consiste em um

lento crescimento destes núcleos por difusão dos solutos na superfície dos cristais. Para formação de nanopartículas com pouca dispersão de tamanhos, estes dois estágios devem ocorrer em momentos separados, não havendo formação de novos núcleos durante o período de crescimento das já existentes [123-129]. Após a coprecipitação das nanopartículas, é realizada um processo de lavagem para a remoção de resíduos e contra-íons da base. A última etapa consiste na peptização das partículas de magnetita precipitadas em uma solução aquosa ácida e deixadas em agitação por 24h. A Figura 2.4 apresenta um esquema da síntese [130]:

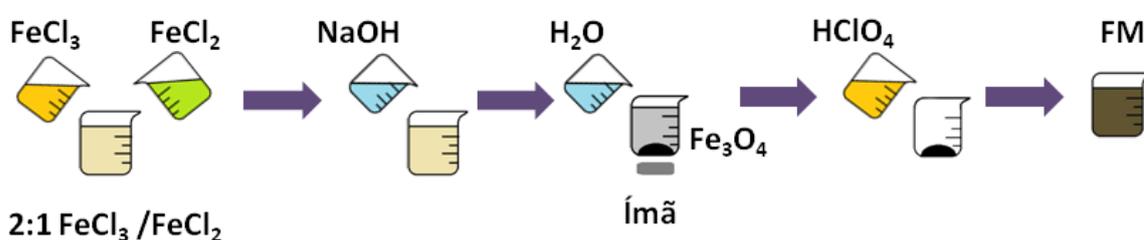


Figura 2.4: Esquema da síntese das NPs de magnetita por meio do método de coprecipitação.

2.3.1 Estabilização do FM

Os FMs combinam a estabilidade coloidal com as propriedades magnéticas, que dão origem às suas propriedades não usuais e viabilidade para as diversas aplicações. A dispersão formada pelas partículas no fluido carreador não está em equilíbrio termodinâmico. As partículas dispersas tendem a uma agregação espontânea para reduzir a grande energia livre superficial. A agregação das NPs é em geral um processo lento e o sistema coloidal pode ser estável por um período de tempo longo, mas isto não é estabilidade termodinâmica, ao contrário, é um processo de mudança lenta, que é chamado de estabilidade coloidal (EC), e se refere à estabilização cinética.

A estabilidade do FM depende do tamanho da partícula, que deve ser suficientemente pequeno para evitar a precipitação devido ao campo gravitacional. A carga superficial e a funcionalização da superfície da NP também são pontos chave na promoção da

estabilidade coloidal (EC). Dois processos básicos têm sido usados para promover a EC na preparação de FM, a repulsão estérica e a eletrostática para compensar as forças de atração de Van der Waals e de dipolo magnético [131].

No processo de repulsão eletrostática, as NPs suspensas têm cargas superficiais de mesmo sinal e magnitude, e a interação partícula-partícula será repulsiva, originando uma barreira de potencial que previne que as NPs se aproximem, evitando a agregação. O processo usual para se obter a estabilidade coloidal por meio de interações eletrostáticas consiste na dispersão das NPs magnéticas em meio ácido ou alcalino. As partículas sintetizadas possuem carga superficial devido à presença de grupos hidroxila, OH^- . O equilíbrio protonação-deprotonação é facilmente deslocado variando as condições do pH da suspensão coloidal [130]. Neste trabalho, foi usado um fluido magnético em meio ácido, resultando NPs com cargas superficiais positivas responsáveis pela repulsão eletrostática.

A estabilidade coloidal dos FMs é obtida por repulsão estérica quando as NPs, suspensas são cobertas com moléculas que têm afinidade com o líquido carreador. Quando as NPs são colocadas próximas às cadeias moleculares adsorvidas em sua superfície, dão origem a forças repulsivas entre elas, formando os FMs estabilizados em meio não aquoso.

A repulsão eletrostática e a estérica podem ser utilizadas no mesmo sistema para evitar a agregação das NPs originando uma nova classe de FMs em dispersão aquosa. Neste caso, a superfície da NP é complexada com um ligante polifuncional. Os grupos funcionais ionizáveis do ligante que não são envolvidos na complexação da superfície da partícula entram em contato com o dispersante, e adicionam uma componente extra para a EC do FM por meio de cargas eletrostáticas. Estas NPs funcionalizadas podem ser dispersas em meio salino, com pH neutro apropriados para o uso em aplicações biológicas [12].

2.4 Compósitos formados por nanopartículas e polieletrólitos

O recente avanço tecnológico exige o desenvolvimento de materiais com novas propriedades e funções, que necessitam de equipamentos adequados bem como ambientes controlados para sua fabricação. Os nanohíbridos que englobam polímeros e óxidos de ferro nanoparticulados exibem multifuncionalidades, e conforme foi mencionado, podem ser obtidos por meio de rotas químicas, em que o material resultante é em geral na forma de pó ou tabletes, e que necessita de um processamento adicional para obtenção de filmes finos. Inicialmente, como alternativa, a deposição de monocamadas foi possível com a técnica proposta por Langmuir [49] e Blodgett, chamada de Langmuir-Blodgett (LB) [50]. Neste procedimento, monocamadas de moléculas de ácidos graxos são transferidas para um substrato sólido. O substrato é imerso em um sistema composto por uma fase líquida em que moléculas de ácidos graxos estão presentes na superfície aquosa. Os ácidos graxos apresentam simultaneamente propriedades hidrofílicas e lipofílicas, portanto, quando dispersos em água, somente a parte hidrofílica interage com as moléculas de água, enquanto a parte lipofílica permanece agregada e pode eventualmente formar micelas. No caso da formação de filmes, a parte hidrofílica ou lipofílica do ácido graxo pode ser atraída para o substrato, dependendo das características químicas superficiais deste, provocando então a transferência da molécula inteira para formar uma monocamada sobre o substrato, cuja espessura terá aproximadamente o comprimento da molécula do ácido graxo. Conforme a natureza da superfície do substrato (hidrofílica ou hidrofóbica), e do tipo de material empregado para formar a monocamada, filmes de diferentes tipos podem ser obtidos. Os filmes LB possuem elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação [132], número de monocamadas e o tipo de material. Porém, o método LB é sofisticado, requer ambientes de processo extremamente limpos, o que eleva o seu custo e, em

muitos casos, a transferência das monocamadas pode apresentar dificuldades e ser bastante lenta.

Posteriormente, foi proposta a técnica de automontagem camada por camada, do inglês *layer-by-layer* (LbL) [51], ampliando o leque de aplicações devido à sua versatilidade e baixo custo, técnica esta que será utilizada neste projeto e cujos detalhes serão discutidos a seguir.

2.4.1 Técnica de automontagem

A primeira técnica de deposição de partículas a partir de um sistema coloidal foi proposta por Iller [133]. A partir da década de 80, métodos alternativos à técnica LB foram desenvolvidos por Sagiv e colaboradores que fabricaram filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. O método proposto pode ser descrito resumidamente por meio das seguintes etapas:

(i) imersão de um substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais, que podem ser imobilizadas através da formação de uma ligação química covalente com o substrato, o que os mantém fortemente adsorvidos;

(ii) como as moléculas destes materiais são bifuncionalizadas, a extremidade que não se liga ao substrato pode, em uma nova imersão, servir como sítio de ancoragem para uma nova monocamada.

A repetição sistemática destes processos leva à formação de um filme de multicamadas. Contudo, o processo de adsorção depende de reações químicas com alto rendimento (teoricamente de 100%) e a presença constante de impurezas pode proteger os grupos reativos das moléculas adsorventes, acarretando numa constante diminuição dos sítios de adsorção, o que leva à formação de defeitos nos filmes e à interrupção do processo. Esse

método foi chamado de automontagem (*self-assembly*), sendo caracterizado pela ausência de influência externa ou humana, uma vez que o sistema toma a configuração mais adequada por “conta própria”, de acordo com fatores termodinâmicos.

Posteriormente, Decher e colaboradores [134] propuseram a técnica de automontagem baseada na interação eletrostática entre espécies contendo grupos iônicos, tais como compostos anfifílicos, retomando a ideia inicial proposta por Iler [133] em 1966. A técnica de automontagem camada por camada (do inglês *layer-by-layer* – LbL) consiste na imersão sequencial de um substrato sólido em soluções (ou dispersões) de espécies diferentes (polieletrólitos, nanopartículas coloidais, corantes orgânicos, compostos de coordenação, biopolímeros, proteínas, enzimas, DNA, etc.), para produzir mono e multicamadas que são mantidas unidas por uma ampla gama de forças intermoleculares, incluindo interação eletrostática, ligação de hidrogênio, complexação, reconhecimento bioespecífico, hibridação, interação hidrofóbica e ligação covalente [51,135]. Além de sua versatilidade em termos dos tipos de materiais a serem utilizados para a montagem de filmes, e de tipos e formatos de substratos, a técnica LbL é de baixo custo e não necessita de ambientes controlados ou equipamentos sofisticados. Além disso, ela é realizada à temperatura ambiente. Apesar da sua simplicidade, por meio deste método se obtêm um controle preciso da espessura do filme e da estrutura interna, especialmente ao longo da direção perpendicular ao filme.

A transferência de matéria através da interface líquido-sólido durante a montagem LbL depende das condições da solução, principalmente o pH e força iônica, que podem afetar a espessura e a morfologia do filme [51,135]. Em adição, esta técnica proporciona o controle das distâncias interpartículas em nanocompósitos formados, por exemplo, por partículas magnéticas coloidais e polieletrólitos. As distâncias interpartículas dentro do filme de multicamadas podem ser controladas por meio da variação da concentração de partículas na dispersão coloidal e do número de bicamadas depositadas [65, 136]. Portanto, a técnica LbL

representa uma oportunidade única para investigar os efeitos da morfologia sobre propriedades de nanofilmes magnéticos, em particular o comportamento superparamagnético em nanoestruturas.

Uma ilustração da deposição de nanofilmes por meio da técnica LbL é apresentada na Figura 2. 5 (a), representando o seguinte procedimento:

i) imersão de um substrato sólido, previamente funcionalizado, por um breve período de tempo numa solução aquosa, contendo uma solução/dispersão da espécie a ser depositada, com cargas de sinais contrários às do substrato para que a adsorção ocorra por atração eletrostática;

ii) o substrato com a monocamada depositada é lavado, a fim de eliminar o excesso de material;

iii) secagem;

iv) imersão numa solução/dispersão de carga contrária à do material inicialmente depositado, de maneira a resultar numa bicamada.

A repetição do ciclo acima descrito origina uma espécie de “sanduíche” formado por camadas catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas, e mantidas juntas devido à atração eletrostática, ilustrado na Figura 2.5 b). O mecanismo de adsorção pode ser descrito considerando-se que a carga líquida do substrato é supercompensada pela camada de polieletrólito recém depositado, fazendo com que a carga superficial do substrato seja invertida. [137]. Quando esta condição é alcançada, o processo de adsorção cessa devido à repulsão eletrostática da nova carga presente na superfície do substrato e do polieletrólito presente no meio. Devido a este mecanismo de autocontrole de material adsorvido, a técnica LbL é classificada no grupo dos métodos autorregulados, do inglês “*self-assembly*”. A estrutura resultante é formada por filmes ultrafinos compostos por multicamadas [138].

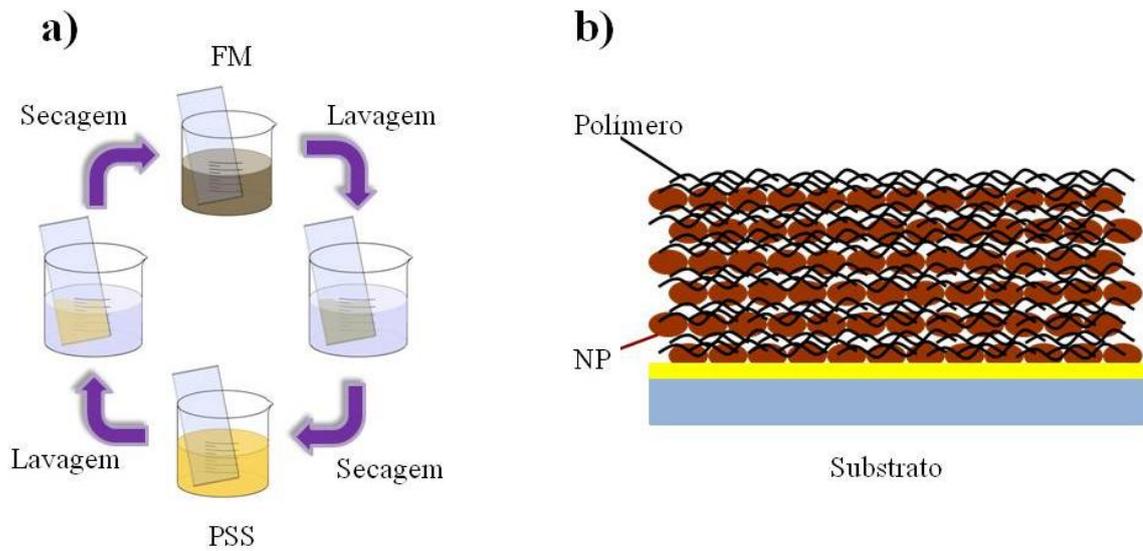


Figura 2.5: a) Ilustração da deposição de nanofilmes por meio da técnica LbL. (b) Representação da estrutura interna das NPs encapsuladas na matriz polimérica.

Comparativamente à técnica LB, a estratégia de deposição por automontagem independe do formato e do tipo de substrato empregado, os equipamentos experimentais são mais simples, o que torna o método de baixo custo e com grande potencial para aplicações tecnológicas. Outra vantagem refere-se ao meio aquoso embora esta característica também limite a gama de polímeros empregados. Como limitação da técnica de automontagem, pode-se citar um menor grau de organização das cadeias poliméricas e a dificuldade de obtenção de monocamadas espessas.

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das nanopartículas de óxido de ferro, do fluido magnético e dos filmes fabricados por meio da técnica *layer-by-layer*. A deposição dos nanofilmes foi obtida a partir da dispersão coloidal usada como fonte de nanopartículas magnéticas (NPs) e a solução do polímero, que foram preparadas separadamente, em uma primeira etapa. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e suspensas em meio ácido, obtendo-se assim o coloide estável. Cada etapa do processo de síntese foi caracterizada, bem como o coloide obtido.

Para caracterização das nanopartículas em suspensão é necessário obter características como concentração de ferro, morfologia, diâmetro médio, distribuição de tamanho, estado de agregação, carga superficial e composição química. As nanopartículas foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman, enquanto o FM foi caracterizado por espalhamento dinâmico de luz (EDL), método colorimétrico da ortofenantrolina (MCO), espectroscopia UV-vis (UV-vis) e espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Os nanofilmes foram depositados em diferentes substratos e tiveram o crescimento, a morfologia da superfície e composição química caracterizados por meio da espectroscopia UV-vis, microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia Raman, respectivamente, segundo o esquema mostrado na Figura 3.1.

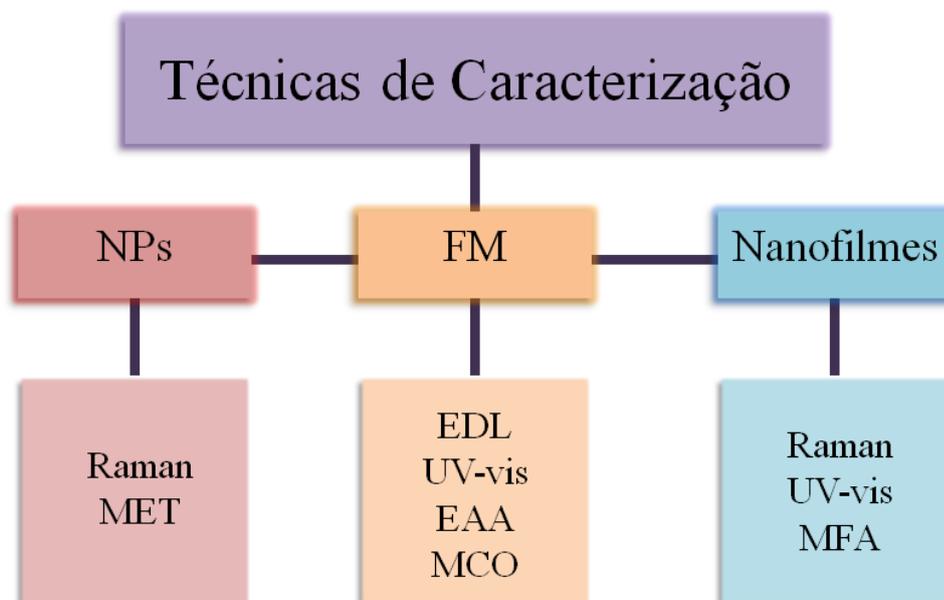


Figura 3.1: Esquema das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho em cada uma das etapas de preparação dos nanomateriais.

3.1 Determinação de conteúdo de Ferro

O conteúdo de Ferro na dispersão coloidal foi determinado por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA). A técnica é baseada na irradiação da amostra na faixa do ultravioleta, região do espectro eletromagnético em que os elétrons são excitados e posteriormente emitem um fóton. A análise é realizada com a preparação de diferentes diluições de uma solução de ferro, cujas concentrações são conhecidas, e suas curvas de absorção são utilizadas para obter uma curva de calibração. A partir desta curva, são conhecidas as absorvâncias para cada diluição com concentrações de ferro predeterminadas.

Desta forma, a curva de absorvância obtida para o FM é comparada com a curva de calibração, obtém-se o valor de Fe total na amostra analisada.

3.2 Razão molar $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$

A razão molar - RM de Fe^{3+} para Fe^{2+} para a magnetita estequiométrica é igual a 2. Para a determinação da concentração de Fe^{2+} da amostra utilizada neste trabalho foi usado o método colorimétrico da ortofenantrolina (ou 1,10-fenantrolina) [139]. Os íons de Fe^{2+} reagem com a ortofenantrolina formando um complexo de cor avermelhada. Com soluções de diferentes concentrações deste complexo, é obtida uma curva de calibração por meio da medida de absorvância.

Com o resultado de conteúdo de ferro total conhecido e a determinação da concentração de Fe^{2+} pelo método colorimétrico da ortofenantrolina, obtém-se a concentração de Fe^{3+} e posteriormente a razão $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão - MET fornece informações sobre a morfologia, diâmetro médio e dispersão de tamanho das nanopartículas. O microscópio eletrônico de transmissão utiliza um feixe de elétrons de alta voltagem, emitidos por um cátodo (usualmente um filamento de tungstênio). Este feixe é focalizado por lentes eletromagnéticas na amostra, num ambiente de vácuo. Os elétrons transmitidos atravessam a amostra em estudo, os que são espalhados elasticamente formam uma região mais escura na

tela fosforescente e geram um contraste na imagem formada. Quanto maior o átomo da amostra mais elétrons são elasticamente espalhados [140,141], o que torna esta técnica adequada para estudar o formato e o diâmetro médio das nanopartículas de óxidos de ferro.

Considerando-se que as partículas possuem formato esférico, os histogramas de tamanhos podem ser obtidos ao se medir o diâmetro de um número grande de partículas, a partir das micrografias de MET. O diâmetro das partículas pode ser obtido também com o uso de software apropriado. Contagens típicas apresentam cerca de mil partículas, o que resulta em um histograma do número de partículas com vários intervalos de dimensões. Cálculos estatísticos indicam que o número de intervalo de tamanhos (C) resultante de um número total de contagens N é dado por [131]:

$$C \cong 1 + 3.22 \times \log N \quad (3.1)$$

Os parâmetros que descrevem o perfil de distribuição de tamanhos das NPs são tipicamente de distribuição normal ou log-normal, podem ser obtidos ajustando-se os dados do histograma com a função distribuição apropriada [142]. No procedimento padrão, o histograma de tamanhos medidos é ajustado com uma distribuição log-normal $P(D)$ do tipo:

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

Em que σ é o desvio padrão do diâmetro (dispersão) e $D_{méd}$ é o diâmetro médio.

Resumidamente, o procedimento típico de preparação de uma amostra para análise MET consiste em secar o coloide magnético em uma grade coberta por uma membrana de carbono. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi o Jeol Jim 1011 com voltagem de 80kV. A tela utilizada com membrana de carbono foi a Electron Microscopy Sciences.

3.4 Espalhamento Dinâmico de Luz

Esta técnica baseia-se no espalhamento dinâmico de luz de uma pequena quantidade da amostra em suspensão. Esta técnica fornece informações importantes sobre as partículas em suspensão, tais como o raio hidrodinâmico e o potencial Zeta.

O raio hidrodinâmico é definido como o raio efetivo ao se considerar as moléculas de água que as nanopartículas carregam consigo, em virtude da forte atração eletrostática que a carga superficial produz nas moléculas do meio aquoso. O movimento browniano das partículas na suspensão depende do tamanho das partículas, da viscosidade e da temperatura da suspensão. Este movimento aleatório causa uma flutuação no sinal da luz espalhada, em escala de microssegundos. O tempo necessário para as flutuações na intensidade de luz espalhada acontecerem é uma importante característica do sinal, a partir do qual pode se obter o coeficiente de difusão translacional, D_t , que, para uma partícula esférica, é relacionada ao raio hidrodinâmico, r_h , de acordo com a relação de Stokes-Einsten:

$$D_t = \frac{k_B T_{abs}}{6\pi\eta r_h} \quad (3.3)$$

Em que k_B é a constante de Boltzman, T_{abs} é a temperatura absoluta (constante) e η é a viscosidade do meio. Uma partícula maior terá coeficiente de difusão menor do que uma partícula pequena e as flutuações irão ocorrer mais vagarosamente.

O potencial Zeta (ζ) se refere à carga elétrica na superfície das nanopartículas em contato com o líquido. A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contraíons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula e o meio aquoso. Em um campo elétrico, cada partícula e os íons mais fortemente ligados a ela se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamado

potencial Zeta. Esse potencial reflete a carga efetiva superficial das partículas, logo, se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão. Considera-se que um potencial Zeta da ordem de ± 30 mV indica uma solução coloidal estável.

A velocidade (v) que a partícula adquire sob a ação de um campo elétrico depende dos seguintes fatores: intensidade do campo elétrico do meio aquoso; constante dielétrica do meio, ϵ ; viscosidade do meio, η e do potencial Zeta, ζ , e este é obtido a partir da equação de Henry:

$$v = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (3.4)$$

Em que $f(ka)$ é a função de Henry, que toma valores entre 1,5 e 1,0 dependendo do tamanho das partículas e da viscosidade do meio.

O equipamento utilizado para obtenção das medidas de raio hidrodinâmico e potencial Zeta é o Malvern modelo Zetasizer nanoseries Nano Z590. Foram utilizadas duas cubetas, uma para medida do raio hidrodinâmico e outra com eletrodos para a medida do potencial Zeta. Para efetuar as medidas, foi utilizado o volume de 1 mL de fluido magnético com concentração de 0,021g/L.

3.5 Espectroscopia no UV-visível

A técnica de espectroscopia na região UV-visível (UV-vis) fornece uma análise quantitativa, e consiste em detectar a absorvância (A) ou transmitância (T) de uma amostra quando esta é irradiada com luz monocromática, variando o comprimento de onda entre a faixa do visível, do ultravioleta e do infravermelho próximo. Neste intervalo do espectro eletromagnético, os elétrons podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados

mediante a absorção de energia. Essas transições eletrônicas geram uma banda de absorção na curva de absorbância (A), que fornece uma relação com a concentração de material absorvedor e é dada pela lei de Beer-Lambert [143]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \zeta bc \quad (3.5)$$

Em que I_0 é intensidade do feixe que incide na amostra e I é a intensidade após atravessar a amostra, ζ é a absorvidade molar (uma constante de proporcionalidade que depende do comprimento de onda da radiação incidente), b é a espessura da amostra e c é a concentração da amostra absorvedora.

Esta técnica também permite determinar a energia das transições eletrônicas, uma vez que esta é obtida da frequência da radiação absorvida ou emitida. E ainda, fornece a probabilidade da transição ocorrer, pois é relacionada com a intensidade da absorbância medida. A partir dos espectros UV-vis, é possível estimar as concentrações das substâncias adsorvidas em um substrato adequado, podendo ser utilizada para monitorar o crescimento dos filmes automontados [144].

Como esta técnica permite obter uma análise quantitativa da concentração das substâncias que absorvem/emitem radiação, ela se torna adequada para monitorar o crescimento de filmes automontados [144]. No caso do presente trabalho, os óxidos de ferro exibem uma banda característica de absorção eletrônica no intervalo compreendido entre 400-480 nm [128].

3.6 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de tunelamento (*Scanning tunneling microscope* - STM) foi desenvolvida no Laboratório da IBM em Zurique no ano de 1982, e rapidamente inspirou o

aparecimento de outros microscópios, tais como o microscópio de força atômica (MFA), permitindo o estudo de amostras isolantes, já que a técnica não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens [145].

O AFM opera medindo as forças entre uma sonda de dimensão reduzida, posicionada no final de uma alavanca de haste flexível, e a amostra. Estas forças dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da sonda e de qualquer tipo de rugosidade que houver sobre a superfície da amostra [146].

A sonda, formada por uma alavanca, uma haste flexível e uma agulha (ponta piramidal de alguns micra de comprimento) na sua parte inferior, é trazida suficientemente perto da superfície da amostra, da ordem de angstroms, e sente uma força interatômica. A sonda também possui um sistema de posicionamento por meio de cerâmicas piezoelétricas, que fornecem um potencial elétrico proporcional à pressão mecânica aplicada.

O movimento na direção z da sonda é obtido através da observação da deflexão angular do feixe de laser que incide sobre a parte superior da sonda. Há um conjunto de fotodetectores que medem as variações deste feixe, de forma que, quando a agulha é submetida a alguma força, a alavanca sofre uma deflexão que modifica o ângulo de incidência do feixe do laser e os fotodetectores, por sua vez, transformam esta deflexão em sinal elétrico. Este sinal altera a direção z da alavanca por meio da cerâmica piezoelétrica que se dilata ou se contrai devido à voltagem aplicada. [147]. Desta forma, o sistema de varredura é realinhado corrigindo a posição da alavanca e a posição da agulha em relação à superfície da amostra que se mantém constante, por meio da voltagem aplicada nas cerâmicas piezoelétricas que é convertida em nanômetros. E o conjunto de dados armazenados geram um arquivo digital para a formação da imagem.

Durante as medições na direção z, a amostra também é varrida pela sonda nas direções x e y. Há diferentes regimes que podem ser utilizados para fornecer imagens da superfície [146]. A partir de uma perspectiva fundamental, pode se categorizar os modos como: modo contato em que a ponta do MFA sofre a ação de uma pequena força (1-10 nN) normal à superfície da amostra; modo contato intermitente em que a sonda é trazida para perto da amostra de modo a quase encostar; e sem contato, em que a sonda nunca tem contato com a superfície. [148].

No procedimento utilizado para estudar os nanofilmes, a sonda do MFA foi utilizada para varrer a superfície de uma pequena área do filme depositado sobre um substrato de vidro. O aparato utilizado foi o modelo Digital MultiMode Nanoscope IIIa e as medidas foram realizadas pelo Dr. Marcelo A. Pereira-Silva no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - Campus São Carlos.

3.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para o estudo materiais nanoestruturados [70]. O espectro Raman está intimamente relacionado às características do material analisado, como o arranjo atômico, interações entre as moléculas, simetria cristalina, etc., e pode ser compreendido como uma identificação de um material específico. Além de permitir o estudo de estruturas sob diferentes situações (pressão, defeitos, impurezas, fases estruturais, entre outras), é uma técnica não destrutiva e, em geral, não requer preparação da amostra e a análise dos resultados pode ser obtida de forma qualitativa e/ou quantitativa.

Interessante dizer que as estruturas da magnetita e da maguemita não podem ser diferenciadas com técnicas de difração de raios X nas quais não haja refinamento no

tratamento dos dados, no entanto pode-se utilizar, a difração de nêutrons, [107] e a espectroscopia Raman [70,149].

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923, o qual postulou a existência de uma radiação espalhada com frequência diferente da incidente. Este efeito foi verificado experimentalmente por Sir Chandrasekhra Venkata Raman em 1928 [150], que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 [151].

A técnica de espectroscopia Raman evoluiu à medida que o avanço tecnológico propiciou a fabricação de equipamentos e acessórios mais sofisticados, levando ao desenvolvimento de estratégias para aumentar a sensibilidade da técnica, tais como o efeito Raman ressonante e o efeito de amplificação de superfície, que aumentam a sua sensibilidade. A espectroscopia Raman é uma técnica de investigação qualitativa e quantitativa, e é uma ferramenta poderosa de investigação da composição química e das propriedades estruturais de materiais, além de ser a única a distinguir inequivocamente as fases de óxidos de ferro nanoparticulados.

3.7.1 O Efeito Raman

Quando a radiação monocromática é espalhada inelasticamente por moléculas, uma pequena fração da radiação espalhada apresenta uma frequência diferente daquela da radiação incidente. Este espalhamento inelástico é conhecido como efeito Raman. Este surge quando uma amostra contém átomos ou moléculas que sofrem uma variação na polarizabilidade quando vibram. Como a luz interage com a matéria, sua absorção ou espalhamento pode ser percebida comparando-se a energia do fóton incidente e a energia do fóton após a interação. Desta forma, a espectroscopia Raman requer radiação monocromática intensa, lasers, como fonte luminosa.

3.7.2 Origem do Espectro Raman

Quando uma amostra é irradiada por um feixe intenso de frequência ν_0 , surgem momentos de dipolo elétrico induzido nas moléculas da amostra. Estes dipolos elétricos oscilantes são responsáveis pelo espalhamento elástico ou inelástico da luz, e podem ser modelados por meio da teoria clássica.

O espalhamento elástico, chamado de Rayleigh, é intenso e possui a mesma frequência do feixe incidente ν_0 . O espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, é extremamente fraco, com intensidade da ordem de 10^{-5} da luz incidente [152].

No espectro da radiação inelasticamente espalhada, as novas frequências são chamadas de linhas Raman, ou bandas, e possuem um deslocamento de número de onda em relação ao número de onda do laser incidente, estas bandas são tratadas coletivamente como espectro Raman. As bandas que possuem frequências menores que as da radiação incidente ($\nu_0 - \nu_v$) são denominadas Stokes e estão associadas a um processo de emissão de um fóton de frequência ν_v . Enquanto as bandas com frequência maior que o da frequência incidente ($\nu_0 + \nu_v$) são denominadas bandas Anti-Stokes e estão associadas a um processo de absorção de um fóton de frequência ν_v .

Observa-se na Figura 3.2, que no caso do espalhamento Stokes, primeiro diagrama à direita, a molécula do estado fundamental absorve o fóton incidente e salta para um estado virtual, decai para um estado de maior energia que o fundamental. No espalhamento Rayleigh, diagrama do centro, a molécula no estado fundamental absorve um fóton e o emite retornando ao mesmo estado. No espalhamento Anti-Stokes, o fóton interage com uma molécula no estado excitado e decai retornando para o estado fundamental. Assim, a espectroscopia Raman mede a frequência vibracional como um deslocamento da frequência

do feixe incidente ($\nu_0 - \nu_v$), sendo que, valores positivos ocorrem devido ao espalhamento Stokes e os negativos aos espalhamentos Anti-Stokes.

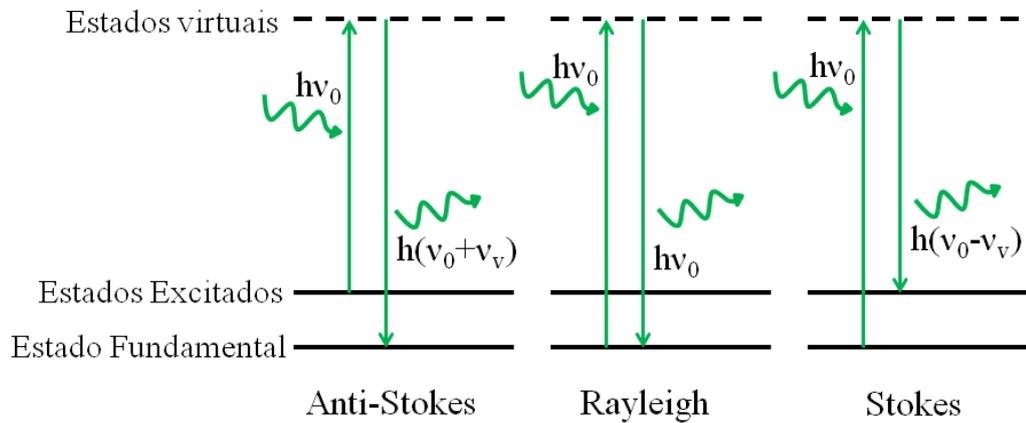


Figura 3.2: Esquema das transições vibracionais dos espalhamentos Raman.

O efeito Raman é ocasionado por vibrações moleculares. Há outras excitações elementares que podem contribuir para a variação da polarizabilidade durante o espalhamento da luz em materiais sólidos, como as nanopartículas deste trabalho. Como exemplo, vibrações da rede cristalina (fônons), vibrações coletivas de spins (mágnons) devido a suas características magnéticas, vibrações formadas por elétrons e buracos ligados por meio da interação coulombiana (éxciton), e excitação coletiva de elétrons (plásmons). Contudo, é conhecido que a intensidade do espalhamento devido aos mágnons é muito baixa em temperatura ambiente, apresentando um aumento com a redução da temperatura do material [149, 153]. A seguir será discutida a teoria clássica do efeito Raman.

3.7.3 Teoria Clássica

A intensidade do campo elétrico E da onda eletromagnética incidente sobre a amostra, neste caso o feixe do laser, varia com o tempo t [152]:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.6)$$

Em que E_0 é a amplitude da onda e ν_0 é a frequência do laser incidente. Quando este campo elétrico interage com a nuvem eletrônica da amostra irradiada, o momento de dipolo P induzido é dado por:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.7)$$

A constante de proporcionalidade α é chamada de polarizabilidade. A coordenada normal de vibração devido à frequência de vibração ν_v pode ser escrita como:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (3.8)$$

Em que q_0 é a amplitude da vibração, ou seja, é a separação internuclear máxima relativa à posição de equilíbrio. Para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Assim pode-se fazer uma expansão em Série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad (3.9)$$

Em que α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e a derivada é a taxa de variação com respeito à variação em q , calculada na posição de equilíbrio. Combinando as equações 3.2, 3.3 e 3.4, e considerando-se que, $2\pi\nu_0 = \omega_0$, em que ω_0 é a frequência angular do feixe incidente, o momento de dipolo pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos \omega_0 t \\ &\approx \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos(\omega_0 t) \\ &\approx \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_v t) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Em que ω_v é a frequência angular do feixe espalhado, e utilizando-se a relação $\cos(a) \cos(b) = \left(\frac{1}{2}\right) [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 q_0 \times \{ \cos[(\omega_0 + \omega_\nu)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_\nu)t] \} \quad (3.11)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh) e, portanto, não apresenta nenhuma informação sobre os níveis vibracionais da molécula da amostra, enquanto que o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $\nu_0 + \nu_\nu$ (anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_\nu$ (Stokes). Se a derivada da polarizabilidade em função da coordenada normal de vibração for nula, a vibração não será ativa no modo Raman.

No efeito Raman, tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois ocorre variação da polarizabilidade com a variação em ambos os casos. No espectro Raman tem-se, simetricamente em relação à linha Rayleigh, uma banda do lado de deslocamento positivo, a Stokes, e uma do lado de deslocamento negativo, a anti-Stokes. Classicamente as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa que a Anti-Stokes. De acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, a população de moléculas em $\nu = 0$, aquelas que à temperatura ambiente estão no estado fundamental, é muito maior que aquelas em $\nu = 1$. Ou seja, o número de processos Raman anti-Stokes é menor que os de Raman Stokes. E por isto linhas Stokes são mais intensas que as linhas anti-Stokes sob condições normais, como mostra a Figura 3.3.

3.7.4 Espalhamento em materiais cristalinos

Um fônon é uma vibração quantizada da rede cristalina de um sólido. Sendo uma quase-partícula possui, além da sua energia, um momento a ele associado. Assim, para ocorrer espalhamento Raman dos fótons da luz incidente em interação com os fônons de rede, deve

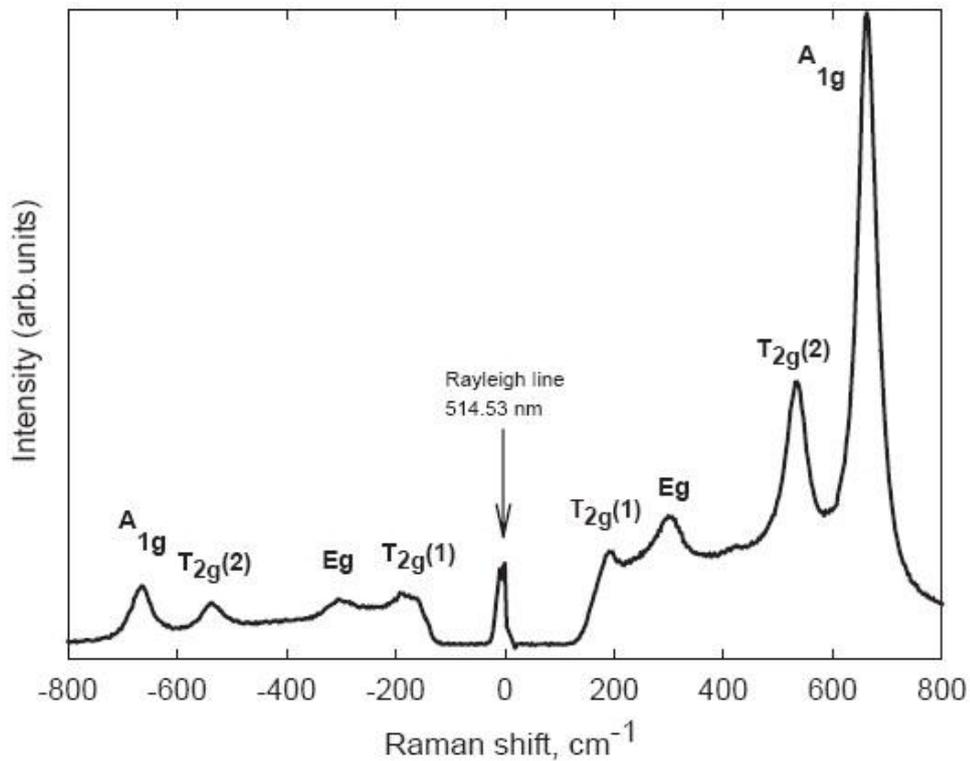


Figura 3.3 Espectro Raman da magnetita na forma bulk, com assinatura de simetria. Reproduzido de [153].

haver além da conservação da energia, a conservação do momento. Se K_e for o vetor de onda da luz espalhada, K_i o vetor de onda da luz incidente e K_0 o momento do fônon envolvido no processo Raman, as condições para a conservação de energia e momento são, respectivamente:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_e + \hbar\omega_0 \quad (3.12)$$

$$K_i = K_e \pm K_0$$

O sinal positivo indica um espalhamento anti-Stokes; e o negativo, Stokes. Para o espectro eletromagnético na região do visível, o espalhamento máximo, ou retroespalhamento, é da ordem de 10^5 cm^{-1} . Já o maior vetor dentro da primeira zona de Brillouin tem módulo igual à π/a_0 , em que a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária, e é da ordem de 10^8 cm^{-1} , portanto 3 ordens de grandeza maior que o vetor de onda do fônon espalhado. Assim, tanto K_i

quanto K_e possuem valores muito próximos e bem menores que os fônons permitidos dentro da primeira zona de Brillouin, de modo que somente os fônons ópticos próximos ao centro da zona de Brillouin ($K_0 = 0$) estarão envolvidos no processo de espalhamento Raman.

A severa restrição imposta pela conservação de momento é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede e também da simetria do elemento. Assim, a quebra da periodicidade e da simetria que ocorre em materiais amorfos ou policristalinos, ou com a introdução de impurezas ou defeitos, entre outros, faz da espectroscopia Raman uma técnica poderosa no estudo de materiais sólidos, pois tais situações podem ser observadas no espectro do material em questão.

3.7.5 Raman dos óxidos de ferro

Os óxidos de ferro estudados nesta dissertação, a magnetita e a maguemita, apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio cúbica inversa e pertencem ao grupo espacial O_h^7 (Fd3m). Os trabalhos publicados na literatura mostram que existem divergências sobre a identificação e a origem dos modos Raman para estas duas estruturas, pois fatores como a presença de cátions localizados em posições intersticiais da rede, composições químicas não estequiométricas, pequenas distorções na rede cristalina e efeitos de baixa dimensionalidade, no caso dos materiais nanoparticulados, afetam a simetria de arranjo cristalino.

Uma vez que o tamanho do cristal é reduzido, a simetria cristalina translacional do material é quebrada. E a regra de seleção $K_0 = 0$ não é mais válida. Consequentemente não apenas $K_0 = 0$, mas também $K_0 \neq 0$ contribuem para o espectro Raman [154].

Além disso, a quebra de simetria, nos limites das nanopartículas também resulta no aparecimento de contribuições vibracionais específicas da superfície e da interface. Estes dois fatores são frequentemente negligenciados na espectroscopia Raman de materiais *bulk*,

mas tornam-se muito importantes para os nanocristais, onde a concentração de átomos na superfície ou nas interfaces é elevada.

Magnetita

Considerando-se a magnetita, os cinco modos vibracionais Raman ativos previstos para esta estrutura são: A_{1g} , E_g , e três modos T_{2g} . Somente os sítios de simetria tetraédrica e os átomos de oxigênio contribuem efetivamente para o espectro Raman [153,155,156]. O modo A_{1g} é caracterizado pelo estiramento simétrico dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro situados no sítio tetraédrico. No modo E_g ocorre uma flexão simétrica desses átomos de oxigênio. Dentre os modos T_{2g} têm-se: um modo caracterizado pelo movimento de translação dos átomos, $T_{2g}(1)$; outro $T_{2g}(2)$, devido ao estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio e o último, $T_{2g}(3)$, devido à flexão assimétrica dos átomos de oxigênio.

A Figura 3.3 apresenta o espectro da magnetita cristalina na forma *bulk*, com a identificação dos respectivos modos vibracionais. [153]. A Tabela 3.1 lista alguns dos dados obtidos de espectros Raman experimentais, e teórico encontrados na literatura. Os índices se referem a material sólido nanoparticulado (sn), sólido na forma *bulk* (sb), líquida (l) e (t) para modos calculados teoricamente. Como referência para a identificação dos espectros que foram obtidos neste trabalho serão usados os dados da referência [153].

A magnetita presente na natureza sofre um processo de oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} pelo oxigênio presente na atmosfera. Este processo é conhecido como martirização [171], em que a magnetita sofre uma transição para a fase maguemita (γ - Fe_2O_3) ou hematita (α - Fe_2O_3) cuja fase é mais estável, dependendo da temperatura. A incidência do laser pode induzir esse processo de oxidação, que dependerá da intensidade da radiação incidente.

Tabela 3. 1: Bandas Raman para a magnetita obtidas da literatura, os índices sn, sb, l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente.

Referência	Modos vibracionais obtidos (cm ⁻¹)						
Gasparov [157]-sb	670	540			308		193
Degiorgi [158]-sb	672	542		410	318		160
Verble [156]-sb	680	560		420	320	300	
De Faria [149]-sb	663	534	513			302	193
Shebanova [153]-sb	668	538	450- 490			306	193
Dunnwald [159]- sb	676	550	418		319	298	
Gupta[160]-sb	669	540	410		300		
Odziemkowski [161]- sb	669	540	415		319	294	
Chamritski [162]-t	670	540	505			296	241
Legodi [163]-sb	668	540			319	298	
Graves [164]-sb	666	570	490		336		226
Souza [165]-l	714	680	495		345		180
Chourpa [166]-sb	662	528	508			303	194
Bersani [167]-sb	666	541				311	
Jubb [168]-sn	672	554				310	
Hanesch [169]-sb	670	540				310	
Jacinto [170]-l	664, 772	565, 627	501	445	374	315, 270	179

Maguemita

A maguemita é obtida por meio de um processo de oxidação da magnetita, e possui vacâncias nos sítios octaédricos [124,172]. A distribuição dessas vacâncias não é ordenada (quebra da ordem de longo alcance), resultando em um material com qualidade cristalina pior do que a da magnetita. Isso afeta claramente seu espectro Raman, que é caracterizado pela presença de estruturas largas e assimétricas. Espera-se para a maguemita estruturas características situadas em 350 (T_{2g}), 500 (E_g) e 700 cm^{-1} (A_{1g}), em que a banda A_{1g} corresponde ao modo de estiramento dos átomos do sítio octaédrico. [170]. A Figura 3.4 mostra um espectro de nanopartículas de maguemita.

A Tabela 3.2 lista dados obtidos de espectros Raman experimentais e teórico encontrados na literatura. Os índices se referem a material sólido nanoparticulado (sn), sólido na forma *bulk* (sb), líquida (l) e (t) para modos calculados teoricamente. Como referência para identificação dos espectros que foram obtidos neste trabalho serão usados os dados da referência [149].

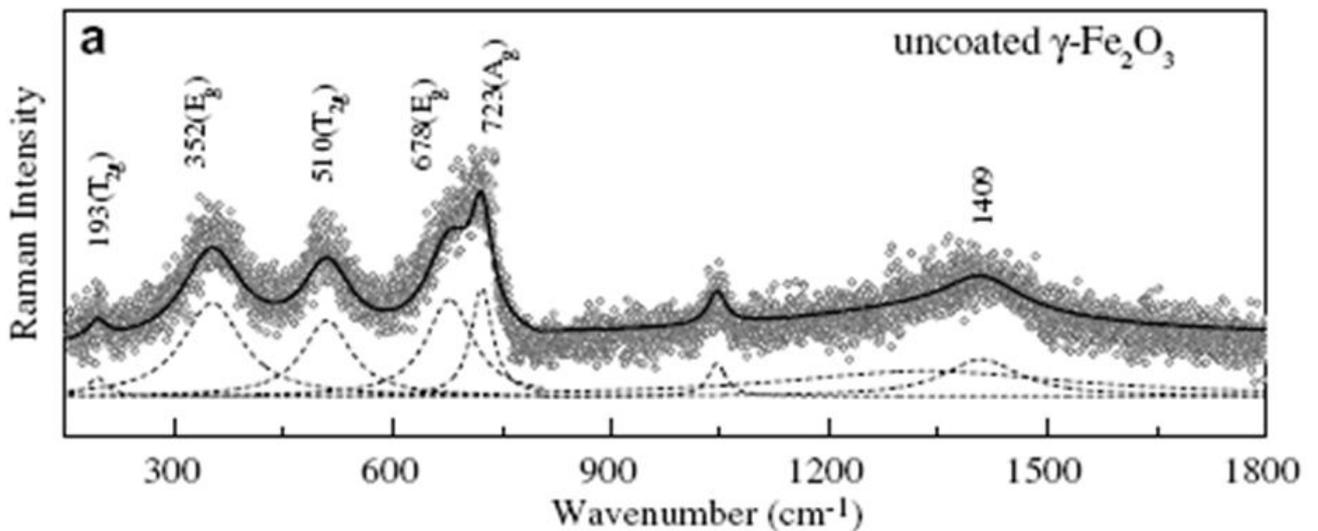


Figura 3.4 Espectro Raman para nanopartículas de maguemita com os respectivos modos vibracionais. Reproduzido de [173].

Tabela 3. 2: Dados obtidos para espectro Raman da maguemita presentes na literatura, os índices sn, sb, l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente.

Referência	Modos vibracionais (cm ⁻¹)			
Souza [165]-l	360		495	680-720
Hanesch [169]-sb	350		500-515	665 730
De Faria [149]-sb	350		500	714
Legodi [163]-sb	344	390	507	665 721
Chamritski [162]-t	356		493	695
Chourpa [166]-sb	330	380	502	652 703
Rubim [174]-sn	360		502	700
Jubb [168]-sn	365		511	700
Soler [173]-sn	358		510	678 723
Paterno [62]-sn	357		507	680 725

Hematita

A hematita possui estrutura cristalina hexagonal e pertence ao grupo de simetria espacial D_{3d}^6 , são previstos sete modos Raman ativos, sendo: dois modos A_{1g} (229 e 500 cm⁻¹) e cinco E_g (249, 295, 302, 414 e 615 cm⁻¹) [162,168,149]. A seção de choque da hematita é muito maior que da magnetita e, por consequência, as intensidades Raman são maiores. Um fato interessante a respeito do espectro desse material foi observado por Thibeu *et al.* (1978) ao misturarem, em massa, 10% de hematita com 90% de magnetita mesmo assim, o espectro

foi dominado pelos modos vibracionais relativos à hematita. A Figura 3. 5 apresenta o espectro típico de nanopartículas de hematita.

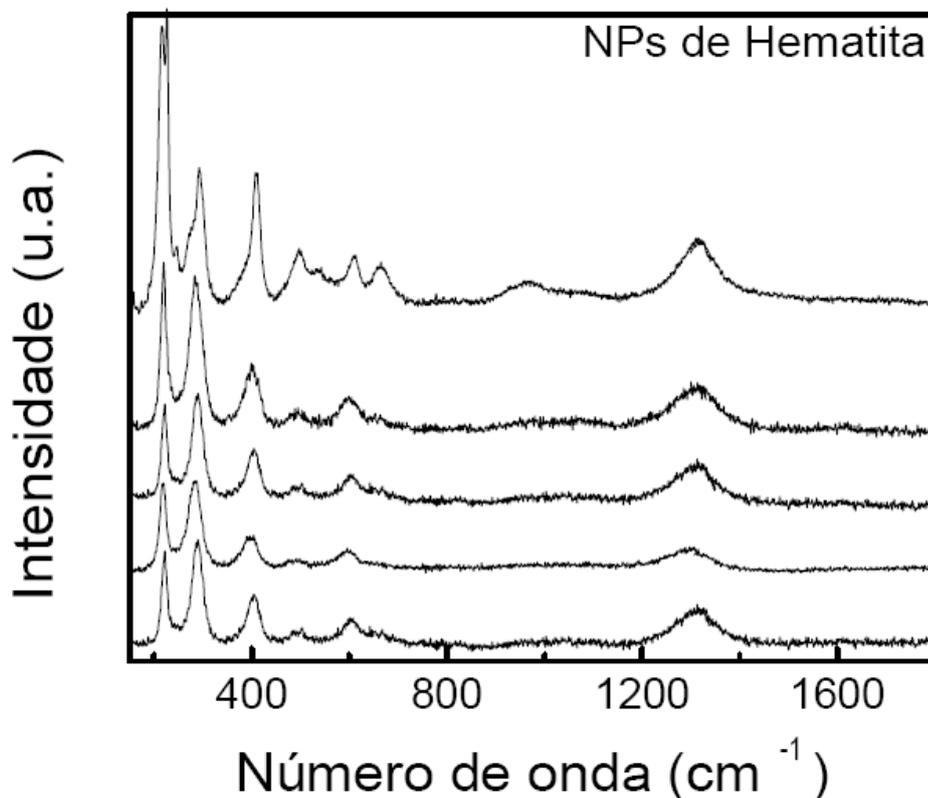


Figura 3.5 Espectro Raman de nanopartículas de hematita. Reproduzido de [175].

A Tabela 3.3 mostra um resumo dos dados obtidos de espectros Raman experimentais, e teóricos encontrados na literatura. Os índices se referem a material sólido nanoparticulado (sn), sólido na forma *bulk* (sb), líquida (l) e (t) para modos calculados teoricamente. Como referência para identificação dos espectros que foram obtidos neste trabalho serão usados os dados da referência [166].

O espectrômetro Raman usado para obter os espectros foi o Jobin-Yvon modelo T64000 na configuração micro Raman microscópio óptico. O aparato é equipado com uma CCD (*charged couple device*) resfriada com nitrogênio líquido.

Tabela 3. 3: Bandas Raman da hematita presentes na literatura, os índices sn, sb, l e t referem-se, respectivamente, a materiais sólidos nanoparticulados, sólido na forma bulk, na forma líquida e calculados teoricamente.

Referências	Modos vibracionais (cm ⁻¹)							
Jubb [168]-sn	229	249	295	302	414	500	615	660
De Faria [149]-sb	225	247	293	299	412	498	613	
Chourpa [166]-sb	225	247	292		411	496	610	
Rull [176]-sb	226			396	410		612	659
Chamritski [162]-t	227	246	293	299	411		612	
Alcântara [175]-sn	225		290		407	498	607	

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais empregados na preparação dos nanomateriais são descritos neste capítulo. Os nanofilmes formados por partículas de magnetita embebidas na matriz polimérica foram obtidos por meio da técnica de automontagem camada por camada. A dispersão coloidal utilizada como fonte de partículas para a deposição dos nanofilmes, bem como as soluções poliméricas, foram preparadas separadamente em uma primeira etapa. Em seguida, foram realizadas a caracterização das nanopartículas, a montagem dos nanofilmes, o estudo de suas propriedades e a resposta da partícula no filme devido ao aquecimento do laser usado para obtenção dos espectros Raman. Também foi realizado tratamento térmico dos filmes visando acompanhar a oxidação das nanopartículas no filme por meio da espectroscopia Raman.

4.1 Materiais

Os reagentes cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ácido perclórico (HClO_4), hidróxido de sódio (NaOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), peróxido de

hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de amônio (NH_4OH), ácido 3-mercaptopropanosulfonato de sódio (3-MPS) e o polímero poliestireno sulfonato de sódio (PSS, 70000g/mol-Aldrich) utilizados neste trabalho são de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio.

Toda a água utilizada neste trabalho provém de um sistema de purificação Milli-Q (resistividade da água de $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Para a deposição dos filmes, as dispersões coloidais contendo as nanopartículas foram diluídas em soluções de HClO_4 em pH 3 numa proporção de 1:1 (v/v), resultando em uma concentração de ferro de 10,652 g/L. A solução de PSS (1,0 g/L, pH 1,85) foi preparada por meio de dissolução do polieletrólito em uma solução de HClO_4 (pH 1,85) sob agitação magnética. A estrutura química do PSS é apresentada na Figura 4.1.

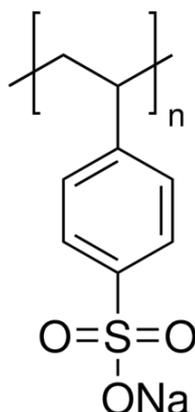


Figura 4.1: Fórmula estrutural do polieletrólito PSS empregado na deposição dos filmes.

4.2 Síntese do Fluido Magnético

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação em meio alcalino e dispersas na forma coloidal [122], como já descrito no Capítulo 2. O protocolo utilizado foi desenvolvido pelo professor Leonardo G. Paterno, do Instituto de

Química, da Universidade de Brasília – UnB. Resumidamente, o processo de síntese, ilustrado na Figura 2. 4, pode ser descrito como: preparação das soluções aquosas de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,1mol/L) e cloreto ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,05mol/L), que posteriormente foram adicionadas a uma solução de NaOH (0,4mol/L) sob agitação magnética. Após a reação, foi adicionada água deionizada (H_2O d.i.) até completar o volume de 500 mL. Ao se adicionar a solução contendo os íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} à solução alcalina, tem-se o início dos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de magnetita. As condições experimentais dessa parte do processo são importantes na determinação das características das nanopartículas [119,120,177,178]. Após a adição da base, deixou-se a solução sob decantação magnética para separar o precipitado magnético do sobrenadante. Em seguida foi realizada a lavagem com água deionizada (H_2O d.i.), este procedimento foi repetido quatro vezes. A peptização da dispersão das nanopartículas em meio ácido foi obtida adicionando-se ao precipitado uma solução de ácido perclórico 0,25 mol/L, até a obtenção do pH 3. A solução foi deixada em agitação magnética por 24 horas para obtenção da dispersão coloidal. A dispersão foi centrifugada quatro vezes a 4 000 rpm por 8 minutos, para remoção do material não disperso.

4.2.1 Caracterização das nanopartículas

A morfologia e distribuição de tamanhos das nanopartículas foram obtidas por meio de micrografias de microscopia eletrônica de transmissão. A, Figura 4. 2 a).apresenta uma imagem típica obtida da amostra sintetizada. O histograma de tamanhos obtidos das imagens de MET é mostrado na Figura 4. 2 b). O ajuste dos dados por uma distribuição log-normal fornece os valores do diâmetro médio das partículas (D_{MET}) e da dispersão de tamanhos (σ). A amostra usada para obtenção das micrografias foi obtida da seguinte forma:

foram gotejados 20 microlitros de uma diluição de fluido magnético 1:100 (v/v) num suporte de MET com filme de carbono e seco à temperatura ambiente por 24 horas. A análise da fase do óxido de ferro presente nas nanopartículas foi obtida por meio da espectroscopia Raman em amostras na forma de pó.

O crescimento de dois filmes até a deposição 10 bicamadas (MGN/PSS)₁₀ foi monitorado por espectroscopia UV-vis. Para cada bicamada depositada tomou-se o espectro das duas amostras depositadas simultaneamente, na Figura 4. 2 d) estão as curvas de absorvância para cada bicamada depositada de um dos filmes. Destas curvas foi tomado o valor da absorvância da banda em 480 nm, e no detalhe da Figura 4. 2 d) o gráfico do valor de absorvância pelo número de bicamada.

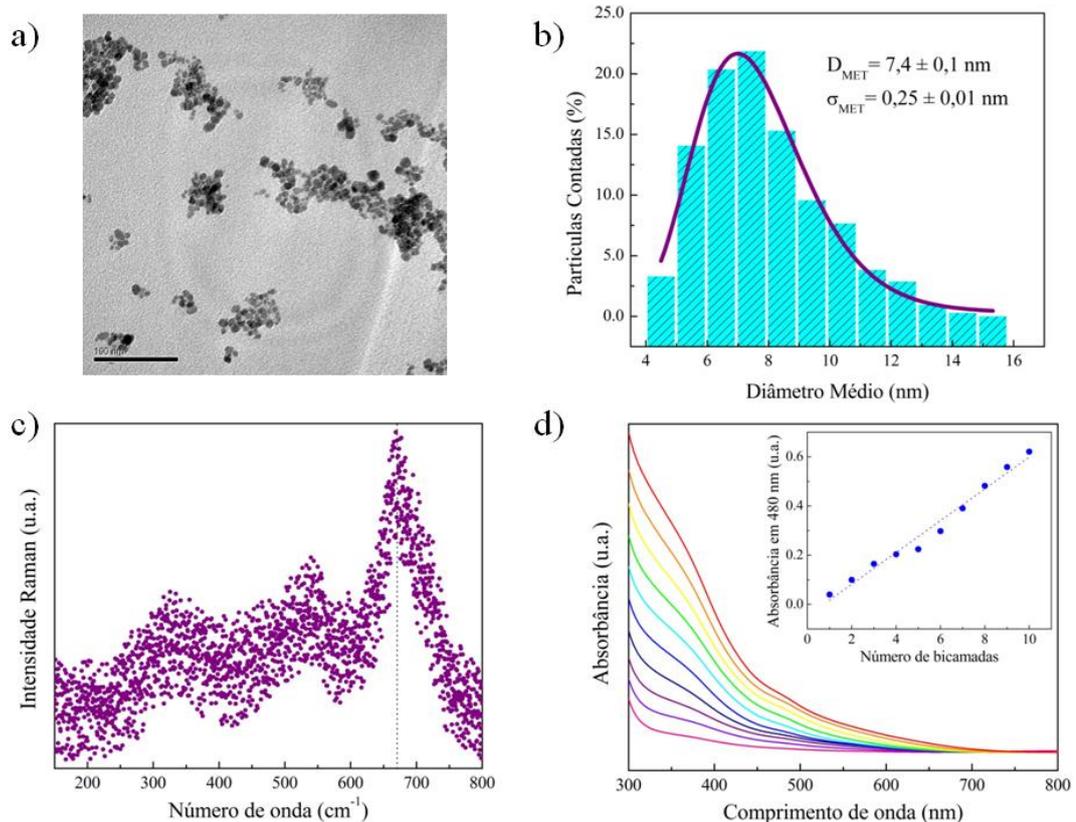


Figura 4.2 Caracterização das nanopartículas de magnetita: a) Micrografia obtida por MET da amostra de fluido magnético iônico de magnetita, a barra de escala em preto equivale a 100 nm. b) O histograma de tamanhos gerado pela contagem das NPs a partir das. d) Espectro de UV-vis e detalhe com valores da absorvância em 480nm para cada bicamada depositada no filme.

Na micrografia da Figura 4. 2 a), observa-se formato aproximadamente esférico para as nanopartículas. A linha cheia do histograma foi obtida ajustando-se uma função do tipo log-normal. O diâmetro (D_{MET}) e a dispersão (σ) obtidos foram da ordem de $7,4 \pm 0,1$ nm e $0,25 \pm 0,01$, respectivamente. Esses parâmetros foram obtidos a partir da equação 3. 2.

A identificação da fase da ferrita cúbica foi feita a partir da análise dos espectros Raman obtidos na região entre $150 - 800 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.2 c)). A obtenção de espectros Raman foi realizada em cinco pontos diferentes da amostra, observando-se o mesmo comportamento em todos os espectros gravados. A Figura 4.2 c) apresenta um espectro Raman típico obtido para amostra de magnetita na forma de pó, para a mínima intensidade do laser possível (0,3 mW), com o objetivo de evitar a degradação da amostra [179]. A secagem, bem como a obtenção do espectro Raman, foram realizados poucas horas após a síntese do FM. O ajuste com funções lorentzianas do espectro Raman obtido com intensidade do laser de 0,3 mW mostra a presença de estruturas em 201, 311, 364, 458, 536, 670 e 714 cm^{-1} . As bandas previstas para a estrutura espinélio cúbica da magnetita são 193 (T_{2g}^1), 306 (E_g), 450-500 (T_{2g}^2), 538 (T_{2g}^3) e $668 (A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$ [153], com os respectivos modos de vibração. Comparando-se os valores obtidos do ajuste e aqueles previstos pela teoria para o material *bulk* cristalino, e também com de materiais nanoparticulados disponíveis na literatura, pode-se associar as estruturas do espectro da Figura 4.2 c) aos seguintes modos vibracionais da magnetita: 201 ($T_{2g}(1)$), 311 (E_g), 458 ($T_{2g}(2)$), 536 ($T_{2g}(3)$) e $670 \text{ cm}^{-1} (A_{1g})$. Os modos associados à fase maguemita são: 364 (T_{2g}) e $714 \text{ cm}^{-1} (A_{1g})$. Estes são devidos à oxidação de Fe (II) presente no sítio octaédrico, e pode ter sido induzida pelo laser.

O crescimento dos filmes LbL é geralmente monitorados por espectroscopia UV-vis [144]. Amostras de NPs de magnetita, maguemita e ferrita de cobalto apresentam absorção característica na região 400-480 nm [128]. O crescimento de dois filmes (MGN/PSS)₁₀ montados simultaneamente em duplicata foi monitorado por espectroscopia UV-vis, em que a

partir de cada bicamada depositada, tomou-se o espectro das duas lâminas. Os espectros UV-vis obtidos a partir dos filmes estão em conformidade com o espectro do FM e, tomando-se o valor da absorbância da banda em 480 nm para cada bicamada depositada, foi obtido o gráfico do detalhe da Figura 4. 2 d). a absorbância característica da magnetita cresce linearmente, evidenciando um crescimento gradativo. A quantidade de material adsorvido, indicando que a quantidade de amostra de magnetita adsorvida por bicamada é aproximadamente a mesma.

O valor médio obtido para o potencial Zeta (ζ) foi igual a 46.0 mV, ver Tabela 4.1, indicando que as partículas apresentam cargas superficiais positivas. Este valor é maior do que o mínimo requerido para que a dispersão das nanopartículas no meio ácido seja estável (30 mV). O raio hidrodinâmico médio (r_h) foi de 38.0 nm, indicando que não há aglomerados macroscópicos.

A concentração de ferro total de 21,304 g/L para o FM sintetizado foi obtida por espectroscopia de absorção atômica. Por meio da determinação espectrofotométrica de Fe^{2+} , usando o método da ortofenantrolina (MCO), obteve-se a concentração de Fe^{2+} . A razão molar $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ obtida foi igual a 2, indicando que o material sintetizado apresenta composição estequiométrica.

Tabela 4.1: Dados obtidos para o diâmetro médio (D_{MET}), raio hidrodinâmico (r_h) e potencial Zeta (ζ) das NPs além da concentração de Ferro total e razão molar $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ do FM sintetizado.

Dado	Valor obtido
D_{MET}	$7,4 \pm 0,1$ nm
r_h	38 nm
ζ	46 mV
Ferro total	21,304 g/L
RM $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	2

4.3 Deposição dos filmes

Todos os filmes foram depositados pela técnica LbL, conforme descrito no Capítulo 2. Os filmes analisados por UV-vis e MFA foram montados em lâminas de vidro óptico - BK7 da Opto Eletrônica S.A. (10 mm x 25 mm x 1 mm). Os filmes analisados pela espectroscopia Raman foram depositados em lâminas de vidro cobertas com ouro (10 mm x 25mm x 1mm). Os substratos são limpos e funcionalizados, a fim de se introduzir cargas em sua superfície, e possibilitar, assim, a primeira deposição eletrostática.

4.3.1 Preparação dos substratos

Para as lâminas de vidro óptico, usados para as técnicas de MFA e de espectroscopia UV-Vis, a limpeza é feita imergindo as lâminas em solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) e em seguida lavados com água deionizada (H_2O d.i.). Numa etapa seguinte, a superfície das placas foi modificada quimicamente, tornando-se negativamente carregadas, por uma solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 v/v), que também remove gordura e alguns metais que possam estar na superfície das lâminas.

As lâminas de vidro recobertas com ouro, usadas para análise por espectroscopia Raman, são funcionalizadas imergindo-as em solução de 3-MPS (0,36 g/L) pernoite. A Figura 4. 3 apresenta uma ilustração dos substratos com cobertura de ouro e de vidro e os respectivos grupos funcionais.

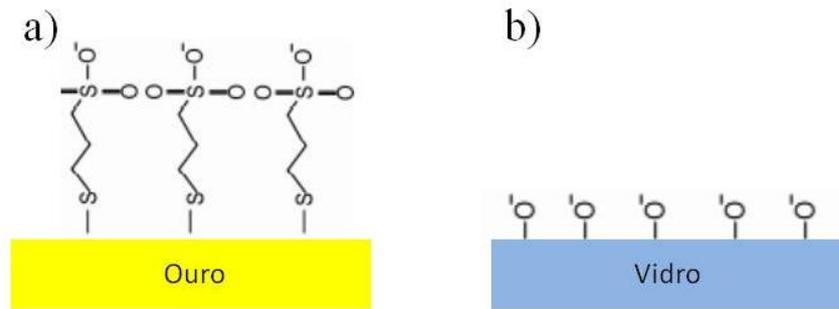


Figura 4.3 Grupos funcionais na superfície dos substratos após a funcionalização com a) 3-MPS e b) solução RCA.

4.3.2 Deposição dos nanofilmes por meio da técnica LbL

Uma suspensão coloidal das NPs de magnetita positivamente carregadas foi usada como fonte de cátions e o polímero poliestireno sulfonato de sódio (PSS) como poliânion pela técnica LbL. O procedimento de deposição consiste em:

- (i) Imersão do substrato na solução de magnetita (cátion);
- (ii) Limpeza do substrato em solução aquosa;
- (iii) Secagem da monocamada;
- (iv) Imersão do substrato com uma monocamada de magnetita na solução de poliânion (PSS);
- (v) Limpeza do substrato em solução aquosa;
- (vi) Secagem.

Estas etapas configuram um ciclo de deposição que é repetido de forma a se depositar quantas camadas forem necessárias, sempre alternando entre as soluções de poliânion e de policátion.

4.4 Morfologia dos filmes

A superfície dos filmes foi analisada por MFA, a fim de se verificar a uniformidade dos filmes, rugosidade superficial, espessura e topografia. Para estas medidas preparou-se os filmes em substratos de vidro óptico.

Os nanofilmes analisados foram: um filme polimérico, um filme com uma monocamada de NPs de magnetita (MGN), um filme com 5 bicamadas de NPs de magnetita e o polímero PSS (MGN/PSS)₅, um filme com 9 bicamadas de NPs de magnetita e o polímero PSS e uma monocamada de NPs ((MGN/PSS)_{9,5} e, por fim, um filme com 10 bicamadas de NPs de magnetita e o polímero PSS (MGN/PSS)₁₀.

4.5 Espectroscopia Raman dos filmes

A caracterização da fase magnetita nos filmes e sua oxidação devido a incidência do laser e tratamento térmico foram realizadas por espectroscopia Raman. Usou-se um laser de argônio de comprimento de onda de 514,5 nm, cuja intensidade varia de 0,3 a 25 mW. As medidas foram realizadas utilizando a configuração micro Raman, usando objetiva de 50X (diâmetro do feixe em torno de 6 micrômetros).

Os filmes utilizados no estudo da oxidação das NPs de magnetita imersas na matriz polimérica devido à incidência do laser são os filmes montados pela técnica LbL com n bicamadas de Nps partículas de magnetita e o polímero PSS (MGN/PSS)_n, em que n = 2, 3, 5, 7, 10 e 25. Os espectros para todas as medidas realizadas, foram obtidos na região de 150-800 cm⁻¹, com mesmo tempo de aquisição e com intensidade de laser variando entre 0,3 e 25 mW.

Para o estudo da oxidação das NPs de magnetita devido à tratamentos térmicos, foi usada uma amostra de 10 bicamadas de Nps e polímero (MGN/PSS)₁₀, que foi submetida a diferentes tempos e temperatura (de 300 a 700 °C) de aquecimento em uma estufa em ambiente de ar atmosférico. Após cada tratamento foi obtido o respectivo espectro Raman na região de 150-800 cm⁻¹, com mesmo tempo de aquisição e com intensidade de 0,6 mW.

Capítulo 5

Resultados e discussões

São apresentados a seguir os resultados obtidos a partir dos estudos realizados sobre a morfologia das amostras em função da espessura e do tipo da última camada depositada; e em seguida, o estudo do processo de oxidação das nanopartículas (NPs) na forma de pó e encapsuladas na matriz de PSS.

A identificação inequívoca entre as fases dos óxidos de ferro cúbicos nanoparticulados é realizada por meio da espectroscopia Raman [70], e, para tanto, foi desenvolvido um protocolo para a obtenção de espectros Raman, seja na forma de pó, ou de filmes, que constou inicialmente em verificar a reprodutibilidade dos espectros, tomando a medida em dias diferentes, todos à temperatura ambiente, e na realização de no mínimo quatro medidas. Por exemplo, no caso dos filmes, os espectros foram obtidos em pelo menos quatro regiões da amostra. Todos os dados apresentados são típicos de determinada amostra, significando que o comportamento do espectro, bem como a posição dos picos dos cinco espectros obtidos, para a mesma amostra, se repete. A Figura 5. 1 mostra quatro espectros obtidos para a amostra de um filme de 10 bicamadas de NPs de magnetita e PSS (MGN/PSS)₁₀ com intensidade do laser de 4 mW. Verifica-se o mesmo comportamento,

observando-se apenas que os dois espectros superiores são ligeiramente mais ruidosos, visto que foram tomados com tempo menor de aquisição do que os demais.

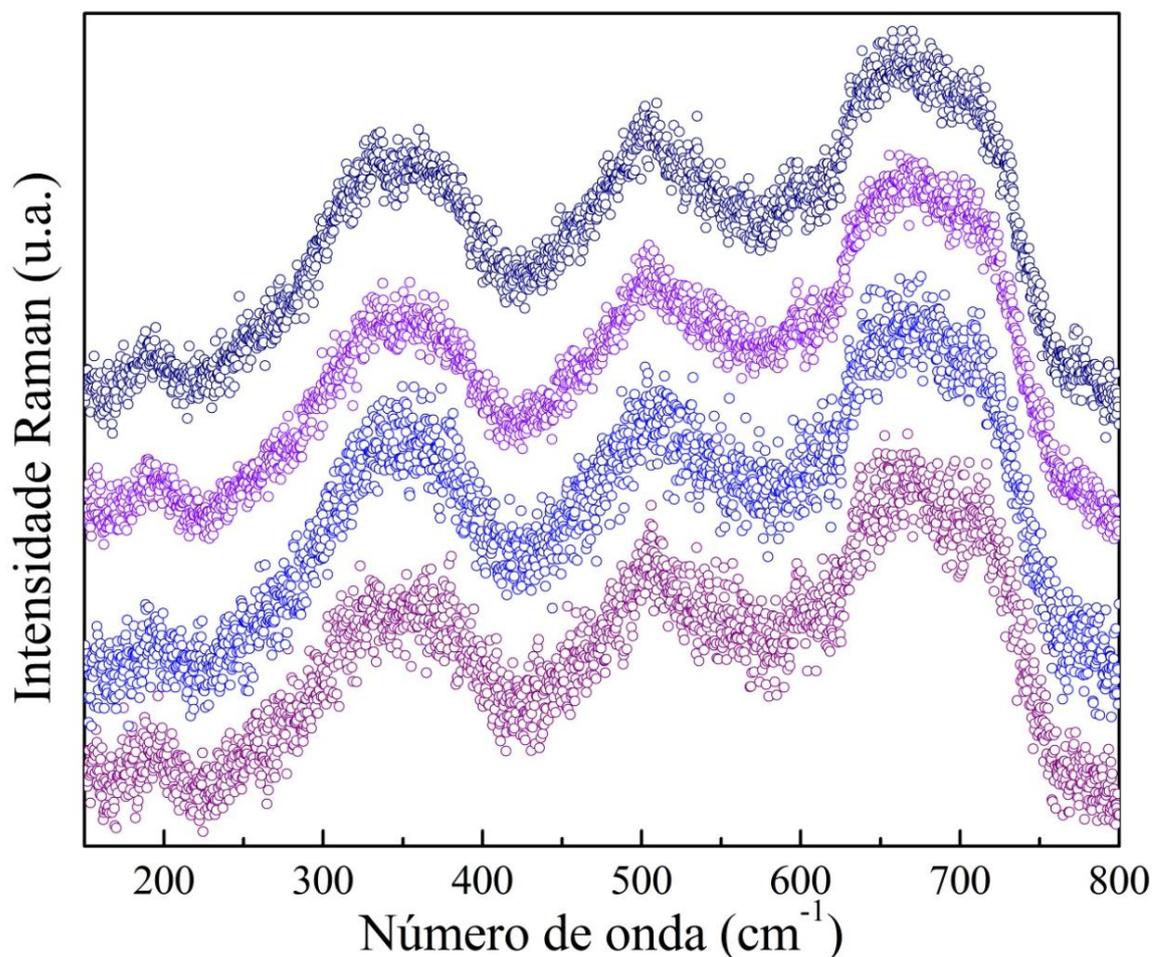


Figura 5.1: Espectros obtidos para a amostra (MGN/PSS)₁₀ sob intensidade do laser de 4 mW.

O ajuste dos dados dos espectros Raman, que serão apresentados neste capítulo, foi realizado por meio de funções lorentzianas. A identificação dos modos vibracionais foi realizada considerando-se os dados experimentais e calculados disponíveis na literatura, discutidos no Capítulo 3. Conforme mencionado, este procedimento será adotado para os espectros Raman que serão apresentados a seguir.

5.1 Identificação da fase do óxido de ferro nanoparticulado na forma de pó e dispersa na matriz polimérica por meio da espectroscopia Raman

Inicialmente, foi investigada a amostra formada por nanopartículas de magnetita na forma de pó, denominada Po-MGN, que foi obtida a partir da secagem do FM, após a síntese. Uma pequena quantidade da amostra Po-MGN foi colocada em uma lâmina de vidro recoberta com ouro, o mesmo tipo de substrato utilizado para deposição dos filmes LbL. A Figura 5.2 apresenta o espectro Raman típico obtido para a amostra de magnetita na forma de pó, utilizando-se a menor intensidade do laser possível (0.3 mW), a fim de evitar a degradação da amostra. [179].

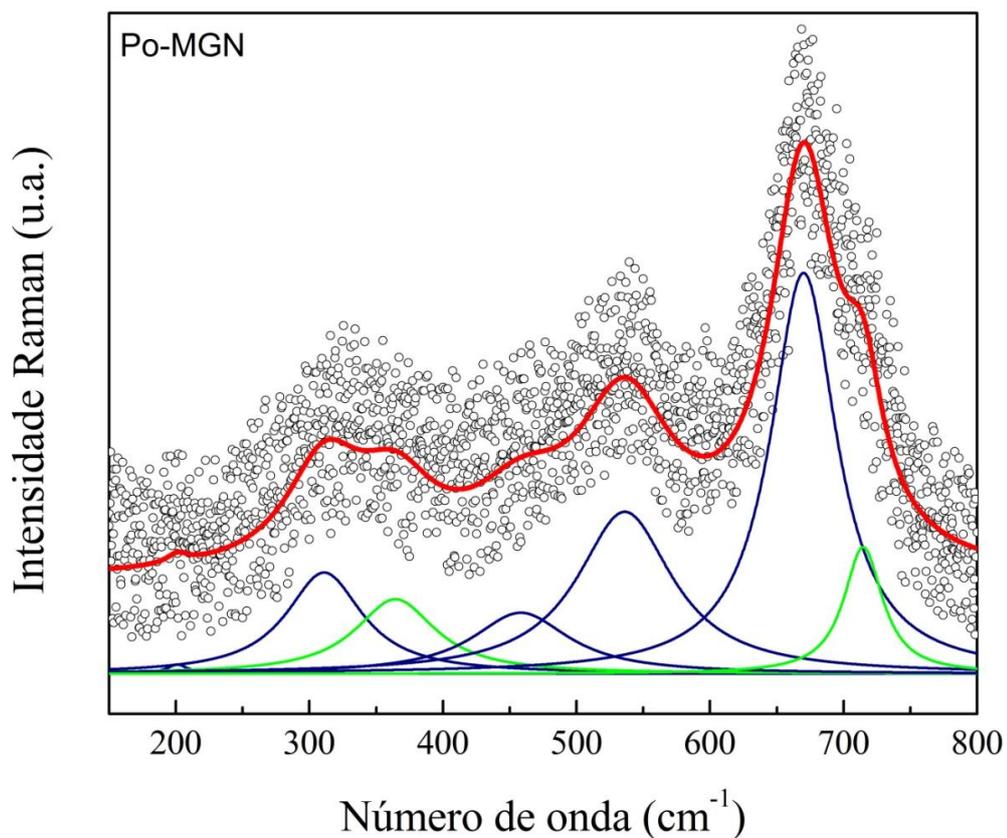


Figura 5.2: Espectro Raman típico da amostra de magnetita (Po-MGN), obtido com intensidade do laser igual a 0,3 mW.

A estrutura de bandas na região de 150-800 cm^{-1} é associada aos modos vibracionais da estrutura cristalina dos óxidos de ferro espinélio cúbicos, conforme discutido no Capítulo 3. As linhas em azul, na Figura 5.2, correspondem ao ajuste com funções lorentzianas dos modos vibracionais Raman previstos para a fase magnetita, enquanto que as linhas em verde correspondem aos modos da fase maguemita. A linha em vermelho corresponde ao ajuste gerado pelas funções lorentzianas. No caso da magnetita, associando-se as bandas presentes aos modos vibracionais têm-se: em 201 ($T_{2g}(1)$), 311 (E_g), 458 ($T_{2g}(2)$), 536 ($T_{2g}(3)$) e 670 cm^{-1} (A_{1g}). Para as bandas da maguemita tem-se: em 364 (T_{2g}) e 714 cm^{-1} (A_{1g}), conforme listado na Tabela 5.1

A Figura 5.3 apresenta um espectro Raman típico obtido para o filme com 3 bicamadas, (MGN/PSS)₃, sob a mínima intensidade possível do laser (0,3 mW), com o objetivo de evitar a degradação da amostra. As linhas representam as funções lorentzianas usadas para ajuste dos modos vibracionais, seguindo-se o mesmo critério de cores adotado para a Figura 5.2.

Conforme se observa na Figura 5.3, as funções lorentzianas em azul centradas em 189 ($T_{2g}(1)$), 328 (E_g), 470 ($T_{2g}(2)$), 540 ($T_{2g}(3)$) e 670 (A_{1g}) cm^{-1} , correspondem às bandas previstas para a magnetita. A linha em vermelho corresponde à curva de ajuste gerada pelas funções lorentzianas. Nota-se que não há bandas referentes à fase maguemita.

Comparando-se os espectros Raman das amostras na forma em pó e no nanofilme, percebe-se que, para a menor intensidade do laser incidente, a fase magnetita predomina em ambos os espectros. Para estes nanocristais, que são muito menores do que área iluminada pelo laser, visto que o tamanho do foco é da ordem de micrón, no caso da configuração micro Raman, o sinal Raman detectado representa então o espalhamento de um grande número de NPs, representando cristalinidade e orientação cristalográfica médias. [166]. Além disso, o

encapsulamento das NPs na matriz polimérica pode gerar uma reestruturação dos sítios na superfície das NPs [181].

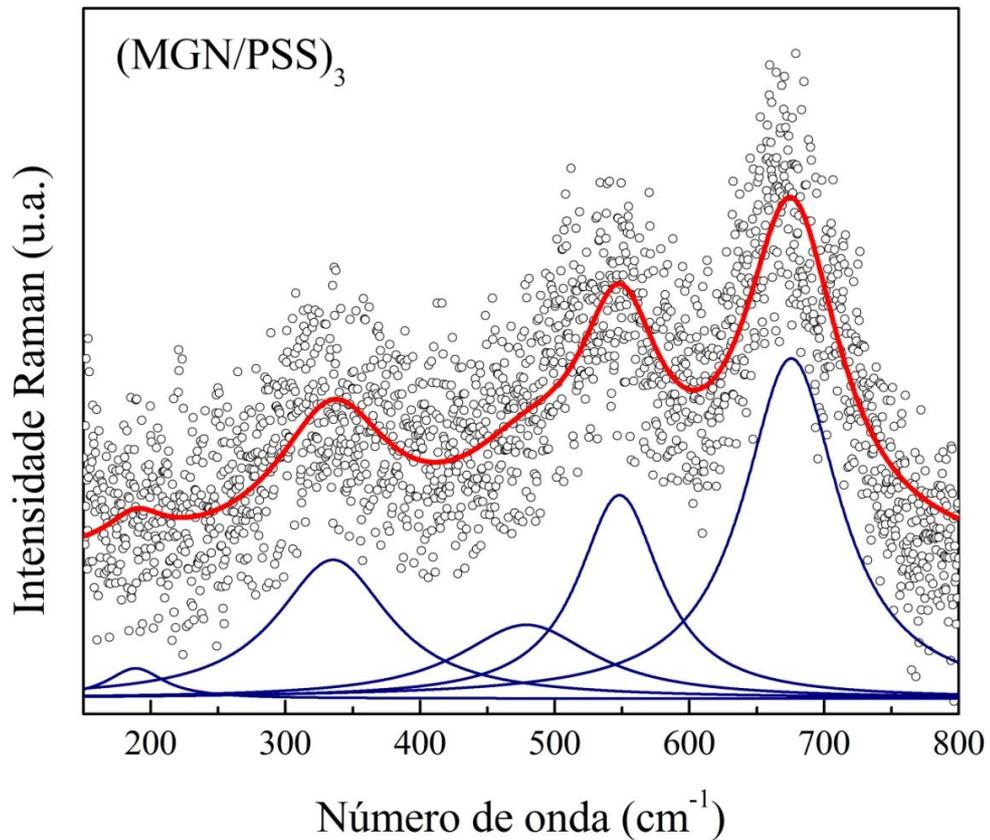


Figura 5.3: Espectro Raman típico do filme (MGN/PSS)₃ obtido com a intensidade igual a 0,3 mW.

Como foi mencionada no Capítulo 3, a incidência do laser pode provocar oxidação das NPs de magnetita para maguemita, devido ao aquecimento local. E ainda, para a exposição da amostra sob alta intensidade de radiação do laser incidente pode ocorrer a mudança de fase para hematita, mais estável, como já foi verificado por outros autores [17,149,153,180]. Entretanto, o valor de intensidade do laser para a formação da fase hematita depende de diversos fatores operacionais, como o comprimento de onda utilizado, tempo de aquisição, etc.

Tabela 5. 1: Dados obtidos do ajuste dos espectros Raman, usando funções lorentzianas, relativos aos modos vibracionais identificados com as fases Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, para as amostras em pó (Po-MGN) e nanofilme $(\text{MGN/PSS})_3$.

Amostra/ Fase	Modos vibracionais observados (cm^{-1})								
	Fe_3O_4					$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
Po-MGN	201	311	458	536	670	364	-	714	
$(\text{MGN/PSS})_3$	189	328	470	540	670	-	-	-	
Associados a:	$T_{2g}(1)$	E_g	$T_{2g}(2)$	$T_{2g}(3)$	A_{1g}	T_{2g}	E_g	A_{1g}	

5.2 Estudo do processo de oxidação de nanopartículas de magnetita, na forma de pó ou encapsuladas, em função da intensidade do laser incidente

O estudo do processo de oxidação de nanopartículas de magnetita, na forma de pó ou encapsuladas, foi realizado por meio da obtenção de espectros Raman em função da intensidade do laser na faixa de 0,3 a 25 mW. As Figuras 5.4 a) e 5.4 b) apresentam os espectros Raman das amostras de magnetita em pó (Po-MGN) e do nanofilme $(\text{MGN/PSS})_3$. Para comparação, os espectros foram obtidos nas mesmas intensidades do laser incidente. Cada espectro foi ajustado com funções lorentzianas associadas aos modos vibracionais dos respectivos materiais, magnetita, maguemita e hematita.

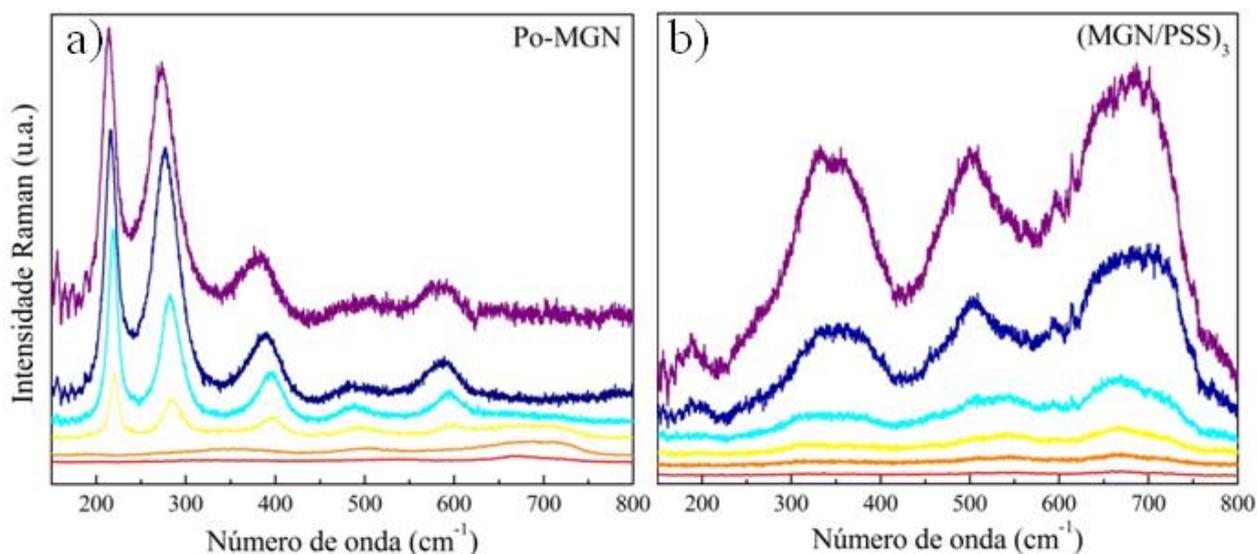


Figura 5.4: Espectros Raman típicos das amostras Po-MGN e $(\text{MGN/PSS})_3$ obtidos para valores de intensidade do laser incidente de baixo para cima, iguais a 0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25 mW.

Observa-se na Figura 5.4 que os espectros das duas amostras são similares para as menores intensidades, 0,3 e 0,6 mW. À medida que a intensidade do laser aumenta, verifica-se que, para a amostra na forma de pó, aparecem novas bandas estreitas em 214 e 273 cm^{-1} , que são características da fase hematita, desde a intensidade de 1,6 mW. A intensidade dessas bandas aumenta à medida que a intensidade do laser cresce, observando-se, a partir da intensidade de 4,0 mW, apenas as bandas centradas em 214, 273, 380, 503 e 582 cm^{-1} , as bandas Raman que são típicas da fase hematita. Essa mudança de fase das NPs de magnetita para hematita foi induzida pela radiação incidente [167]. Em adição, foi realizado também um estudo variando-se o tempo de aquisição do espectro para uma da intensidade do laser incidente. Verificou-se que, à medida que o tempo de exposição ao laser aumenta, o efeito de oxidação é maior. Nos espectros mostrados na Figura 5.4 b) observa-se que os espectros obtidos com intensidades do laser na faixa de 0,3 a 4 mW apresentam bandas características de magnetita, enquanto que para as maiores intensidades (10 e 25 mW) aparecem as bandas largas Raman típicas da magnetita.

A partir do ajuste com funções lorentzianas dos espectros Raman mostrados na Figura 5.4, construiu-se a Tabela 5.2, com a identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros para as amostras Po-MGN, e (MGN/PSS)₃, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe₃O₄, MGN, maguemita, γ -Fe₂O₃, MGU e hematita, α -Fe₂O₃, HMT.

Cada pico devido ao ajuste utilizando a função lorentziana possui uma área que contribui para a área total do espectro Raman, formado pela soma das áreas de todas as bandas lorentzianas obtidas para ajustar o espectro. Cada banda representa um modo vibracional e este por sua vez é associado a uma fase do óxido presente na amostra. Para comparar a contribuição de cada fase do óxido para o espectro total, foram somadas as áreas das bandas lorentzianas associadas a uma única fase, o resultado foi dividido pela área total do espectro. Obteve-se assim uma percentagem de área do espectro total relativo àquela fase. A Figura 5.5 apresenta histogramas, nos quais as colunas indicam a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT) em relação à área total do espectro Raman obtidos dos espectros tomados em diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW).

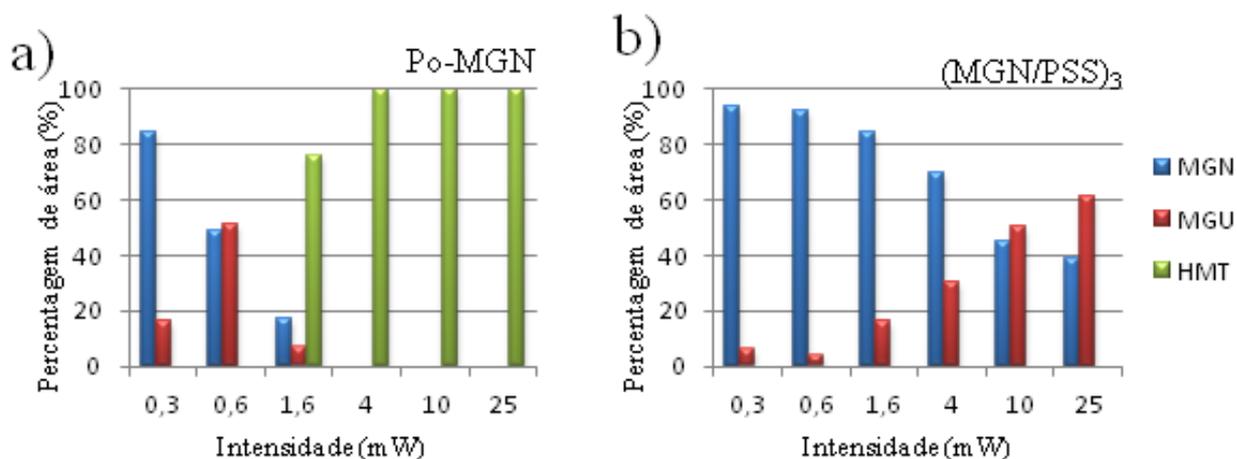


Figura 5.5: Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT) em relação à área total do espectro Raman, para cada uma das diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW) para as amostras de magnetita pó (Po-MGN) e do filme (MGN/PSS)₃

Tabela 5. 2: Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.4, para as amostras Po-MGN, e (MGN/PSS)₃, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe₃O₄, MGN, maguemita, γ-Fe₂O₃, MGU e hematita, α-Fe₂O₃(HMT).

Intensidade (mW)	Amostra/Fase	Modos vibracionais observados (cm ⁻¹)												
		Fe ₃ O ₄					γ-Fe ₂ O ₃			α-Fe ₂ O ₃				
0,3	Po-MGN	201	311	458	536	670	364	-	714	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₃	175	323	438	539	665	-	-	711	-	-	-	-	-
0,6	Po-MGN	188	307	-	592	666	358	500	714	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₃	183	325	437	539	669	-	-	718	-	-	-	-	-
1,6	Po-MGN	-	-	-	-	668	-	-	712	219	285	393	497	598
	(MGN/PSS) ₃	197	313	461	546	668	364	500	716	-	-	-	-	-
4,0	Po-MGN	-	-	-	-	-	-	-	-	218	282	394	490	597
	(MGN/PSS) ₃	186	315	457	547	662	364	506	710	-	-	-	-	-
10,0	Po-MGN	-	-	-	-	-	-	-	-	216	277	388	491	586
	(MGN/PSS) ₃	191	330	-	-	652	372	505	708	-	-	-	-	-
25,0	Po-MGN	-	-	-	-	-	-	-	-	214	273	380	504	582
	(MGN/PSS) ₃	187	320	-	579	646	362	500	700	-	-	-	-	-
Associados a:		T _{2g} (1)	E _g	T _{2g} (2)	T _{2g} (3)	A _{1g}	T _{2g}	E _g	A _{1g}	A _{1g}	E _g	E _g	A _{1g}	E _g

Observa-se que, para as menores intensidades do laser incidente, 0,3 no pó e 0,3 e 0,6 mW no filme, uma evidência de oxidação para maguemita muito pequena, sendo que no filme é ainda menor, que foi atribuída ao efeito do laser. Para maiores intensidades, os histogramas evidenciam que, no caso da amostra de magnetita em pó, ocorre a oxidação para maguemita a baixa intensidade, igual a 0,6 mW, e o aparecimento da fase hematita ocorre mesmo a baixas intensidades, a partir 1,6 mW, enquanto no caso das mesmas partículas de magnetita embebidas na matriz polimérica, observa-se que a oxidação para maguemita ocorre gradativamente a partir de 1,6 mW.

Enquanto que no nanofilme, (espectros Raman da Figura 5. 4 b)), mesmo para intensidades mais altas, a fase dominante é a maguemita, com estruturas em 362, 500 e 699 cm^{-1} , ainda com presença da fase magnetita, caracterizada pelas estruturas centralizadas em 350, 579 e 646 cm^{-1} . Este é um indício de que as NPs no filme polimérico têm a oxidação retardada devido à a matriz polimérica, que poderia contribuir para a dissipação do calor.

Um estudo do processo de oxidação induzido pela incidência do laser, foi realizado em filmes de magnetita cristalina e na forma de pó por Bersani *et al.* [167]. Os autores observaram que a transição da magnetita para hematita é facilmente induzida pelas condições experimentais, tanto sobre filmes de magnetita cristalina como em amostras em pó.

Os resultados evidenciam que o fato das NPs de magnetita estarem envoltas pelas cadeias poliméricas, conforme mostraram os resultados de microscopia de transmissão de alta resolução [65] e medidas de impedância [68], mantém a estrutura cristalina destas, protegendo-as do processo de oxidação para maguemita.

5.3 Estudo do processo de oxidação de NPs de magnetita dispersas na matriz polimérica em função da temperatura e tempo de recozimento

O estudo do processo de oxidação de NPs de magnetita encapsuladas na matriz polimérica também foi realizado em função de tratamentos térmicos em temperaturas na faixa de 300 a 700 °C. O tratamento térmico de uma amostra de 10 bicamadas, (MGN/PSS)₁₀, foi realizado em uma estufa em ar variando-se o tempo/temperatura de recozimento. Os espectros Raman foram obtidos após cada tratamento térmico desta mesma amostra, usando-se intensidade do laser incidente de 0,6 mW. A Figura. 5.6 mostra alguns dos espectros obtidos, o tempo e a temperatura de tratamento estão indicados.

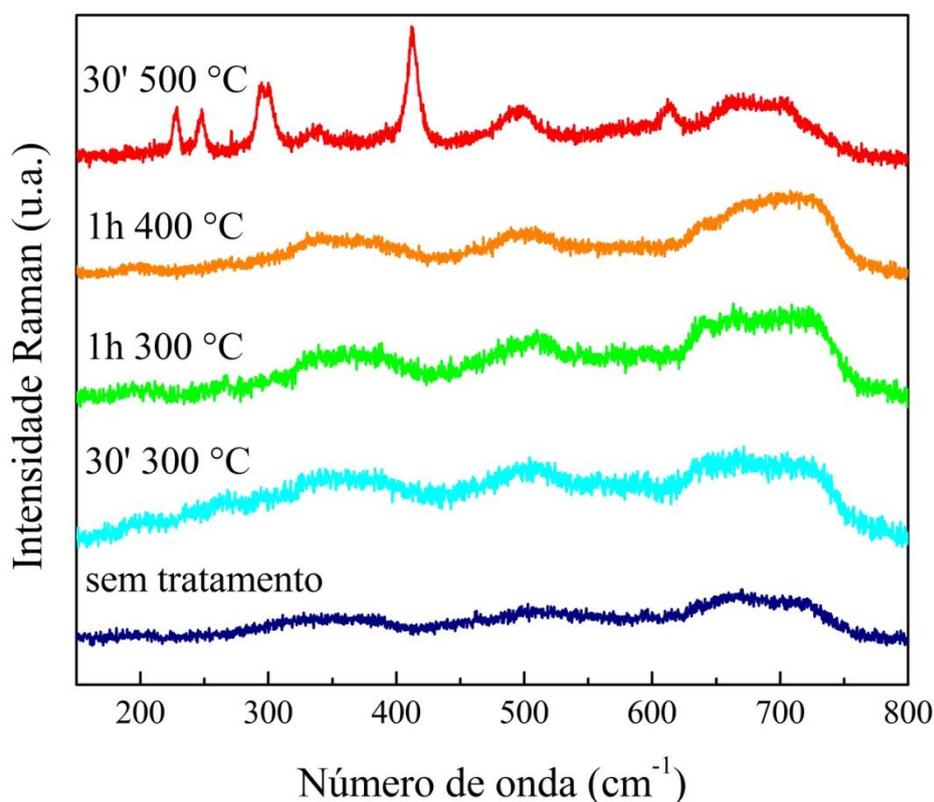


Figura 5.6: Espectros Raman obtidos para a amostra sem tratamento e após o tratamento térmico. O tempo e a temperatura do tratamento estão indicados na figura.

A partir do ajuste dos espectros obtidos para cada temperatura e o respectivo tempo de tratamento, foi realizada a identificação das bandas vibracionais relativas às diferentes fases do óxido, foram obtidos os mostrados na Tabela 5.3, que deram origem aos histogramas apresentados na Figura 5.7.

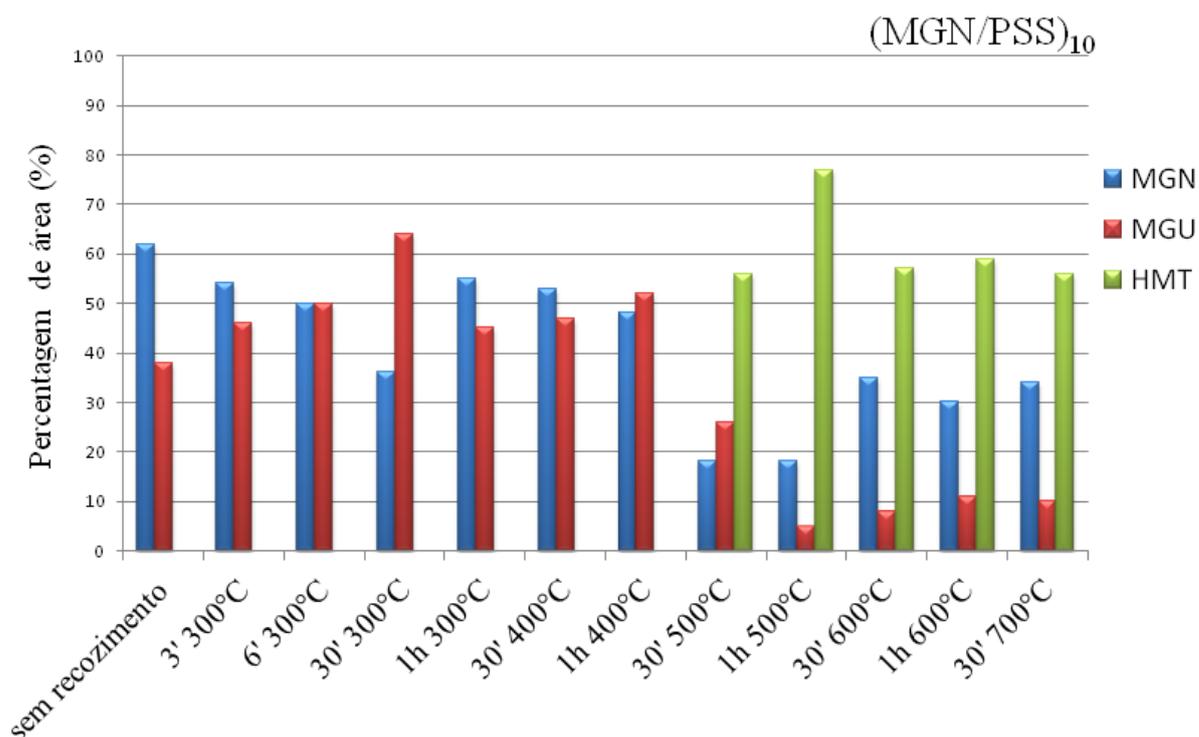


Figura 5.7 Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT), em relação à área total do espectro Raman, para cada uma dos tempos/temperaturas de recozimento. Os espectros foram obtidos da amostra (MGN/PSS)₁₀ com intensidade do laser incidente igual a 0,6 mW.

Observa-se, da Figura 5.7, a variação em percentagem da área dos espectros, relativos a cada fase do óxido de ferro. Analisando-se os histogramas, a partir do dado sem recozimento térmico até o tratamento de 30 minutos a temperatura de 300 °C, observa-se uma diminuição da fase magnetita e conseqüentemente um aumento da percentagem de área da fase maguemita. Para estes tratamentos não foi observado modos vibracionais referentes a fase hematita.

Houve um aumento na percentagem da fase magnetita no tratamento de 1 hora a 300 °C e, em seguida esta fase volta a diminuir em relação à fase maguemita. Isto pode acontecer levando-se em consideração a perda de massa do polímero, devido à degradação provocada pelo tratamento térmico [182] (Figura 5.8), e uma consequente remoção da superfície das NPs, implicando em trazer à superfície uma segunda camada de NPs de magnetita, o que explica o aumento do sinal relativo a esta fase do óxido.

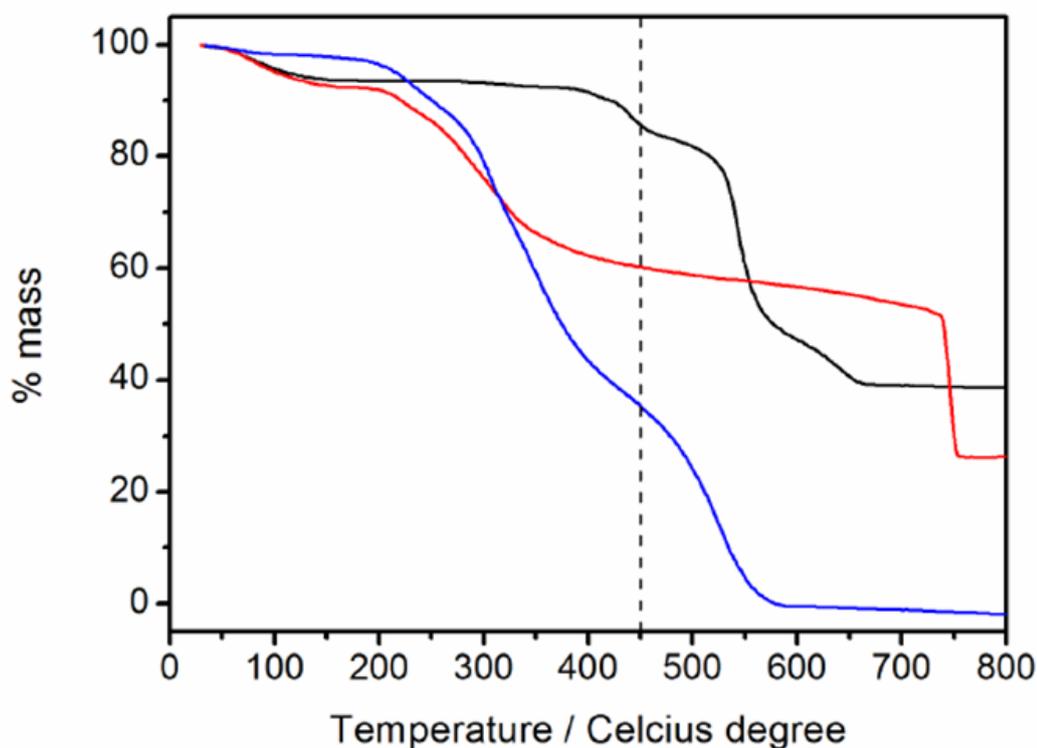


Figura 5.8 Análise termogravimétrica de PSS (linha preta), SL (linha vermelha) e PAA (linha azul), sob atmosfera sintética de ar, 50 mL min⁻¹, 10 K min⁻¹. Reproduzido de [182].

A partir da temperatura de 400 °C, Figura 5.7, observa-se leve oxidação para a fase maguemita, até o recozimento de 30 min a 500 °C, em que se observa o surgimento da fase hematita. Fase esta intensificada para o tratamento de mais uma hora a 500 °C. O aparecimento da fase hematita para recozimento em 500 °C de filmes de magnetita espessos foi reportado por Bersani *et al* [167]. Interessante notar que, após este tratamento, a contribuição da fase magnetita volta a crescer, ficando praticamente estável para os recozimentos posteriores.

Tabela 5. 3: Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros Raman da amostra (MGN/PSS)₁₀ submetida a tratamentos térmicos, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe₃O₄ (MGN), maguemita, γ-Fe₃O₄ (MGU) e hematita, α-Fe₂O₃, (HMT).

Amostra/ modo	Modos vibracionais observados (cm ⁻¹)													
	Fe ₃ O ₄					γ-Fe ₃ O ₄			α-Fe ₂ O ₃					
Sem tratamento	189	313	458	559	665	365	507	717						
3min a 300°C	192	319	459	573	669	370	506	722						
6 min a 300°C	187	318		576	671	365	505	724						
30min a 300°C	212	270		574		360	500	717						
1h a 300°C	192	340		574	664	375	501	721						
30min a 400°C	201	332		574	673	376	500	722						
1h a 400°C	197	331			669	372	498	719						
30min a 500°C					664		497	701	227	247	293/300	412	497	611
1h a 500°C		336			662			698	226	246	292/299	411	496	610
30min a 600°C		338			664			702	227	246	293/300	412	492	612
1h a 600°C		308		575	665			702	228	247	294/301	412	493	613
30min a 700°C		337		577	663			702	227	246	293/300	412	492	612
Associados a:	T _{2g} (1)	E _g	T _{2g} (2)	T _{2g} (3)	A _{1g}	T _{2g}	E _g	A _{1g}	A _{1g}	E _g	E _g	E _g	A _{1g}	E _g

5.4 Estudo do processo de oxidação de NPs de magnetita dispersas na matriz polimérica em função do número de bicamadas

A comparação entre o processo de oxidação de NPs de magnetita na forma de pó, e encapsulada na matriz polimérica, mostrou que a presença das cadeias poliméricas aumenta a estabilidade estrutural das NPs em função da intensidade do laser incidente. Posteriormente, foi realizado o estudo do processo de oxidação das NPs no filme multicamadas em função da espessura, ou do número de bicamadas $(\text{MGN/PSS})_n$, para $n= 2, 3, 5, 7, 10$ e 25 . Os espectros Raman destas amostras foram realizados em função da intensidade do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW). A Figura 5.9 mostra os espectros Raman das amostras $(\text{MGN/PSS})_2$ a $(\text{MGN/PSS})_{25}$ obtidos com a menor intensidade do laser incidente (0,3 mW).

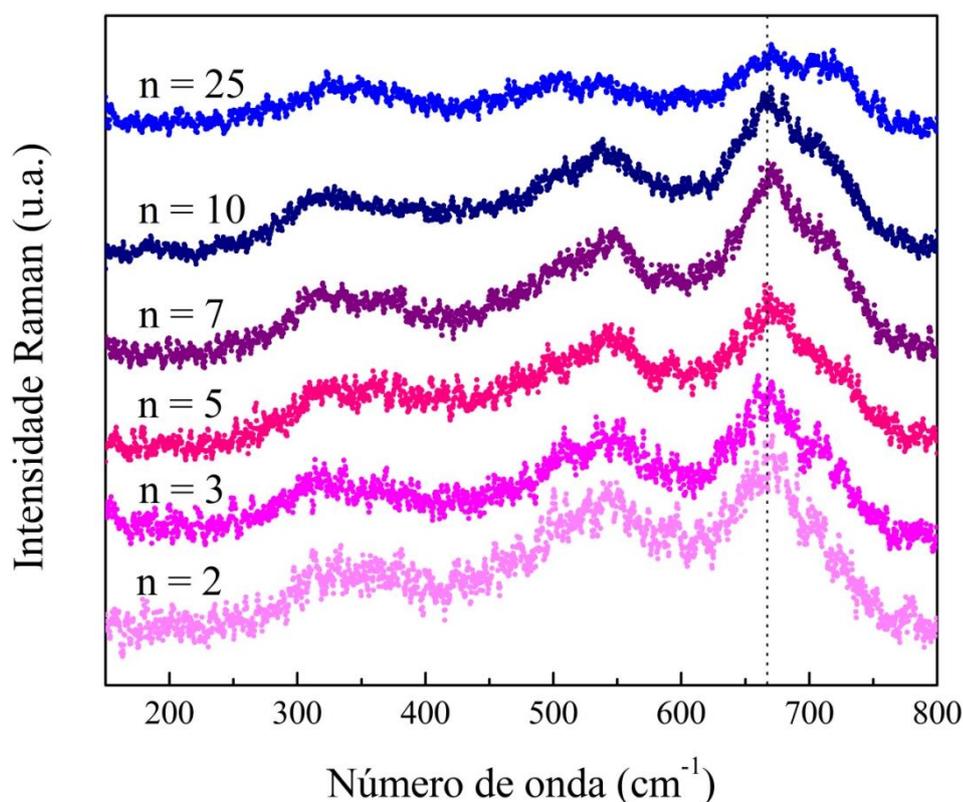


Figura 5.9: Espectros Raman típicos das amostras $(\text{MGN/PSS})_n$, para $n= 2, 3, 5, 7, 10$ e 25 bicamadas a 0,3mW

Observa-se na Figura 5.9 que a banda A_{1g} ($\sim 670 \text{ cm}^{-1}$, linha tracejada), a mais intensa, associada à fase magnetita, é predominante no espectro dos nanofilmes de 2 e 3 bicamadas. À medida que o filme se torna mais espesso, no espectro da amostra $(\text{MGN/PSS})_5$ surge a banda relativa à maguemita ($\sim 710 \text{ cm}^{-1}$). À medida que o número de bicamadas aumenta, esta estrutura torna-se mais evidente até 25 bicamadas. Esse comportamento do espectro Raman em função do número de bicamadas indica que a oxidação provocada pelo laser incidente nas NPs encapsuladas nos filmes é maior à medida que a espessura dos filmes aumenta.

Todas as amostras $(\text{MGN/PSS})_n$ (para $n = 2, 3, 5, 7, 10$ e 25 bicamadas) foram investigadas obtendo-se seus respectivos espectros Raman em função da intensidade do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW), cujos espectros obtidos são mostrados na Figura 5.10.

Todos os espectros Raman obtidos foram ajustados, e as suas respectivas bandas identificadas, associando-as à presença das diversas fases: magnetita, maguemita e hematita (ver Tabela 5.4 e Tabela 5.5). Pode-se notar que o comportamento dos espectros Raman da Figura 5.10 (a), (b) e (c) apresentam praticamente a mesma estrutura de bandas para todas as intensidades do laser. Observa-se também que, a partir da intensidade de 4 mW, o processo de oxidação para maguemita torna-se evidente, indicando assim que as NPs oxidam para maguemita. Para nanofilmes acima de 7 e 10 bicamadas, Figura 5.10 d) e e), respectivamente, observa-se que a partir da intensidade do laser de 4,0 mW ocorre a oxidação para maguemita, mantendo-se o mesmo processo para a intensidade de 10 mW. Porém, para a maior intensidade do laser incidente, observa-se o aparecimento das bandas características da fase hematita. Entretanto, para a amostra de 25 bicamadas, verifica-se a oxidação para maguemita, e que as bandas características da hematita surgem para intensidade menor do que as amostra mais finas, ou seja, para a intensidade de 10 mW.

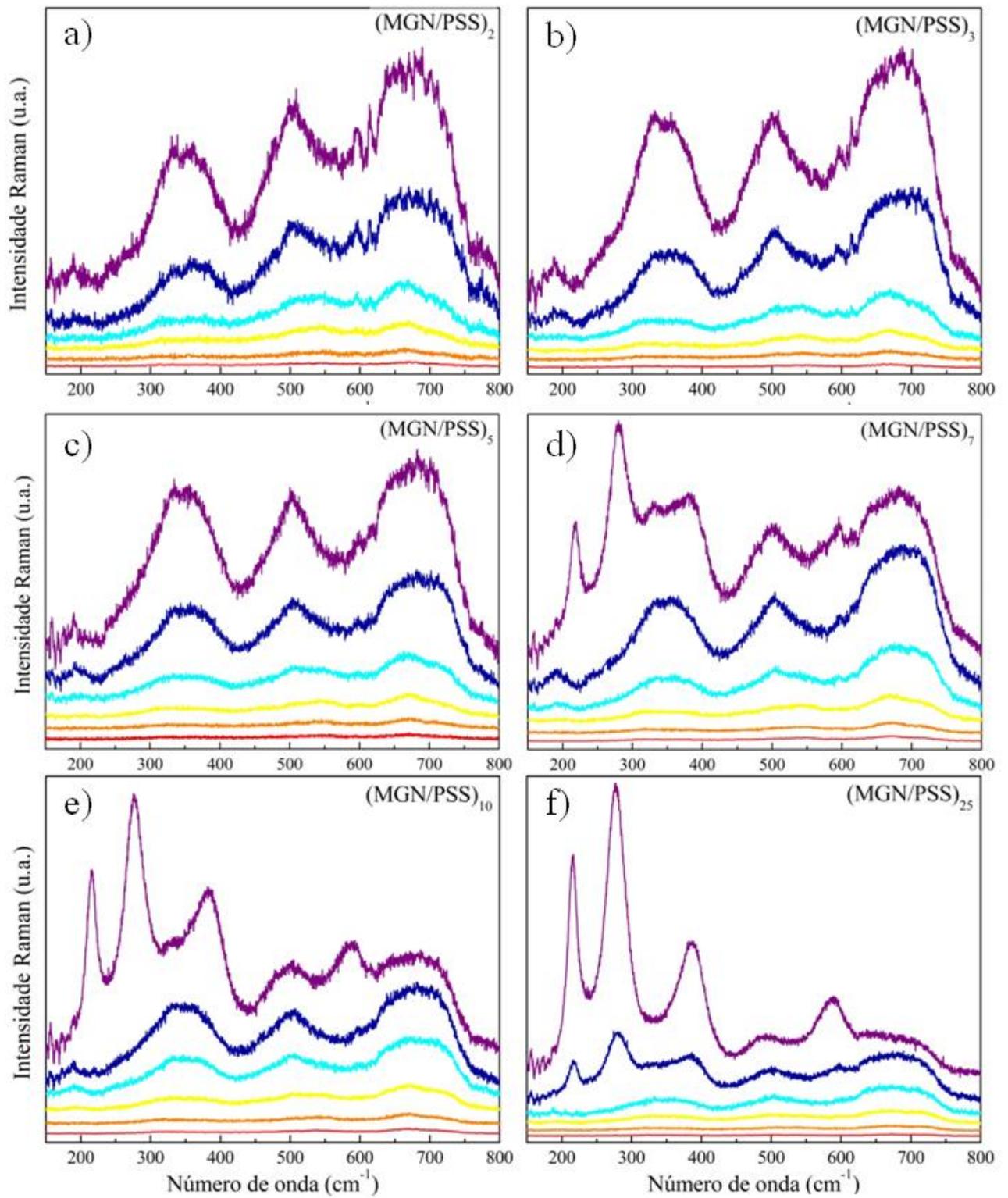


Figura 5.10: Espectros Raman obtidos dos filmes multicamadas $(MGN/PSS)_n$, com n variando de 2 a 25, conforme indicado, para valores de intensidade do laser incidente de baixo para cima, iguais a 0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW.

Tabela 5. 4: Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.10, para as amostras dos filmes multicamadas (MGN/PSS)_n, com n variando de 2 a 25, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe₃O₄, MGN, maguemita, γ-Fe₂O₃, MGU, e hematita, α-Fe₂O₃, (HMT). Os dados desta tabela são referentes às intensidades do laser incidente 0,3; 0,6 e 1,6 mW.

Intensidade (mW)	Amostra/ Fase	Modos vibracionais observados (cm ⁻¹)												
		Fe ₃ O ₄					γ-Fe ₂ O ₃			α-Fe ₂ O ₃				
0,3	(MGN/PSS) ₂	192	320	470	545	669	371	-	710	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	178	326	468	545	671	367	-	726	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	190	317	468	543	671	367	-	717	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₁₀	-	318	-	537	668	382	-	716	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₂₅	174	324	457	550	668	365	501	718	-	-	-	-	-
0,6	(MGN/PSS) ₂	190	318	456	539	667	373	-	723	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	193	315	468	546	668	366	-	718	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	181	315	466	541	668	368	-	714	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₁₀	181	316	-	531	669	376	532	716	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₂₅	177	314	453	549	668	366	505	719	-	-	-	-	-
1,6	(MGN/PSS) ₂	194	317	461	542	661	378	-	714	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	196	321	456	540	669	373	-	720	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	193	318	462	547	669	371	504	720	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₁₀	191	315	497	-	667	362	497	717	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₂₅	183	315	456	557	662	366	503	717	-	-	-	-	-
Associados a:		T _{2g} (1)	E _g	T _{2g} (2)	T _{2g} (3)	A _{1g}	T _{2g}	E _g	A _{1g}	A _{1g}	E _g	E _g	A _{1g}	E _g

Tabela 5. 5: Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros apresentados na Figura 5.10, para as amostras dos filmes multicamadas (MGN/PSS)_n, com n variando de 2 a 25, relacionados com cada uma das fases magnetita, Fe₃O₄, MGN, maguemitita, γ-Fe₂O₃, MGU e hematita, α-Fe₂O₃, (HMT). Os dados desta tabela são referentes às intensidades do laser incidente 4,0; 10,0 e 25,0 mW.

Intensidade (mW)	Amostra/ Fase	Modos vibracionais observados (cm ⁻¹)												
		Fe ₃ O ₄					γ-Fe ₂ O ₃			α-Fe ₂ O ₃				
4,0	(MGN/PSS) ₂	186	322	462	550	659	379	507	708	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	188	319	-	553	665	373	500	717	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	192	321	-	559	663	366	503	715	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₁₀	188	324	-	572	664	368	501	715	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₂₅	-	314	-	-	659	361	501	713	-	-	-	-	-
10,0	(MGN/PSS) ₂	191	328	466	568	652	373	507	710	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	192	331	-	-	651	375	508	702	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	190	319	-	-	660	361	507	713	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₁₀	186	319	-	-	658	353	504	711	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₂₅	-	334	541	-	655	-	496	707	216	280	382	-	593
25,0	(MGN/PSS) ₂	188	327	469	568	644	370	505	700	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₅	189	325	-	-	651	370	505	704	-	-	-	-	-
	(MGN/PSS) ₇	-	-	-	-	645	334	502	696	218	279	384	-	589
	(MGN/PSS) ₁₀	-	338	-	-	655	338	500	706	-	-	383	-	585
	(MGN/PSS) ₂₅	-	-	-	-	-	-	498	703	216	277	384	-	585
Associados a:		T _{2g}	E _g	T _{2g}	T _{2g}	A _{1g}	T _{2g}	E _g	A _{1g}	A _{1g}	E _g	E _g	A _{1g}	E _g

Com o objetivo de obter uma visualização mais fácil dos dados listados nas Tabela 5.4 e 5.5, foram construídos os histogramas apresentados na Figura 5.11. Os histogramas representam a porcentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT), em relação à área total do espectro Raman para as amostras (MGN/PSS)_n, (com n variando de 2 a 25 para cada uma das diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW)).

A relação entre o número de bicamadas e o processo de oxidação das NPs de magnetita embebidas nos filmes é de fácil observação na Figura 5.11, verificando-se que para menor intensidade, 0,3 mW, a fase magnetita é predominante em todos os filmes até 10 bicamadas, enquanto que, para as menores espessuras (n = 2 e 3), a amostra é composta praticamente por magnetita nas duas menores intensidades (0,3 e 0,6 mW). O comportamento para essas duas amostras é similar, mostrando que a partir da intensidade 1,6 mW, inicia-se a oxidação para maguemita, aumentando gradativamente até a maior intensidade do laser. A amostra de 5 bicamadas apresenta o mesmo comportamento, aparentando apenas estar levemente mais oxidada. Para as amostras de 7 e 10 bicamadas, para intensidade acima de 4 mW, a fase maguemita predomina o espectro, enquanto que o aparecimento da fase hematita é observado apenas para intensidade mais alta. Enquanto que para o filme de 25 bicamadas, o comportamento em 4 mW, é similar aos das amostra de 7 e 10 bicamadas, mas o aparecimento da fase hematita ocorre para intensidade menor, a partir de 10 mW.

Os resultados do processo de oxidação em função da intensidade do laser, em função da espessura dos nanofilmes, evidenciam que o processo de oxidação é facilitado pelo aumento do número de bicamadas. Sabe-se que o aumento de bicamadas faz com que o filme polimérico se torne mais aglomerado, e apesar do crescimento linear com o número de deposições, o filme se densifica, tornando as partículas mais próximas umas das outras e dificultando a dispersão do calor pelo polímero.

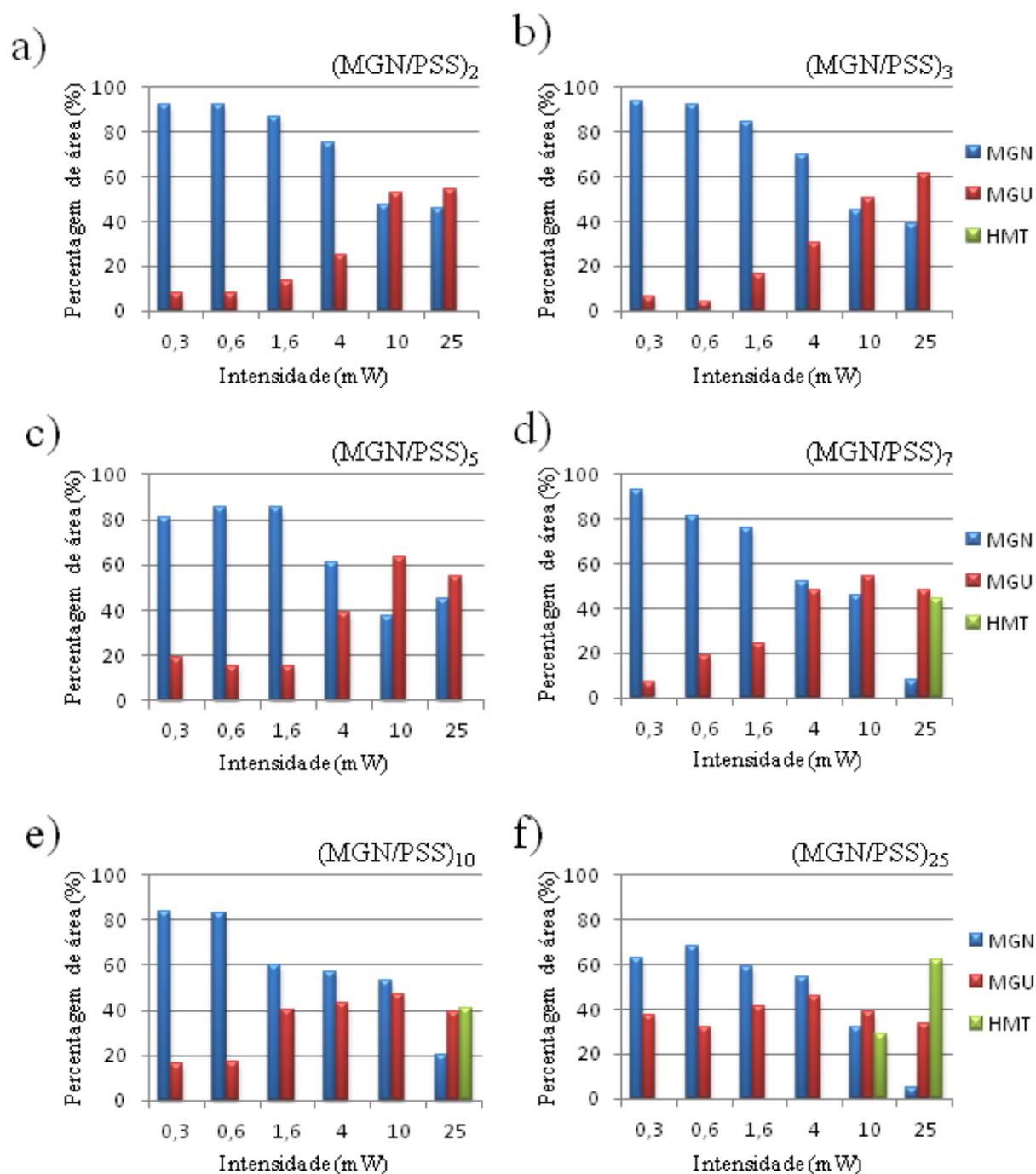


Figura 5.11: Histogramas com a percentagem de área do espectro Raman correspondente a cada uma das fases magnetita (MGN), maguemita (MGU) e hematita (HMT), em relação à área total do espectro Raman, para cada uma das diferentes intensidades do laser incidente (0,3; 0,6; 1,6; 4,0; 10,0 e 25,0 mW - note que os dados não estão em escala linear), para as amostra (MGN/PSS)_n, com n variando de 2 a 25, conforme indicado.

5.5 Estudo da morfologia da superfície dos nanofilmes por meio da técnica de microscopia de força atômica

A morfologia da superfície dos nanofilmes compostos por magnetita e polímero foi investigada em detalhes por microscopia de força atômica (MFA) no modo “*tapping*”, que é o mais conveniente para a caracterização da superfície de amostras do tipo estudadas [68]. A técnica de MFA no modo *tapping* também pode fornecer informações relativas às propriedades mecânicas da superfície da amostra. Neste modo de operação, a ponta de MFA é ligada a um braço do suporte oscilante, cuja amplitude e ângulo de fase são relacionadas à mola, amortecimento e forças motrizes. Eventuais variações do ângulo de fase resultam em diferenças na interação da ponta com a amostra, onde a viscoelasticidade tem papel importante. Por exemplo, regiões macias e duras aparecerão diferentes devido ao contraste da imagem. A imagem de fase pode ser produzida mapeando-se as variações do ângulo de fase através da amostra, e a imagem obtida dará informações sobre as propriedades mecânicas e também das características topográficas [68].

Com o objetivo de monitorar a topografia dos filmes, foram preparadas as seguintes amostras: uma amostra controle formada apenas por polímeros, chamado controle; uma monocamada de NPs de magnetita (MGN); um filme de 5 bicamadas (MGN/PSS)₅; um filme de 9 bicamadas e uma monocamada de NPs por último, que foi denominada (MGN/PSS)_{9,5}; e por fim, um filme de 10 bicamadas (MGN/PSS)₁₀. Todas as amostras foram depositadas em substratos de vidro. As imagens de topografia e de fase dos dados são mostradas na Figura 5. 12, para as amostras de filme controle, em a) e b), e a amostra (MGN), em c) e d).

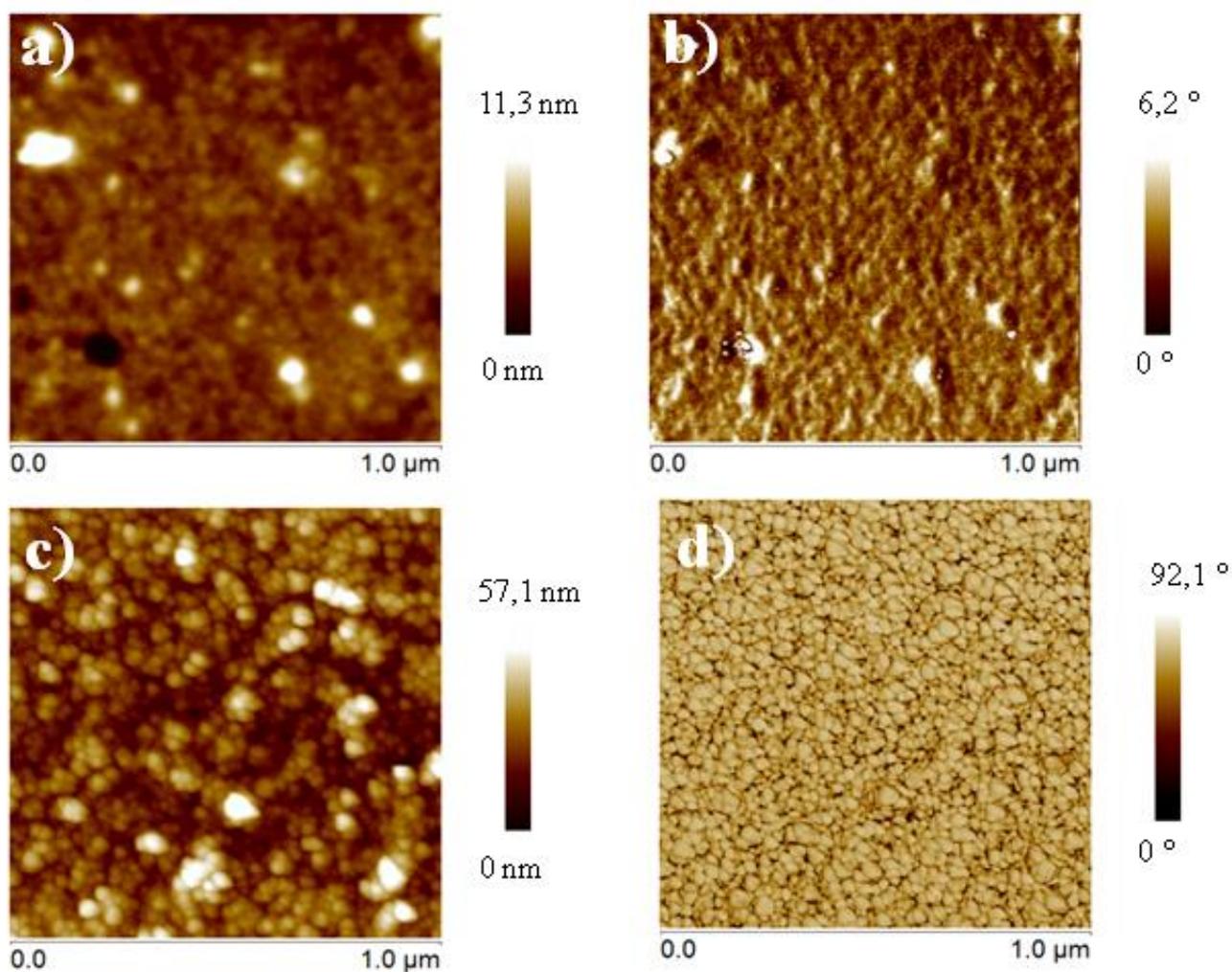


Figura 5.12: Caracterização por meio de MFA para as amostras: filme polimérico, a) topografia e b) fase; e (MGN), c) para topografia e d) para fase.

No caso do filme controle, nota-se, na Figura 5.12 a) e b), a presença de pequenos glóbulos que surgem devido à nucleação típica que ocorre no processo de adsorção, o qual já foi observado em outros sistemas [62,63]. Nas imagens da Figura 5.13, obtidos das amostras: (MGN/PSS)₅, em a) e b), (MGN/PSS)_{9,5}, em c) e d), e (MGN/PSS)₁₀, em e) e f) pode se observar que: as imagens topográficas (do lado esquerdo) das Figuras 5.12 e 5.13 independentemente do número de bicamadas, apresentam uma morfologia tipicamente globular das nanopartículas de magnetita formando uma camada compacta, sem a formação de grandes aglomerados.

As imagens de topografia dos nanofilmes das Figuras 5.12, c), e da Figura 5.13 c), referentes às amostras (MGN) e (MGN/PSS)_{9,5}, respectivamente, que possuem as NPs como camada terminal, mostram uma densa camada de NPs de magnetita. Quando o polímero constitui a última camada depositada, como nas imagens da Figura 5.13, dos nanofilmes (MGN/PSS)₅ e (MGN/PSS)₁₀, as imagens de fase (lado direito da figura) revelam uma superfície mais suave do que a imagem de topografia (lado esquerdo da figura), devido ao preenchimento dos espaços entre as NPs e a cobertura pelo polímero. Por outro lado, as imagens de fase mostram que, quando a camada terminal é formada por NPs de magnetita, a imagem de fase apresenta as características semelhantes às da imagem de topografia, com melhora do contorno esférico das partículas e os espaços entre elas. Em adição, quando a camada terminal é de PSS, a imagem de fase apresenta uma superfície mais plana que a respectiva imagem topográfica.

Esses resultados indicam que os glóbulos ou nanoesferas observados são de fato glóbulos de bicamadas (MGN/PSS) ou apenas de NPs de magnetita, respectivamente, e que a superfície de cada nanocompósito é formada pelos dois constituintes misturados, sem segregação de fase. Esta é uma característica típica de filmes LbL. Os segmentos do polieletrólito que não se ancoram no substrato penetram no filme ao longo da direção transversal, ficando em contato com as camadas superiores. Como resultado, as camadas se interpenetram, e a superfície da camada terminal é composta por ambos materiais usados na deposição.

As imagens topográficas em três dimensões (3D) foram obtidas utilizando-se o mesmo software. Na Figura 5.14 são apresentadas imagens em 3D para os filmes: controle, (MGN), (MGN/PSS)₅, (MGN/PSS)_{9,5} e (MGN/PSS)₁₀, em (a), (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente.

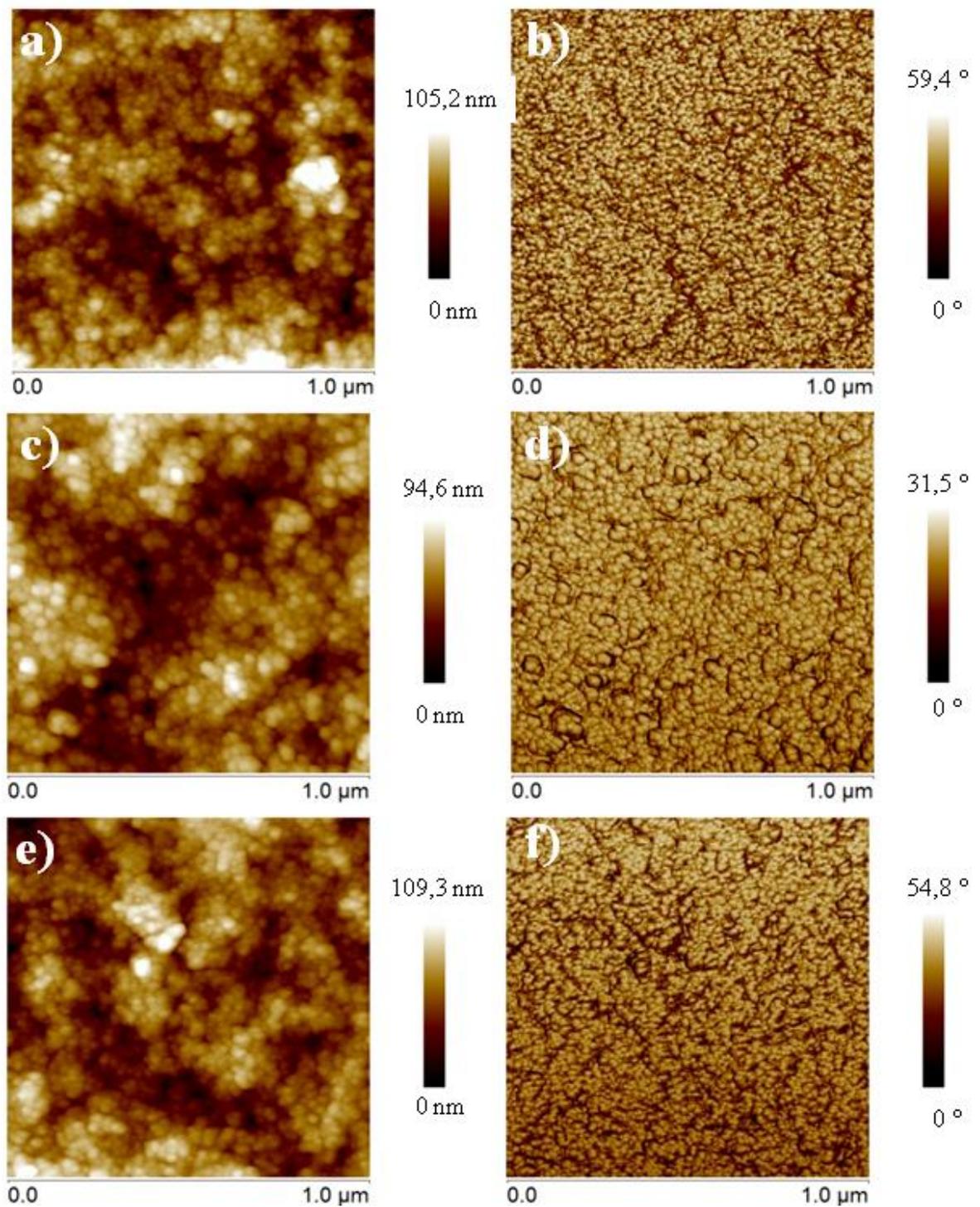


Figura 5.13: Caracterização por meio de MFA para as amostras: (MGN/PSS)₅, em e) e f), (MGN/PSS)_{9,5}, em g) e h), e (MGN/PSS)₁₀. Imagens da esquerda são de topografia e da esquerda de fase.

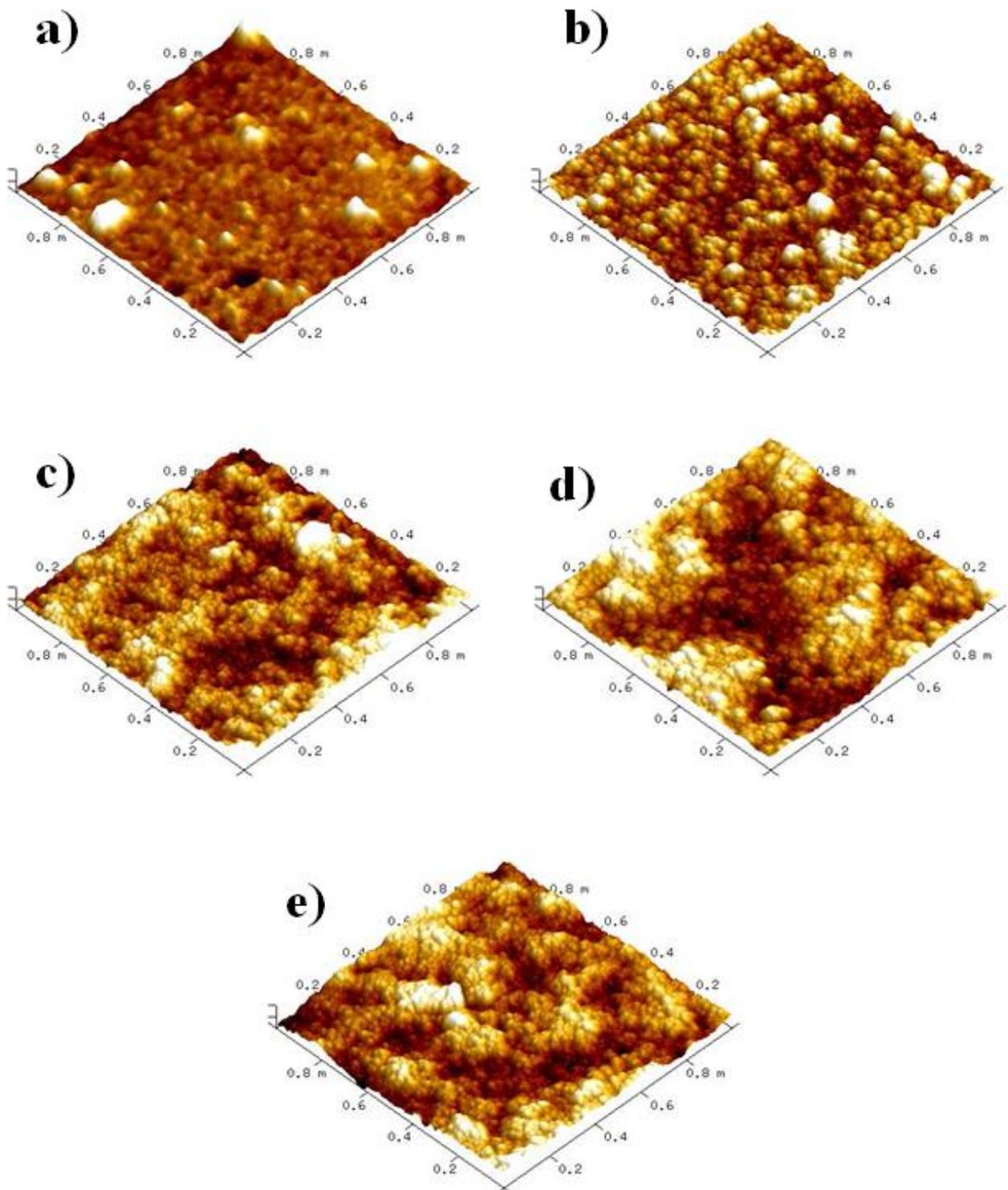


Figura 5.14: Imagem em 3D dos nanofilmes: controle, em a); (MGN), em b); (MGN/PSS)₅, em c); (MGN/PSS)_{9,5}, em d) e (MGN/PSS)₁₀ em e).

A imagem da Figura 5.14 b) mostra que as NPs recobrem o substrato de modo praticamente uniforme, formando uma monocamada com alguns agregados. Enquanto que as

amostras com polímeros parecem mais lisas, nas imagens a), b) e e), devido à presença das cadeias poliméricas na camada terminal. Em adição, na Figura 5.14 (d), com NPs no topo, este efeito do polímero é menos evidenciado, porém existe uma grande diferença, quando se compara com a monocamada apenas com partículas (Figura 5.14 (b)).

A Figura 5.15 apresenta três perfis obtidos da superfície do filme composto por uma monocamada de magnetita (MGN), em regiões diferentes da imagem.

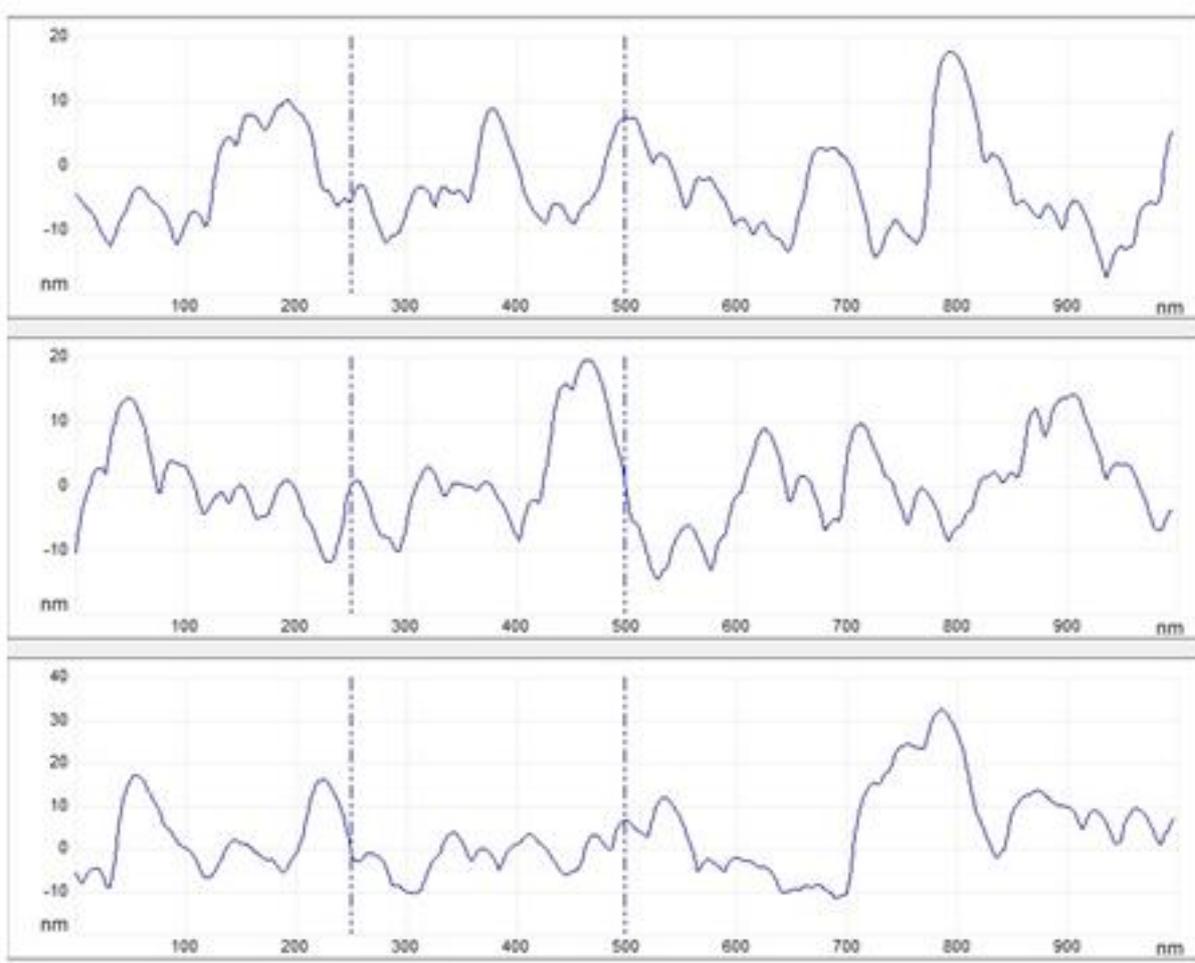


Figura 5.15: Perfis obtidos da superfície do filme composto por uma monocamada de magnetita (MGN), obtidos em 3 regiões diferentes.

Considerando-se a linha que passa na origem, observa-se que em média os valores positivos ou negativos são da mesma ordem de grandeza do diâmetro das partículas. Assim,

verifica-se a presença e a morfologia das NPs formando uma monocamada que cobre o substrato, conforme se observa também na imagem topográfica 3D (Figura 5.14).

A rugosidade das amostras, conjunto de desvios caracterizado pelas pequenas saliências e reentrâncias presentes na superfície e também conhecidas como Rms (*root-mean-square-roughness*) ou rugosidade quadrática média, foi calculada utilizando o programa fornecido pelo instrumento. Os valores de rugosidade dos filmes (MGN), (MGN/PSS)₅, (MGN/PSS)_{9,5}, e (MGN/PSS)₁₀, utilizando-se as imagens tomadas com áreas de 1 e 5 microns, são listados na Tabela 5. 6.

Tabela 5. 6: Dados de rugosidade obtidos dos nanofilmes (MGN), (MGN/PSS)₅; (MGN/PSS)_{9,5}, e (MGN/PSS)₁₀ utilizando-se as imagens tomadas com áreas de 1 e 5 microns.

Amostra	Rrms (nm) 1 micron	Rrms (nm) 5 microns
(MGN)	7,5	7,3
(MGN/PSS) ₅	12,1	12,2
(MGN/PSS) _{9,5}	13,2	15,8
(MGN/PSS) ₁₀	15,1	17,1

Nota-se que os valores para as rugosidades obtidos por meio das imagens tomadas com áreas de 1 micron e 5 micron são muito próximos, mostrando a uniformidade do filme em escalas desta ordem. Observa-se que o valor obtido para o nanofilme formado por uma monocamada de NPs de magnetita apresenta uma rugosidade de 7,5 nm, similar ao diâmetro das partículas. Para os filmes (MGN/PSS)_{9,5} e (MGN/PSS)₁₀, que só diferem pela última camada depositada, a diferença da rugosidade é da ordem de 2 nm. Os valores de rugosidade para as amostras de filmes com partículas e polímeros são próximos.

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. A superfície se torna irregular quando mais camadas são adsorvidas e essa nova condição favorece a adsorção de mais material [60]. As cadeias poliméricas do polieletrólito também contribuem para esse efeito, recobrando as nanopartículas individuais ou os aglomerados e, assim, aumentando a área superficial.

A espessura dos nanofilmes foi obtida por meio da técnica de MFA [183] obtendo-se o perfil da superfície na região da amostra onde o nanofilme foi removido, formando um degrau. Os dados das espessuras obtidos para as amostras (MGN), (MGN/PSS)₅, e (MGN/PSS)₁₀, são mostrados na Figura 5.16. A amostra (MGN/PSS)₁₀, de espessura de 211,3nm, possui aproximadamente o dobro da espessura que a amostra (MGN/PSS)₅, de espessura 109,6 nm.

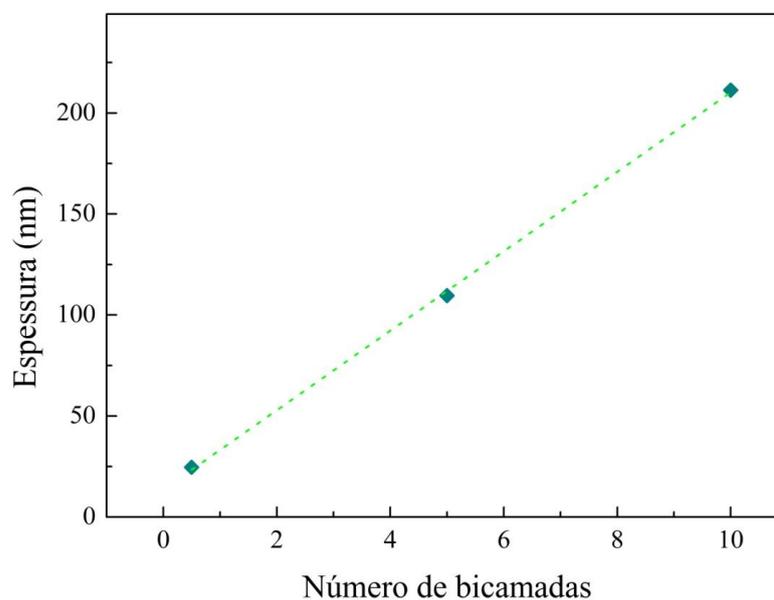


Figura 5.16: Dados obtidos da espessura em função do número de bicamadas para as amostras (MGN), (MGN/PSS)₅, e (MGN/PSS)₁₀.

Observa-se na Figura 5.16 uma dependência linear entre a espessura do filme e o número de bicamadas depositadas, em acordo com os dados do monitoramento do processo de adsorção realizado por meio de espectroscopia UV-vis apresentado no Capítulo 4.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo estudar o processo de oxidação de nanopartículas de magnetita encapsuladas em matriz polimérica submetidas a tratamento térmico, ou incidência de laser, por meio da espectroscopia Raman. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por meio da técnica de coprecipitação em meio aquoso, e depositadas, formando multicamadas com poli(estireno sulfonato de sódio), utilizando-se a técnica de automontagem camada por camada.

Inicialmente, foi realizada a síntese das nanopartículas de magnetita e a produção do fluido magnético. Em seguida, foram realizadas as caracterizações para obtenção das propriedades das nanopartículas, como morfologia, dispersão de tamanhos, carga superficial, identificação da fase do óxido de ferro, e também do fluido magnético, como concentração de ferro total, razão molar entre os íons de ferro e transições eletrônicas. Numa etapa seguinte, foram depositados filmes multicamadas em diferentes substratos de acordo com o estudo realizado, como morfologia dos filmes, monitoramento do crescimento do filme com o número de deposições e identificação da fase do óxido de ferro das nanopartículas encapsuladas na matriz polimérica.

As nanopartículas sintetizadas pela técnica de coprecipitação em meio aquoso, apresentaram tamanho médio de 7,4 nm e formato esférico, com raio hidrodinâmico de 38 nm e potencial Zeta igual a 46 mV, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz, respectivamente. Estes dados confirmaram que o fluido obtido é foi utilizado como fonte de nanopartículas catiônicas para a deposição nos nanofilmes.

O fluido magnético preparado apresentou a concentração de ferro total, obtida por espectroscopia de absorção atômica, igual a 21,3 g/L, enquanto que a razão molar $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ igual a 2, característica da fase magnetita estequiométrica. Este valor foi obtido pelo método colorimétrico da ortofenantrolina. Os dados obtidos por espectroscopia UV-vis foram utilizados para monitorar o crescimento dos filmes.

Por meio da microscopia de força atômica, dados da espessura, rugosidade e propriedades optomecânicas dos nanofilmes foram obtidas. A espessura dos filmes multicamadas possuiu dependência linear em relação ao número de camadas depositadas. A imagem de MFA da amostra com uma monocamada de nanopartículas de magnetita mostrou a estrutura globular das mesmas com uma rugosidade da mesma ordem de grandeza do diâmetro da nanopartícula.

A oxidação das nanopartículas embebidas nos filmes foi estudada por meio da espectroscopia Raman em amostras com diferentes espessuras, submetidas a tratamentos térmicos sob ação do laser incidente, ou em função da tempo/temperatura de recozimento. Os dados foram analisados considerando-se a presença das fases magnetita, maguemita e hematita nos espectros ajustados. Estes resultados evidenciaram a proteção da matriz polimérica em relação à oxidação provocada pelo laser incidente, proteção esta que depende da espessura da amostra.

Neste projeto, foi desenvolvido um protocolo para obtenção de espectros Raman de óxidos de ferro nanoparticulados encapsulados em nanofilmes. Em adição, foi também

desenvolvido um protocolo para a síntese de nanopartículas de magnetita e sua dispersão como coloide, com reprodutibilidade.

Perspectivas de trabalhos futuros:

- ✎ Fazer o estudo de oxidação das nanopartículas em filmes automontados de óxidos de ferro.
- ✎ Estudar o processo de oxidação das nanopartículas de magnetita em filmes automontados com polímero de maior perda de massa em função da temperatura.
- ✎ Estudar as propriedades elétricas e magnéticas dos filmes montados neste trabalho.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- [1] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. **Science**, v. 271, p. 933-937, fev. 1996.
- [2] BRUCHEZ, M. *et al.* Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. **Science**, v. 5385, n. 281, p. 2013-2016, set. 1998.
- [3] GRASSIAN, V. H. When size really matters: size-dependent properties and surface chemistry of metal and metal oxide nanoparticles in gas and liquid phase environments. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 18303-18313, nov. 2008.
- [4] JUN, Y.; SEO, J.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, p. 179-189, fev. 2008.
- [5] GRZELCZAK, M. *et al.* Directed self-assembly of nanoparticles. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3591-3605, jun. 2010.
- [6] SEISYAN, R. P. Nanolithography in microelectronics: A review. **Tech. Phys**, v. 56, p. 1061-1073, ago. 2011.
- [7] DE SALES F. V. *et al.* Carrier kinetics in quantum dots through continuous wave photoluminescence modeling: A systematic study on a sample with surface dot density gradient. **J. Appl. Phys.**, v. 94, p. 1787-1795, mai. 2003.
- [8] YOO, H. *et al.* Parallelized laser-direct patterning of nanocrystalline metal thin films by use of a pulsed laser-induced thermo-elastic force. **Nanotechnology**, v. 20, n. 24, p. 245301 (6 p), jun. 2009.
- [9] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 42, n. 1, p. 013001, jan. 2009.
- [10] AYYAPPAN, S.; RAND, S. C. Optically-induced charge separation and terahertz emission in unbiased dielectrics. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 064903 (8 p), mar. 2011.

-
- [11] SOLER, M. A. G. *et al.* Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low ph magnetic fluid. **Langmuir**, v. 23, p. 9611-9617, ago. 2007.
- [12] SOLER, M. A. G. *et al.* Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, p. 1003-1008, jan. 2011.
- [13] ROSS, C. A. Patterned magnetic recording media. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 31, p. 203-235, ago. 2001.
- [14] HUANG, J. *et al.* Improving the magnetic resonance imaging contrast and detection methods with engineered magnetic nanoparticles. **Theranostics**, v. 2, p. 86-102, jan. 2012.
- [15] HILGER, I.; HERGT, R.; KAISER, W. A. Towards breast cancer treatment by magnetic heating. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 293, p. 314-319, mai. 2005.
- [16] SHI, D.; BEDFORD, N. M.; CHO, H. Engineered Multifunctional Nanocarriers for Cancer Diagnosis and Therapeutics. **Small**, v. 7, p. 2549-2567, set. 2011.
- [17] VIALI, W. R. *et al.* Investigation of the molecular surface coating on the stability of insulating magnetic oils. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 179-188, jan. 2010.
- [18] GAO, Z.-G. *et al.* Multifunctional nanoparticles for targeting cancer therapy. **J. Nanosc. Nanotech.**, v. 10, p. 7743-7746, nov. 2010.
- [19] WANG, S. X. *et al.* Advances in giant magnetoresistance biosensors with magnetic nanoparticle tags: review and outlook. **IEEE Trans. Magn.**, v. 44, p. 1687-1702, jul. 2008.
- [20] BLUMS, E.; CEBERS, A.; MAIOROV, M. M. **Magnetic Fluids**. Berlin: Walter de Gruyter, 1985.
- [21] DA SILVA, S. W. *et al.* Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol-gel method. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 352, p. 1602-1606, jun. 2006.
- [22] WANG, X. *et al.* Uniform Fe₃O₄-PANi/PSS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres. **J. Nanopart. Res.**, v. 11, p. 923-929, mai. 2009.
- [23] BALAZS, A. C.; EMRICK, T.; RUSSEL, T. P. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. **Science**, v. 314, n. 5208, p. 1107-1110, nov. 2006.
- [24] JANÁKY, C.; VISY, C. Synthesis and characterization of poly(3-octylthiophene)/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite: A promising combination of superparamagnetic-thermoelectric-conducting properties. **Synth. Met.**, v. 158, p. 1009-1014, dez. 2008.

- [25] LIU, T.-Y. *et al.* Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses. **Nano Today**, v. 4, p. 52-65, feb. 2009.
- [26] SINGH, K. *et al.* Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) γ -Fe₂O₃ polymer composite—super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism—synthesis and characterization. **Polym. Adv. Technol.**, v. 19, n. 3, p. 229-236, mar. 2008.
- [27] DALLAS, P. *et al.* Characterization, electrical and magnetic properties of polyaniline/maghemite nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 5019-5027, out. 2006.
- [28] HSIEH, T. H. *et al.* Electromagnetic properties of polyaniline/maghemite nanocomposites: I. The effect of re-doping time on the electromagnetic properties. **Synth. Met.**, v. 156, n. 21-24, p. 1355-1361, dez. 2006.
- [29] GASS, J. *et al.* Superparamagnetic Polymer Nanocomposites with Uniform Fe₃O₄ Nanoparticle Dispersions. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, n. 1, p. 71-75, jan. 2006.
- [30] TANG, B. Z. *et al.* Processible nanomaterials with high conductivity and magnetizability. Preparation and properties of maghemite/polyaniline nanocomposite films. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n.1-2, p.157-162, mai. 2000.
- [31] JARJAYES, O.; FRIES, P. H.; BIDAN, G. Magnetic properties of fine maghemite particles in an electroconducting polymer matrix. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 137, n. 1-2, p. 205-218, out. 1994.
- [32] JOO, J. *et al.* Microwave dielectric response of mesoscopic metallic regions and the intrinsic metallic state of polyaniline. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 4, p. 2977-2980, jan. 1994.
- [33] JOO, J.; EPSTEIN, A. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **J. Appl. Phys. Lett.**, v. 65, n. 18, p. 2278-2280, ago. 1994.
- [34] MAKEIFF, D. A.; HUBBER, T. Microwave absorption by polyaniline—carbon nanotube composites. **Synth. Met.**, v. 156, n.7-8, p. 497-505, abr. 2006.
- [35] WANG, Z. *et al.* Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 320, n. 16, p.2132-2139, ago. 2008.
- [36] RISKIN, M. *et al.* Magnetoswitchable Charge Transport and Bioelectrocatalysis Using Maghemite-Au Core-Shell Nanoparticle/Polyaniline Composites. **Adv. Mater.**, v. 19, n. 18, p. 2691-2695, set. 2007.

- [37] PAL, S.; SETTERINGTON, E. B.; ALOCILJA, E. C. Electrically Active Magnetic Nanoparticles for Concentrating and Detecting *Bacillus anthracis* Spores in a Direct-Charge Transfer Biosensor. **IEEE Sens. J.**, v. 8, n. 6, p. 647-654, jun. 2008.
- [38] LEE, G.; KIM, J.; LEE, J.-H. Development of magnetically separable polyaniline nanofibers for enzyme immobilization and recovery. **Enz. Microbiol. Technol**, v. 42, n. 6, p. 466-472, mai. 2008.
- [39] KIM, H. K. *et al.* EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites. **Synth. Met.**, v.135-136, p. 135-136, abr. 2003.
- [40] ALCANTARA, G. B. *et al.*, **J. Nanofluids**, In Press, 2013.
- [41] PATERNO, L. G.; SOLER, M. A. G., Layer-by-layer enabled nanomaterials for chemical sensing and energy conversion. **JOM** 2013; doi: 10.1007/s11837-013-0608-1.
- [42] UMARE, S.S.; SHAMBHARKAR, B.H.; NINGTHOUJAM, R.S. Synthesis and characterization of polyaniline-Fe₃O₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 17-18, p. 1815-1821, set. 2010.
- [43] DE LA CRUZ-MONTOYA , E.; RINALDI, C. Synthesis and characterization of polymer nanocomposites containing magnetic nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 107, n. 9, p. B506- B508 , jan. 2010.
- [44] 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, dez. 2009.
- [45] KONG, H.; SONG, J; JANG, J. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃/polyrhodanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 36, p. 6735-6737, jul. 2010.
- [46] JIANG, L.; SUN, W.; KIM, J. Preparation and characterization of ω -functionalized polystyrene-magnetite nanocomposite. **Mater. Chem. Phys.**, v. 101, n. 2-3, p. 291-296, feb. 2007.
- [47] VASSILOU, J. K. *et al.* Magnetic and optical properties of γ -Fe₂O₃ nanocrystals. **J. Appl. Phys.**, v. 73, n. 10, p. 5109-5116, jan. 1993.
- [48] LOPES-SANTIAGO, A. *et al.* Faraday rotation in magnetite-polymethylmethacrylate core-shell nanocomposites with high optical quality. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, n. 14, p. 143302 (3 p.), ago. 2009.

- [49] LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 39, n. 9, p. 1848-1906, set. 1917.
- [50] BLODGETT, K. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 57, n. 6, p. 1007-1022, jun. 1935.
- [51] DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, ago. 1997.
- [52] CORREA-DUARTE, M. A. *et al.* Control of packing order of self-assembled monolayers of magnetite nanoparticles with and without SiO₂ coating by microwave irradiation. **Langmuir**, v. 14, p. 6430-6435, out. 1998.
- [53] MAMEDOV, A. A. Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by the layer-by-layer assembly. **Langmuir**, v. 16, p. 3941-3949, mar 2000.
- [54] KIM, H. S. *et al.* Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles. **Thin Sol. Films**. v. 419, p. 173-177, nov. 2002.
- [55] SUDA, M. *et al.* Photoswitchable Magnetic Layer-by-Layer Films Consisting of Azobenzene Derivatives and Iron Oxide Nanoparticles. **Chem. Lett.**, v. 34, n. 7, p. 1028-1029, jun. 2005.
- [56] GRIGORIEV, D. *et al.* Polyelectrolyte/magnetite nanoparticle multilayers: preparation and structure characterization. **Langmuir**, v. 23, p. 12388-12396, out. 2007.
- [57] PEREIRA, A. *et al.* The use of colloidal ferrofluid as building blocks for nanostructured layer-by-layer films fabrication. **J. Nanopart. Res.**, v. 12, p. 2779-2785, out. 2010.
- [58] DEY, S.; MOHANTA, K.; PAL, A. J. Magnetic-field-assisted layer-by-layer electrostatic assembly of ferromagnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, p. 9627-9631, jun. 2010.
- [59] ALCANTARA, G. B. *et al.* Morphology of Cobalt Ferrite Nanoparticle-Polyelectrolyte Multilayered Nanocomposites. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 323, p. 1372-1377, mai. 2011.
- [60] ALCANTARA, G. B. *et al.* Adsorption of cobalt ferrite nanoparticles within layer-by-layer films: a kinetic study carried out using quartz crystal microbalance. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 48, p. 21233-21242, dez. 2011.

- [61] PATERNO, L. G. *et al.* Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles. **Thin Sol. Films**, v. 517, p. 1753-1758, jan. 2009.
- [62] PATERNO, L. G. *et al.* Magnetic nanocomposites fabricated via the layer-by-layer approach. **J. Nanosc. Nanotech.**, v. 10, n. 4, p. 2679-2685, abr. 2010.
- [63] PATERNO, L. G. *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Bifunctional Nanofilms: Surface-Functionalized Maghemite Hosted in Polyaniline. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 5087-5095, abr. 2009.
- [64] PATERNO, L. G. *et al.* Tuning of magnetic dipolar interactions of maghemite nanoparticles embedded in polyelectrolyte layer-by-layer films. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 12, n. 8, p. 6672-6678, ago. 2012.
- [65] SOLER, M. A. G. *et al.* Assembly of γ -Fe₂O₃/polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, n. 3, p. 653-663, feb. 2012.
- [66] DORMANN, J. L. *et al.* Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems, **Adv. Chem. Phys.**, v. 98, p. 283-291, mar. 1996.
- [67] GITTLEMAN, J. I.; ABELES, B.; BOZOWSKI, S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films. **Phys. Rev. B**, v. 9, n. 9, p. 3891-3897, mai. 1974.
- [68] ALCANTARA, G. B. **JON**, 2013, IN PRESS.
- [69] ALCANTARA, G. B. *et al.* **AIP Conf. Series**. v. 1267, p. 1166-1167, 2010.
- [70] SOLER, M. A. G.; FANYAO, Q. **Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles**. In: Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Berlin: Springer, p. 379-416, 2012.
- [71] BOURGEOIS, F. Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film. **J. Appl. Phys.**, v. 113, n. 1, p. 013510 (8 p.), jan. 2013.
- [72] 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
- [73] 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, set. 2004.
- [74] 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, mai. 1997.

- [75] 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, mai. 2008.
- [76] 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, abr. 2008.
- [77] HU, X. *et al.* Fabrication, characterization and application in SERS of selfassembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 41, p. 19385-19389, out. 2005.
- [78] KIEL, M. *et al.* Structural characterization of a spin-assisted colloidpolyelectrolyte assembly: stratified multilayer thin films. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18499-18502, dez. 2010.
- [79] FANG, M. *et al.* Magnetic bio/nanoreactor with multilayer shells of glucose oxidase and inorganic nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 16, p. 6338-6344, ago. 2002.
- [80] LVOV, Y. *et al.* Alternate assembly of ordered multilayers of SiO₂ and other nanoparticles and polyions. **Langmuir**, v. 13, n. 23, p. 6195-6203, nov.1997.
- [81] WANG, F. *et al.* Layer-by-layer assembly of aqueous dispersible, highly conductive poly(aniline-co-o-anisidine)/poly(sodium 4-tyrenesufonate)/MWNTs core-shell nanocomposites. **Langmuir**, v. 24, n. 11, p. 5825-5831, jun. 2008.
- [82] CULLITY, B. D.; GRAHAM C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: IEEE Press, John Wiley & Sons, 2009.
- [83] STÖRH, J. **Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics**. Berlin: Springer, 2006.
- [84] BUSCHOW, K. H. J. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [85] EVANS, M.E.; HELLER, F. **Environmental magnetism**. San Diego: Academic Press, 2003.
- [86] WILTSCHKO, R.; WILTSCHKO, W. **Magnetic Orientation in Animals**. Berlin: Springer, 1995.
- [87] SALEM, A. K.; SEARSON, P. C.; LEONG, K. W. Multifunctional nanorods for gene delivery. **Nature Mater.**, v.2, n. 10, 668–671, set. 2003.
- [88] FREITAS, P. P. *et al.* **Nanostructures for spin electronics**. In *Advanced Magnetic Nanostructures*. New York: Springer, 2005.

- [89] KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. **Ciência Hoje**, v. 36, n. 215, p. 18-26, mai. 2005.
- [90] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e ressonância em sólidos**. São Paulo: EDUSP, 2009.
- [91] SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: Fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [92] BEAN, C. P; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **J. Appl. Phys**, v. 30, n. 4, p. 120-129, Abr. 1959.
- [93] O' HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. New York: John Wiley and Sons, 2000.
- [94] NÉEL, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. **C. R. Acad. Sci.**, v.228, n.8, p.664-666, feb. 1949.
- [95] NUNES, W. C. *et al.* Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems, **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 1, p. 014419, jul. (2004).
- [96] ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. Cambridge University Press. Cambridge, 1985.
- [97] BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. **J. Appl. Phys.**, v. 34, n.4, p. 1319-1321, abr. 1963.
- [98] SHLIOMIS, M. I.; RAIKHER, Y. L., Experimental investigations of magnetic fluids. **IEEE Trans. Magn.** v. 16, n. 2, p. 237-250, mar. 1980.
- [99] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [100] MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chem. Eng. J.**, v.129, n. 1-3, p. 51–65 mai. 2007.
- [101] HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [102] HAN, D.H.; WANG, J.P.; LUO, H.L. Crystallite size effect on saturation magnetization of fine ferrimagnetic particles. **J. Magn. Mater.**, v. 136, n. 1-2 , p. 176-182, set. 1994.
- [103] LIU, H.; GAO, L. Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized tio₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 1, p. 370-373, jan. 2006.

- [104] JENG, H-T.; GUO, G. Y. First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe_3O_4 . **Phys. Rev. B**, v. 65, n. 9, p. 094429-094437, feb. 2002.
- [105] CRAIK, D. J. **Magnetic Oxides**. London: John Wiley and Sons, 1975.
- [106] KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe_2O_3 -photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochem. Commun.**, v. 8, n. 1, p. 95-101, jan. 2006.
- [107] FERGUSON, G.A.; HASS, M. Magnetic structure and vacancy distribution in Fe_2O_3 by neutron diffraction. **Phys. Review**, v.112, n.4, p.1130-1131, nov. 1958.
- [108] MORAIS, P. C. *et al.* A Raman study of ionic water-based copper and zinc ferrite magnetic fluids. **J. Mag. Magn. Mater.**, v. 201, , p. 105-109, Jul. 1999.
- [109] PAPELL, S. S. Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. **US Patent 3.215.572**, 1965.
- [110] KHALAFALLA, S. E.; TEIMERS, G. W. **US Patent 3 764 540**, 1973.
- [111] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Trans. Magn.**, v. 17, n. 2, p. 1247 – 1248, mar. 1981.
- [112] NEVEU, S. *et al.* Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 255, n. 2, p. 293-298, nov. 2002.
- [113] GRASSET, F. *et al.* Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments: Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite–Silica Core–Shell Nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 21, p. 8209-8216, set. 2002.
- [114] SUN, S.; ZENG, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, jun. 2002.
- [115] PARK, S.-J. *et al.* Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, n. 35, p. 8581–8582, ago. 2000.
- [116] PUNTES, V. F.; KRISHAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. **Science**, v. 291, n.5511, p. 2115-2117, mar. 2001.
- [117] CHEN, Q. *et al.* Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 194, n. 1-3, p. 1-7, abr. 1999.
- [118] PARK, J. *et al.* **Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals**. **Nat. Mater.**, v. n. 12, p. 891-895, dez. 2004.

- [119] MORAIS, P.C. *et al.* Synthesis and characterization of size-controlled cobaltferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, n. 1-2, p. 37-40, abr. 2001.
- [120] AQUINO, R. *et al.* Size controlled of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric doublelayered magnetic fluid synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, n. 1-3, p.23-25, nov. 2002.
- [121] 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.
- [122] KANG, Y. S. *et al.* Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 9, p. 2209-2211, set. 1996.
- [123] TARTAJ, P. *et al.* **Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles**. Handbook of Magnetic Materials. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [124] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides; VCH Publishers:Weinheim, Germany, 1996.
- [125] BOISTELLE, R.; ASTIER, J. P. Crystallization mechanisms in solution. **J. Cryst. Growth**, v. 90, n. 1-3, p. 14-30, jul. 1988.
- [126] SUGIMOTO, T. Formation of Monodispersed Nano- and Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure. **Chem. Eng. Technol.**, v. 26, n. 3, p. 313-32, mar. 2003.
- [127] SCHWARZER, H.-C.; PEUKERT, W. Tailoring particle size through nanoparticle precipitation. **Chem. Eng. Commun**, v.191, n. 4, p. 580-606, abr. 2004.
- [128] SCHERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. VCH Publishers: Weinheim, Germany, 1991.
- [129] GRIBANOV, N. M. *et al.* Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 85, n. 1-3, p. 7-10, abr. 1990.
- [130] MASSART, R. *et al.* Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 149, n. 1-2, p. 1-5, ago. 1995.
- [131] SOLER M. A. G., *et al.* **Superparamagnetic Iron Oxides**. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. ed. American Scientific Publishers, Valencia, California, USA . v.23, p. 513-532, 2011.
- [132] MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. **Conjugated Polymers for Langmuir-Blodgett Films Fabrication**, In: J.C. Salamone, The Polymeric Materials Encyclopedia, Boca Raton, CRC Press Inc. 1996, v.2, p. 1432-1439.

- [133] ILER, R. Multilayers of colloidal particles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 21, n. 6, p. 569-594, jun. 1966.
- [134] 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, n. 1, p. 321-327, jun. 1991.
- [135] HAMMOND, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. **Adv. Mater.**, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, ago. 2004.
- [136] PICHON, B. P. *et al.* Magnetotunable Hybrid Films of Stratified Iron Oxide Nanoparticles Assembled by the Layer-by-Layer Technique., **Chem. Mater.**, v. 23, n. 16, p. 3668-3675, jul. 2011.
- [137] SCHLENOFF, J. B.; LY, H.; LI, M. Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 30, p. 7626-7634, jul. 1998.
- [138] SOLER, M. A. G. *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Magnetic Nanostructures, **J. Nanofluids**, v. 1, p. 101-119, 2012.
- [139] JEFFERY, G.H. *et al.* **Análise Química Quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: JC, 1992.
- [140] MANHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais**. Uma introdução. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002.
- [141] LACAVA, L. M. *et al.* Nanoparticle sizing: a comparative study using atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and ferromagnetic resonance. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 225, n. 1-2, p. 79-83, 2001
- [142] 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, ago. 1995.
- [143] 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, out. 1991.
- [144] 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.
- [145] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. H. Atomic Force Microscope. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, n. 9, p. 930-933, mar. 1986.
- [146] EGERTON, R. F. **Physical principles of electron microscopy**: an introduction to TEM, SEM, and AEM. New York: Springer, 2005.

- [147] 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.
- [148] HAWKES, P. W.; SPENCE, J.C.H. **Science of microscopy**. New York: Springer, 2007.
- [149] DE FARIA, D.L.A.; SILVA, S.V.; DE OLIVEIRA, M.T., Raman Microespectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. **J. Raman Spectrosc.**, v. 28, n. 11, p. 873-878, nov. 1997.
- [150] RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, mar. 1928.
- [151] SCHRADER, B., **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. Berlim: VCH, 1995.
- [152] FERRARO, J.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2002.
- [153] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Sol. Sat. Chem.**, v.174, n.2, p.424-430, set. 2003.
- [154] FARACI, G. *et al.* Modified Raman confinement model for si nanocrystals. **Phys Rev. B**, v. 73, n. 3, p. 033307 (4 p.), jan. 2006.
- [155] WHITE, W.B.; DEANGELIS, B. A.. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochimica Acta Part A: A Molecular Spectroscopy*, v. 23, n. 4, p. 985-995, abr. 1967.
- [156] VERBLE, J.L. Temperature-dependent lighth-scattering studies of verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Phys. Rev. B**, v.9 , n.12, p.5236-5248, Jun. 1974.
- [157] 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, set.2000.
- [158] DEGIORGI, L.; BLATTER-MORKE, I.; WACHTER, P. Magnetite-Phonon modes and the verwey transition. **Phys. Rev. B**, v.35, n.11, p.5421-5424, abr.1987.
- [159] DUNNWALD J.; OTTO, A. An investigation of phase-transitions in rust layers using raman-spectroscopy. **Corr. Sci.**, v. 29, n.9, p.1167-1176, 1989.
- [160] GUPTA, R.; *et al.* Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe_3O_4 . **Phys. Rev. B**, v.65, n.10, p.104430, mar. 2002.

- [161] ODZIEMKOWSKI, M.; FLIS, J.; IRISH, D. Raman spectral and electrochemical studies of surface-film formation on iron and its alloys with carbon in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NAHCO}_3$ solution with reference to stress-corrosion cracking. **Elec. Acta**, v.39, n.14, p.2225-2236, out.1994.
- [162] CHAMRITSKI, I.; BURNS, G.; Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study. **J. Phys. Chem. B**, v.109, n.11, p.4965-4968, mar. 2005.
- [163] LEGODI, M.A.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v.74, n.1, p.161-168, 2007.
- [164] GRAVES, P.R.; JOHNSTON C.; CAMPANIELLO, J.J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Materials Research Bulletin**, v.23, n.11, p.1651-1660, nov. 1988.
- [165] SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; RUBIM, J.C. Use of Raman microspectroscopy in the characterization of $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids. **J. Raman Spec.**, v.31, n.3, p.185-191, mar. 2000.
- [166] CHOURPA, I. *et al.* Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. **Analyst**, v.130, n.10, p.1395-1403, out. 2005.
- [167] BERSANI, D.; LOTTICI, P.P.; MONTENERO, A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. **J. Raman Spectrosc.**, v. 30, n. 5, p. 355-360, mai. 1999.
- [168] JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied materials and interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804-2812, set. 2010.
- [169] HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophys. J. Int.**, v. 177, n. 3, p. 941-948, jun. 2009.
- [170] JACINTHO, G. V. M. *et al.* Structural investigation of MFe_2O_4 (M $\frac{1}{4}$ Fe, Co) magnetic fluids. **J Phys Chem C**, v. 113, n. 18, p. 7684-7691, abr. 2009.
- [171] ROMDOHR, P. **The ore minerals and their intergrowths**. Toronto: Pergamon Press, p. 906, 1969.
- [172] ELSDON, R. Iron-titanium oxide minerals in igneous and metamorphic rocks. **Miner. Sci. Eng.**, v. 7, n. 1, p. 48-70, 1975.

- [173] SOLER, M. A. G. *et al.* Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surf. Sci.**, v. 601, n. 18, p. 3921-3925, set. 2007.
- [174] RUBIM, J.C. *et al.* Raman spectroscopy as a powerful technique in the characterization of ferrofluids. **Braz. J. Phys.**, v.31, n.3, p.402-408, set. 2001.
- [175] ALCÂNTARA, Gustavo. Braga. Nanopartículas de maguemita complexadas com ácido oleico. Brasília: UnB, 2007. p.67, Dissertação (Mestrado) – programa de Pós-Graduação em Física, Insitituto de física, universidade de Brasília, Brasília 2007.
- [176] RULL, F. *et al.* Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites. **J. Raman Spectrosc.**, v. 35, n.6, p. 497–503, feb. 2004.
- [177] 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, set. 2004.
- [178] KIM, Y. I.; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. **Physica B**, v. 337, n. 1-4, p. 42-51, abr. 2003.
- [179] DA SILVA, S. W. *et al.* Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation. **IEE Trans. Magn.**, v. 39, n. 5, p. 2645-2647, set. 2003.
- [180] THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERBACH, R. H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. **Appl. Spectrosc.**, v. 32, n. 6, p. 257-293, nov. 1978.
- [181] CHEN, L. X. *et al.* 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, ago. 2002.
- [182] PATROCINIO, A.O.T.; PATERNO, L.G.; ILHA, N.Y. M. 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, aug. 2010.
- [183] LOBO, R. F. M. *et al.* In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 10, n. 4, p.389-393, dez. 1999.