



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

CAMILA JÉSSICA LETTI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES  
AUTOMONTADOS FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS  
DE ÓXIDO DE FERRO E POLÍMEROS**

BRASÍLIA

2017

CAMILA JÉSSICA LETTI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES  
AUTOMONTADOS FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS  
DE ÓXIDO DE FERRO E POLÍMEROS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Física do Instituto de  
Física da Universidade de Brasília para  
obtenção do título de Doutora em Física.

Área de concentração: Física  
Experimental

Orientadora: Maria Aparecida Godoy  
Soler

Brasília

2017

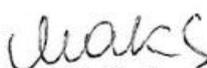
“Estudo das propriedades de filmes automontados formados por nanopartículas de óxido de ferro e polímeros.”

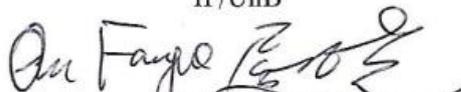
Por

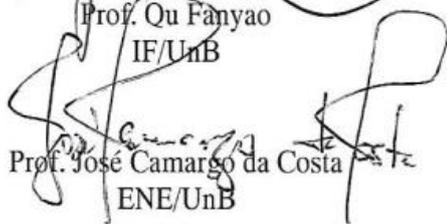
**Camila Jéssica Letti.**

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Aprovada por:

  
Prof.<sup>ª</sup>. Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian  
IF/UnB

  
Prof. Qu Fanyao  
IF/UnB

  
Prof. José Camargo da Costa  
ENE/UnB

  
Prof. Fernando Pelegrini  
UFG

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

LL651e Letti, Camila Jéssica  
ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES AUTOMONTADOS FORMADOS  
POR NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E POLÍMEROS / Camila  
Jéssica Letti; orientador Maria Aparecida Godoy Soler. --  
Brasília, 2017.  
164 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) -- Universidade de  
Brasília, 2017.

1. Filmes Layer-by-layer. 2. Nanocompósitos híbridos. 3.  
Nanopartículas de óxido de ferro. I. Soler, Maria Aparecida  
Godoy, orient. II. Título.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,  
Elzi e Carlos, e ao meu amado noivo, Fernando.

# Agradecimentos

À professora doutora Maria Aparecida Godoy Soler, por me impelir a ser sempre melhor e ao mesmo tempo me fazer acreditar que eu sou a melhor. Por ser, para mim, mais que uma referência profissional, mas também por ser uma preciosa amiga.

Ao professor Leonardo Giordano Paterno pela colaboração.

Ao aluno de doutorado Luís Miguel Ramírez Rivera pela preparação dos fluidos magnéticos e pela colaboração.

Ao professor José Antônio Huamaní Coaquira pelas medidas de magnetometria por SQUID.

Ao professor Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, da Universidade de São Paulo – Instituto de Física, São Carlos, pelas medidas de microscopia de força atômica.

Aos alunos de pós-doutorado John, Leandro e Marcos pelo auxílio prestado.

Aos professores Paulo Souza, Pedro Henrique, Jorlândio e Júnio, pelas discussões e reuniões do grupo de estudo das técnicas de ressonância.

Aos colegas de laboratório e aos colegas das disciplinas teóricas, pelo companheirismo e pelas boas lembranças do tempo que passamos juntos.

À secretaria de pós-graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por prover o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Decanato de Pesquisa e Pós-graduação (DPP) da Universidade de Brasília e à Fundação de Apoio à pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF), pelo auxílio financeiro cedido para participação em eventos.

Aos meus familiares, pelo carinho e votos de sucesso, em especial à minha tia Elza.

À Tânia, pelo apoio e amizade, pelos quais serei eternamente grata.

Ao Fernando Nast Damasceno, pelo seu amor.

Aos meus pais, Elzi e Carlos, pelo amor imensurável, pelas lições que ajudaram a me tornar quem hoje sou.

À Deus, por seu infinito e incondicional amor dedicado à humanidade.

Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei  
nos ombros de gigantes.  
(ISAAC NEWTON)

A fé e a razão caminham juntas, mas a fé vai  
mais longe.  
(SANTO AGOSTINHO)

# Resumo

O objetivo deste estudo foi investigar a influência da matriz polimérica nas propriedades de nanocompósitos híbridos na forma de filmes formados por nanopartículas de óxido de ferro e diferentes polieletrólitos (polianilina, hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) ou poliestireno sulfonado de sódio). Os filmes foram depositados em substratos planos por meio da técnica de automontagem camada por camada, do inglês *layer-by-layer* (LbL). As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de co-precipitação em meio alcalino e subsequentemente estabilizadas em meio ácido ou funcionalizadas com ácido cítrico, formando suspensões em meio aquoso. Após a caracterização dos coloides magnéticos, esses foram utilizados como fonte de nanopartículas para a deposição dos filmes híbridos pela técnica LbL. As propriedades estruturais e a morfologia dos nanofilmes preparados foram investigadas por meio das técnicas de espectroscopias UV-vis e Raman, e de microscopia de força atômica. Enquanto as propriedades magnéticas foram estudadas por meio de curvas de magnetização em função do campo aplicado, e em função da temperatura e por ressonância ferromagnética em função da direção do campo aplicado. As análises dos dados de campo de ressonância, obtidos por ressonância ferromagnética para diferentes direções do campo magnético aplicado, foram realizadas considerando-se o modelo de Smit-Beljers. O comportamento superparamagnético das nanopartículas de óxido de ferro foi mantido na configuração de nanocompósitos. As propriedades magnéticas tais como o campo coercivo e a temperatura de bloqueio dependem da espessura dos nanofilmes, do tipo de polímero empregado. Os dados de ressonância ferromagnética indicaram que os valores de campo de ressonância e de largura de linha em função da direção do campo magnético aplicado dependem da matriz polimérica.

**Palavras-chave:** Filmes Layer-by-layer. Nanocompósitos híbridos. Nanopartículas de óxido de ferro.

# Abstract

The aim of this study was to investigate the influence of the polymer matrix on the properties of hybrid nanocomposites in the form of films formed by iron oxide nanoparticles and different polyelectrolytes (polyaniline, poly (diallyl dimethylammonium hydrochloride) or sulfonated sodium polystyrene). The films were deposited on flat substrates by Layer-by-Layer (LbL) self-assembling technique. The iron oxide nanoparticles were synthesized by aqueous co-precipitation and subsequently stabilized in acidic medium or functionalized with citric acid and then suspended in aqueous medium. After the magnetic colloids characterization, these were used as source of nanoparticles for the deposition of the hybrid films by LbL technique. The structural properties and morphology of nanofilms were investigated using UV-vis and Raman spectroscopy and atomic force microscopy techniques. While the magnetic properties were studied by magnetization curves as function of the applied field, magnetization as a function of the temperature and by ferromagnetic resonance as a function of the applied field direction. The analysis of the resonance field data obtained by ferromagnetic resonance for different directions of the applied magnetic field were performed considering the Smit-Beljers model. The superparamagnetic behavior of the iron oxide nanoparticles was maintained in the nanocomposite configuration. The magnetic properties such as the coercive field and the blocking temperature depend on the thickness of the nanofilms, the type of polymer employed. The ferromagnetic resonance data indicated that the resonance field and line width values as a function of the direction of the applied magnetic field depend on the polymer matrix.

**Keywords:** Layer-by-layer films. Hybrid nanocomposite. Iron oxide nanoparticles.

## Lista de Figuras

Figura 2. 1 - Ilustração da posição dos átomos nos arranjos a) tetraédrico (A) e b) octaédrico (B) da estrutura espinélio cúbica. Figura modificada da referência [79]. .....	28
Figura 2. 2 - Ilustração de dois tipos de fluidos magnéticos (a) surfactados e (b) iônicos. Ilustração reproduzida da ref. [81]. .....	30
Figura 2. 3 - Estrutura química da PANI após dopagem. ....	32
Figura 2. 4 - Estrutura química do PDAC. ....	32
Figura 2. 5 - Estrutura química do PSS. ....	32
Figura 3. 1 - Ilustração do processo de precessão não amortecida de $M$ em torno do campo magnético efetivo em (a), trajetória em espiral da magnetização quando um tipo de amortização é introduzido em (b) e, em c), amortecimento com dois termos independentes de dissipação de energia, caracterizados pelos tempos de relaxação $T1$ e $T2$ . Figura modificada de [136]. .....	42
Figura 3. 2 - Curvas obtidas do cálculo das componentes da susceptibilidade $\chi'_{yy}$ (curva em preto) e $\chi''_{yy}$ (curva em vermelho), a partir das equações 3.28 e 3.29 em função da frequência do campo $h_{rf}$ . Os parâmetros usados foram $\gamma = 184,8$ GHz/T, $\mu_0 M_S = 1$ T, $\mu_0(H_{ext} + H_{uni}) = 0,004$ T e $\alpha = 0,01$ . As componentes das partes real e imaginária são indicadas. Figura modificada de [136]. ....	48
Figura 3. 3 - Ilustração do sistema de coordenadas e ângulos considerados para o cálculo da frequência de ressonância a partir da energia livre. A amostra em análise, em azul, se localiza no plano $xz$ , $M$ é a magnetização, ( $e_\rho$ , $e_\theta$ e $e_\phi$ ) são os vetores unitários que se movem com $M$ , $H$ é o campo magnético estático aplicado no plano $xy$ . ....	50

Figura 4. 1 - Ilustração do processo de co-precipitação empregado para síntese de nanopartículas de magnetita dispersas em meio ácido ou funcionalizadas com ácido cítrico.....	57
Figura 4. 2 - (a) Ilustração da deposição de nanofilmes por meio da técnica LbL, (b) esquema da disposição das nanopartículas no filme LbL.....	59
Figura 5. 1- (a) Imagem típica de MET obtida da amostra FMcit@ION (valor da escala é 20 nm), (b) histograma obtido das imagens de MET, cujos dados foram ajustados empregando-se a distribuição log-normal.....	63
Figura 5. 2 - Espectros UV-vis para as amostras FMION e FMcit@ION, conforme indicação.....	64
Figura 5. 3 - Espectros no infravermelho obtidos para as amostras sION-np e scit@ION-np, conforme indicação.....	65
Figura 5. 4 - Espectros Raman obtidos para as amostras sION-np (a) e scit@ION-np (b). As linhas representam as curvas ajustadas em que azul e verde representam os modos das fases magnetita e maguemita, respectivamente.....	67
Figura 5. 5 - Curvas M vs H obtidas da amostra scit@ION-np para as temperaturas de 5 K, 50 K e 300 K, conforme indicação. As curvas mostrados no inset se referem à ampliação em torno da origem (-1 a 1 kOe).....	68
Figura 5. 6 - Curvas ZFC-FC para amostra scit@ION-np.....	70
Figura 5. 7 - Espectros UV-vis obtidos da amostra (PANI/ cit@ION-np) <sub>10</sub> . O gráfico inserido se refere aos valores das absorbâncias das bandas em 360 e 440 nm e 640 nm a cada bicamada depositada.....	71
Figura 5. 8 - Espectros UV-vis obtidos da amostra (PDAC/cit@ION-np) <sub>10</sub> . O gráfico inserido se refere aos valores das absorbâncias das bandas em 360 e 480 a cada bicamada.....	72
Figura 5. 9 - Espectros Uv-vis para as amostra (ION-np/ cit@ION-np) <sub>10</sub> . O inset revela os valores das absorbâncias para as bandas em 440 e 480 nm a cada bicamada.....	73

Figura 5. 10 - Espectros Raman obtidos para os filmes (PANI/cit@ION-np) <sub>10</sub> , em (a), (PDAC/cit@ION-np) <sub>10</sub> em (b), (ION-np/cit@ION-np) <sub>10</sub> em (c), e (ION-np/PSS) <sub>10</sub> em (d).	74
Figura 5. 11 - Espectros Raman para as amostras na forma de filmes (ION-np/PSS) <sub>3</sub> , (ION-np/PSS) <sub>10</sub> , (ION-np/PSS) <sub>3</sub> e a amostra sION-np, conforme indicado na figura. O painel direito referente à região 150-800 cm <sup>-1</sup> e o direito à região 1400-1700 cm <sup>-1</sup> . Os valores das bandas fitadas são mostrados nos espectros.	76
Figura 5. 12 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (PANI/cit@ION-np) <sub>1</sub> , topografia em a) e fase em b), e (PANI/cit@ION-np) <sub>10</sub> , topografia em c) e fase em d).	77
Figura 5. 13 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (PDAC/cit@ION-np) <sub>1</sub> , topografia em a) e fase em b), e (PDAC/cit@ION-np) <sub>10</sub> , topografia em c) e fase em d).	78
Figura 5. 14 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (ION-np/cit@ION-np) <sub>1</sub> , topografia em a) e fase em b), e (ION-np/cit@ION-np) <sub>10</sub> , topografia em c) e fase em d).	79
Figura 5. 15 – Voltamogramas cíclicos da amostra (PANI/cit@ION) <sub>20</sub> depositado em eletrodo de ITO para diferentes taxas de scan, de 50 a 400 mV.s <sup>-1</sup> , como indicado. Eletrólito: de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . Área ativa do eletrodo: 0.36 cm <sup>2</sup> .	80
Figura 5. 16 – Performace eletroquímica do filme (PANI/cit@IONP) <sub>20</sub> depositado em eletrodo de ITO. (a) Curvas galvanostáticas de carga-descarga adquiridas para correntes de 5, 10 e 20 μA. (b) Capacitância específica para cada ciclo de carga-descarga para corrente de 5 μA. O inset mostra os primeiros ciclos de carga-descarga. Eletrólito: de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 mol.L <sup>-1</sup> . Área ativa do eletrodo: 0.36 cm <sup>2</sup> .	81
Figura 6. 1 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes (PANI/ cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.	84
Figura 6. 2 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes (PDAC/ cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme	

indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.....	85
Figura 6. 3 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes (ION-np/ cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.....	86
Figura 6. 4 - Curvas de magnetização versus temperatura para o conjunto de nanofilmes (PANI/cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .....	89
Figura 6. 5 - Curvas de magnetização versus temperatura para o conjunto de nanofilmes (PDAC/cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .....	90
Figura 6. 6 - Curvas de magnetização versus temperatura para o conjunto de nanofilmes (ION-np/cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .....	91
Figura 6. 7 - Espectros FMR obtidos para a amostra (PANI/cit@ION-np) <sub>30</sub> . O eixo x representa o campo magnético aplicado, o eixo y a derivada da potência de micro-onda absorvida e o eixo z representa as curvas em diferentes ângulos .....	93
Figura 6. 8 - Valores do campo de ressonância ( <i>H<sub>res</sub></i> ) em função do ângulo azimutal $\phi H$ , para os conjuntos de amostras (PANI/cit@ION-np) <sub>n</sub> , círculos em azul, (PDAC/cit@ION-np) <sub>n</sub> , quadrados em vermelho, e para (ION-np/cit@ION-np) <sub>n</sub> , triângulos em preto, em que n = 3, 5, 10, 20 e 30, conforme o nome da amostra. A linha tracejada foi obtida por meio do ajuste empregando a expressão 3.60.....	95
Figura 6. 9 - Diferença (em módulo) entre os campos de ressonância para as posições paralela ( <i>H<sub>res</sub>   </i> ) e perpendicular ( <i>H<sub>res</sub> ⊥</i> ) do campo magnético aplicado em relação ao plano do filme (em unidade de kOe), para os conjuntos de amostras (PANI/cit@ION-np) círculos em azul, (PDAC/cit@ION-np) quadrados em vermelho e (ION-np/cit@ION-np) triângulos em preto, em função do número de bicamadas.....	96
Figura 6. 10 - Valores de (a) <i>K</i> ⊥, (b) <i>K</i>    e (c) <i>M</i> obtidos dos ajustes apresentados na Figura 6.8 e listados na Tabela 6.6 para as amostras (PANI/cit@ION-np) <sub>n</sub> ,	

(PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub> para n = 3, 5, 10, 20 e 30, em função d do número de bicamadas.....98

Figura 6. 11 - Valores da largura de linha ou distância pico a pico,  $\Delta H_{pp}$ , obtidos das curvas FMR para as amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (a), (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (b) e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (c), para n = 3, 5, 10, 20 e 30, em função do ângulo azimutal  $\phi H$ . ..... 100

## Lista de Tabelas

Tabela 5. 1 - Modos vibracionais observados nos espectros no infravermelho para as amostras sION-np e scit@ION-np (Figura 5.3), e as atribuições das bandas.....	66
Tabela 5. 2 - Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros Raman da Figura 5.4, para as amostras s ION-np e scit@ION-np, com as respectivas atribuições relativas aos modos e dos óxido de ferro.....	66
Tabela 5. 3 - Magnetização de saturação, magnetização de remanência e campo coercivo, obtidos a partir das curvas MxH à temperaturas de 5, 50 e 300 K, para a amostra scit@ION-np.....	69
Tabela 5. 4 - Modos vibracionais presentes nos espectros Raman da Figura 5.8 (a) para o filme (ION-np/cit@ION-np)10 ,(b) para o filme (PDAC/cit@ION-np)10 e (d) para o filme (ION-np/PSS)10, e também as atribuições do modo e da fase de óxido de ferro. ....	75
Tabela 5. 5 - Dados de espessura e rugosidade obtidos por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica para as amostras (PANI/ cit@ION-np) <sub>n</sub> e (PDAC/ cit@ION-np) <sub>n</sub> , para n = 1 e 10.....	79
Tabela 6. 1 - Valores do campo coercivo <i>HC</i> em unidades de kOe para as curvas mostradas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3.....	87
Tabela 6. 2 - Valores de magnetização de saturação ( <i>MS</i> ) obtidos a partir do ajuste das curvas M(H) apresentadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 por meio da equação 5.2. Em unidades de (emu/cm <sup>2</sup> ) .....	88
Tabela 6. 3 - Valores da temperatura de bloqueio ( <i>TB</i> ) obtidos das curvas ZFC-FC apresentadas nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6. ....	92
Tabela 6. 4 - Valores dos parâmetros <i>K</i> ⊥, <i>K</i> ∥ e <i>M</i> obtidos pelas curvas simuladas apresentadas na Figura 6.8 para os conjuntos de nanocompósitos (PANI/cit@ION-np) <sub>n</sub> , (PDAC/cit@ION-np) <sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np) <sub>n</sub> em que n = 3, 5, 10, 20 e 30 bicamadas. ....	97

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
BB	Bloch-Bloembergen
FM	fluido magnético
FMR	<i>ferromagnetic resonance</i>
FTIR	<i>Fourrier transform infrared spectroscopy</i>
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
LL	Landau-Lifshitz
LLG	Landau-Lifshitz-Gilbert
MAC	acetamido dimetil
PANI	polianilina
PDAC	hidrocloro de poli(dialil dimetilamônio)
PSS	poli(estireno sulfonato de sódio)
SQUID	<i>superconductor quantum interference device</i>
SPION	<i>superparamagnetic iron oxide nanoparticle</i>
ZFC-FC	<i>zero field- cooled / field-cooled</i>

## Lista de Símbolos

$AB_2O_3$	fórmula geral da estrutura espinélio inversa
$CoFe_2O_4$	ferrita de cobalto
$D_{MET}$	diâmetro obtido por microscopia eletrônica de transmissão
$e$	carga elétrica do elétron ou carga elementar
$E_Z$	energia Zeeman
$E_f$	energia de anisotropia de forma
$E_{ani\parallel}$	energia de anisotropia efetiva no plano do filme
$E_{ani\perp}$	energia de anisotropia efetiva fora do plano do filme
$Fe_3O_4$	magnetita
$FeOHSO_4$	sulfato básico de ferro
$g$	fator g de Landé
$G$	constante de amortecimento de Gilbert
$\mathbf{h}_{rf}(t)$	campo magnético alternado
$H_C$	campo coercivo
$H_d$	campo de desmagnetização
$\mathbf{H}_{eff}$	vetor campo magnético efetivo
$\mathbf{H}_{ext}$	vetor campo magnético externo
$\mathbf{H}_{uni}$	campo de anisotropia uniaxial
$H_{res}$	campo de ressonância
$J$	momento angular orbital
KBr	brometo de potássio
$K_{\parallel}$	constante de anisotropia efetiva no plano do filme
$K_{\perp}$	constante de anisotropia efetiva fora do plano do filme
$m_e$	massa de repouso do elétron
$\mathbf{M}$	vetor magnetização
$M_R$	magnetização remanente
$MFexOy$	fórmula da estrutura espinélio

$M_S$	módulo da magnetização de saturação
$N$	fator de desmagnetização
rms	<i>root-mean-square-roughness</i>
$T_1$	tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede
$T_2$	tempo de relaxação transversal ou spin-spin
$T_B$	temperatura de bloqueio
$T_C$	temperatura de Curie
$T_{irr}$	temperatura de irreversibilidade
$\gamma$	fator giromagnético
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maguemita
$\Delta H_{pp}$	largura de linha de ressonância
$\delta\theta_0$	ângulo polar com pequeno desvio da posição de equilíbrio
$\delta\phi_0$	ângulo azimutal com pequeno desvio da posição de equilíbrio
$\epsilon$	densidade de energia livre total
$\lambda$	constante de amortecimento
$\mu_0$	permeabilidade magnética do vácuo
$\sigma_{MET}$	dispersão de tamanhos obtida por microscopia eletrônica de transmissão
$\tau$	torque
$\vec{\chi}$	tensor susceptibilidade de Polder
$\chi_{estático}$	susceptibilidade estática
$\chi'_{yy}$ ou $\chi'$	componente real da susceptibilidade
$\chi''_{yy}$ ou $\chi''$	componente imaginário da susceptibilidade
$\omega_{res}$	frequência angular de ressonância
$\nabla$	operador diferencial del
$C_{sp}$	capacitância específica
I	corrente elétrica
$\Delta t$	intervalo de tempo
A	área
V	voltagem

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVO .....	26
<b>2</b>	<b>MATERIAIS .....</b>	<b>27</b>
2.1	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO .....	27
2.2	FLUIDOS MAGNÉTICOS .....	28
2.3	POLÍMEROS .....	31
2.4	TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM LAYER-BY-LAYER .....	32
2.5	APLICAÇÕES DOS FILMES AUTOMONTADOS FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO E POLÍMEROS .....	34
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS RELATIVAS À TÉCNICA DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA.....</b>	<b>36</b>
3.1	TÉCNICA DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA: HISTÓRICO .....	36
3.2	MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS .....	37
3.2.1	Energia Zeeman .....	39
3.2.2	Energia de anisotropia de forma.....	39
3.2.3	Energia de anisotropia efetiva .....	40
3.3	DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO.....	41
3.4	SUSCEPTIBILIDADE DINÂMICA .....	44
3.5	FREQUÊNCIA DE RESSONÂNCIA DE SMIT-BELJERS .....	48
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>55</b>
4.1	MATERIAIS .....	55
4.2	SÍNTESE E DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO .....	56
4.3	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS .....	57
4.4	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	57
4.5	DEPOSIÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	58
4.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL .....</b>	<b>62</b>

5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS FLUIDOS SINTETIZADOS.....	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFILMES PRODUZIDOS.....	70
5.2.1	Monitoramento do crescimento dos filmes automontados.....	70
5.2.2	Caraterização por espectroscopia Raman.....	73
5.2.3	Caracterização por microscopia de força atômica.....	77
5.3	APLICAÇÕES .....	80
<b>6</b>	<b>RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS</b>	<b>83</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO APLICADO .....	83
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	88
6.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA POR MEIO DA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA .....	92
6.3.1	Análise da variação angular do campo de ressonância .....	93
6.3.2	Análise da variação angular da largura de linha .....	99
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>102</b>
7.1	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	103
	<b>APÊNDICE - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>116</b>
	<b>ANEXO - ARTIGOS PUBLICADOS.....</b>	<b>130</b>

# 1 Introdução

Os nanomateriais com dimensão na faixa de 1 a 100 nanômetros exibem propriedades magnéticas, mecânicas, ópticas, químicas e elétricas, as quais dependem da forma e tamanho, e que não são apresentadas pelos mesmos materiais na forma *bulk* – macroscópica, que são de interesse tanto para investigações fundamentais como para aplicações [1-10]. Em adição, estes nano-objetos podem ser arranjados empregando-se abordagens do tipo *bottom-up*, que possibilitam o controle de suas posições espaciais, bem como das distâncias entre eles, possibilitando a fabricação de estruturas em duas ou três dimensões que dão origem a novos materiais multifuncionais com propriedades controláveis a nível nanométrico [11,12]. Entre os nanomateriais, as partículas coloidais de óxido de ferro superparamagnéticas, do inglês *superparamagnetic iron oxide nanoparticles* (SPION), têm se destacado, por exibirem propriedades magnéticas não usuais como o superparamagnetismo, além de serem biocompatíveis [13-16]. Estas propriedades as colocam como candidatas potenciais para um vasto número de aplicações tecnológicas em áreas que vão da eletrônica (blindagem eletromagnética, spintrônica, etc.) à medicina, seja para diagnóstico e/ou terapia (aumento do contraste de imagem de ressonância magnética, magneto-hipertermia, rotulagem celular, transporte de fármacos, etc [17-21]).

Os sistemas SPION são formados por ferritas cúbicas de óxidos de ferro com estrutura espinélio, representada pela fórmula  $M\text{Fe}_x\text{O}_y$ , em que M representa os cátions metálicos bivalentes, incluindo o ferro, o manganês, o cobalto, o níquel, o cobre, o zinco ou cádmio. As ferritas mais estudadas são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Elas são geralmente elaboradas como dispersões coloidais estáveis, também conhecidas como fluidos magnéticos (FM), nanofluidos ou ferrofluidos, cujas partículas são em geral esféricas com diâmetro inferior a 20 nm. A introdução de forças de repulsão que compensem as interações dipolar e de van der Waals garante a estabilidade coloidal do FM. Os FMs podem ser empregados como fonte de nanopartículas para dispersá-las em matrizes formando materiais híbridos multifuncionais [22,23].

Um dos desafios enfrentados para obtenção de nanoestruturas multifuncionais é o desenvolvimento de metodologias adequadas para produzi-las na forma de filmes finos planares. Neste contexto, a técnica de automontagem camada por camada, do inglês *layer-by-layer* (LbL), tem se mostrado eficiente para produção de filmes finos compostos por vários tipos de nano-objetos, tais como polieletrólitos, nanopartículas coloidais, nanotubos, corantes orgânicos, compostos de coordenação, biopolímeros, proteínas, enzimas, DNA, etc [24-27]. Esta técnica consiste na imersão sequencial de um substrato sólido em soluções (ou dispersões) de espécies diferentes, para produzir mono ou 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 [24,28]. A técnica permite rigoroso controle das propriedades morfológicas, óticas e magnéticas dos compósitos [26,29-32].

A técnica LbL tem sido empregada com sucesso para obter nanofilmes magnéticos contendo sistemas SPION (magnetita, maguemita ou ferrita de cobalto) e diferentes polieletrólitos, inclusive polímeros condutores – [30,32-44] resultando em estruturas multifuncionais que apresentam importantes propriedades elétricas e eletroquímicas com grande potencial para aplicações tecnológicas. As SPION são dielétricas e os filmes LbL preparados tanto com polieletrólitos isolantes ou condutores tem grande potencial para utilização em dispositivos eletrônicos tais como sensores químicos e biológicos e bloqueadores de interferência eletromagnética [26,38,45-49]. As propriedades magnéticas dos nanofilmes com base em nanopartículas magnéticas dependem das propriedades intrínsecas destas como: tipo do elemento e sua estequiometria, cristalinidade e forma, anisotropia magnética, etc., assim como das interações entre as partículas [42-44,50,51]. Estas interações são praticamente inevitáveis principalmente por causa da grande área superficial e de interações dipolares de curto alcance. A redução das distâncias entre as partículas afeta os processos de relaxação superparamagnéticos e, entre outros efeitos que podem ser indesejáveis, pode conduzir o sistema de comportamento superparamagnético para o de ferromagnético. Portanto, o estudo do arranjo das nanopartículas magnéticas para formar nanocompósitos leva em conta várias estratégias para evitar a aglomeração das mesmas. Por outro lado, também é desejável desenvolver abordagens capazes de variar as distâncias entre as partículas de maneira controlada, para permitir estudos fundamentais, como exemplo, a dependência das propriedades magnéticas em função das interações entre as partículas.

Alguns estudos que envolveram experimentos e simulações, têm contribuído para explicar o comportamento magnético de sistemas de uma e de duas dimensões considerando-

se partículas interagentes [52-55]. As propriedades magnéticas de nanocompósitos formados por nanopartículas de óxidos de ferro foram estudadas por meio de simulação empregando o método de Monte Carlo, como por exemplo, Bujan-Nunez e colaboradores estudaram as propriedades magnéticas de nanocompósitos compostos por nanopartículas de óxido de ferro incorporadas em matrizes não-magnéticas [56]. Eles estudaram a influência do tamanho das nanopartículas sobre a temperatura de bloqueio dos sistemas interagentes (interação do tipo dipolo-dipolo) usando simulação MC das curvas de *zero-field-cooled/field-cooled* (ZFC-FC). Hoppe e colaboradores desenvolveram uma abordagem semelhante para avaliar o efeito da interação dipolar na temperatura de bloqueio de um arranjo aleatório de nanopartículas de maguemita dispersas em diferentes matrizes poliméricas. [57]. Lamba e Annapoorni relataram resultados experimentais e de simulações para a curva de histerese de partículas monodomínio que interagem por interação dipolar e de troca. O estudo que empregou o método de Monte Carlo indicou que o comportamento superparamagnético persiste em altas temperaturas na presença de interações de troca e que, a temperatura de bloqueio pode ser muito alta para interações de troca fortes e interação dipolar fraca. [58]

No caso de nanoestruturas obtidas por meio da técnica de automontagem LbL, as distâncias interpartículas podem ser controladas variando-se a arquitetura, a concentração de partículas no coloide, bem como o número de bicamadas depositadas [30,34,37,39,42-44,59]. A morfologia interna de nanofilmes automontados compostos por polímeros condutores e óxidos de ferro, bem como e a cinética de adsorção das nanopartículas e dos polímeros foram estudadas por meio das técnicas de espectroscopia de UV-vis, microscopia eletrônica de transmissão e micro balança de quartzo [30,32,33,42,44,60]. Enquanto curvas de magnetização em função do campo aplicado e curvas ZFC/FC também foram obtidas para vários tipos de filmes LbL [30,36,40-42,59,61,62]. Recentemente, estudos das propriedades magnéticas em função da morfologia, e/ou arquitetura têm sido desenvolvidos contemplando experimentos e simulações tem sido realizados [40, 43-45,173]. Em particular, nanofilmes compostos por polianilina (PANI) e maguemita foram empregados como modelo para estudos de simulação da distribuição espacial das nanopartículas na matriz polimérica por meio do método CDS (*cell dynamic system*), cujos resultados foram utilizados para simular as propriedades magnéticas por meio do método de Monte Carlo, utilizando o algoritmo Metropolis [42-44,60]. Os dados da simulação da morfologia foram comparados com imagens HRTEM transversais dos nanofilmes, enquanto as curvas MxH e ZFC/FC simuladas foram comparadas com as experimentais. Os autores mostraram que as propriedades morfológicas e magnéticas dependem da espessura do filme, que influências interações dipolares entre as partículas. A temperatura

de bloqueio e a barreira de energia anisotrópica aumentam com a espessura do nanofilme ou com o aumento da concentração das nanopartículas magnéticas suspensas no FM utilizado como fonte de nanopartículas para a fabricação dos nanofilmes [42,44,60].

As propriedades magnéticas de partículas de óxidos de ferro foram detalhadamente investigadas empregando-se a técnica de ressonância ferromagnética, do inglês *ferromagnetic resonance* (FMR). A técnica de ressonância é uma ferramenta poderosa para a investigação de nanopartículas dispersas em meios não magnéticos, pois não é destrutiva. A análise dos dados obtidos permite estimar constantes de anisotropia e de amortecimento, do fator  $g$ , entre outros [63].

Morais e colaboradores propuseram um modelo para ajuste da variação da largura da linha do sinal FMR em função da temperatura para nanopartículas de  $\text{Fe(OH)SO}_4$  (50 nm) imersas em parafina, que leva em conta a interação Zeeman e a interação dipolar entre as partículas. Para o sistema e a faixa de temperatura estudada (0 – 50 K) os parâmetros ajustados estavam de acordo com os dados experimentais [64]. A interação dipolar em fluidos magnéticos iônicos de ferro e manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) também foram investigados por meio da técnica FMR, visando obtenção dos valores médios da energia de interação interpartículas a partir da relação entre o alargamento da linha de ressonância e a temperatura [65], em que os autores verificaram que esta relação não é linear em altas concentrações de nanopartículas no FM devido à formação de aglomerados de partículas, aumentando a interação magnética dipolar. A interação magnética interpartículas também foi estudada por meio da mesma técnica em amostras de fluido magnético e do sólido nanoparticulado originado da secagem do mesmo [66]. Neste trabalho foi estudada a dependência da largura da linha de ressonância em função da temperatura para os dois sistemas, os autores verificaram que, no intervalo de temperatura em que o experimento foi realizado (0-100 K), o processo de relaxação é diferente para os dois sistemas. Os autores concluíram que o mecanismo de relaxação para a amostra em pó está relacionado às interações dos spins presentes nos aglomerados.

Nanopartículas dispersas em matrizes não magnéticas também têm sido investigadas pela técnica de ressonância magnética eletrônica, tais como nanopartículas de magnetita sintetizadas pela técnica de sol-gel embebidas em álcool polivinílico (PVA) [67]. Os dados FMR obtidos para as temperaturas de 136, 230 e 286 K, revelaram um estreitamento da linha FMR com o aumento da temperatura. Eles associaram as linhas mais largas à presença de partículas bloqueadas devido à aplicação do campo magnético, enquanto as linhas mais estreitas foram atribuídas às partículas no estado superparamagnético. Nikiforov e colaboradores sintetizaram óxidos de ferro *in situ* numa matriz de PVA e produziram filmes por evaporação

da solução [68]. Os sinais de ressonância obtidos dos filmes, para direção do campo magnético aplicado paralelo à direção do filme, foram analisados no intervalo de temperatura de 100 a 300 K. Foram observadas anomalias no comportamento de campo de ressonância e de largura de linha à temperatura próxima de 140 K, que os autores atribuíram às interações interpartículas. Salado e colaboradores fabricaram nanopartículas de magnetita pela técnica *polyol* e produziram filmes por meio de imersão de papel na solução de fluido magnético e posterior evaporação do solvente orgânico [69]. Analisaram o sinal de ressonância para as posições de filme paralelo e perpendicular ao campo magnético aplicado para amostras com diferentes concentrações de conteúdo orgânico usados na síntese. Observaram que o valor do campo de ressonância é maior para as posições perpendicular e para menores quantidades de conteúdo orgânico, o que para os autores os resultados obtidos para o sinal de ressonância para diferentes ângulos demonstra que o comportamento ferromagnético da amostra não é devido apenas a possibilidade de agregados de nanopartículas mas também à interação dipolar entre as nanopartículas.

Com relação às investigações das propriedades magnéticas de filmes automontados de óxidos de ferro por meio da técnica de ressonância magnética eletrônica encontra-se na literatura apenas dois trabalhos de Gorin e colaboradores [70,71]. Foram estudados filmes de magnetita e polímero hidrocloreto de polialilamina (PAH) depositados por LbL, com diferentes números de camadas (12, 22 e 32). Observaram que os filmes possuem alto valor de magnetização e apresentam fator de desmagnetização além da presença de mais uma linha de ressonância para os filmes de maior espessura, que os autores associaram a irregularidades da estrutura. Em seguida, foi realizado um estudo com compósitos formados por uma pré-camada do polímero polietilenoimina e sucessivas imersões em solução de nanopartículas de magnetita e o polímero de hidrocloreto de polialilamina, PEI/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAH)<sub>n</sub> para os valores de n = 6, 11 e 16, em duas configurações do filme paralela e perpendicular ao campo magnético aplicado. Os resultados mostraram que a largura e o formato de linha do sinal de ressonância não variam com o número de bicamadas, entretanto a intensidade da linha aumenta com a espessura do filme de forma não linear devido ao aumento da rugosidade dos filmes com a espessura [71].

As interações entre partículas podem ter um efeito predominante nas propriedades dos compósitos, portanto o controle da distribuição das partículas e efeito da matriz polimérica podem ser explorados para projetar dispositivos magnéticos com propriedades adequadas para aplicações específicas. A técnica LbL permite variar a morfologia das multicamadas, com o objetivo de controlar as distâncias entre partículas, seja por meio da variação da concentração de nanopartículas no coloide, seja pela espessura (número de bicamadas), ou pelo componente

da matriz polimérica, e conseqüentemente, as interações interpartículas. Estes parâmetros são importantes para o desenvolvimento de modelos teóricos para simular a morfologia e o comportamento magnético desses nanocompósitos [26]. Em adição, estudos anteriores evidenciaram que, no caso dos filmes LbL, as nanopartículas são encapsuladas pela matriz polimérica [26,32,44].

## 1.1 Objetivo

Estudar as propriedades de nanocompósitos formados por nanopartículas de óxido de ferro dispersas em diferentes matrizes poliméricas. Os filmes foram fabricados por meio da técnica LbL, a partir de suspensões coloidais formadas por nanopartículas de magnetita e de soluções poliméricas (polianilina - PANI, hidrócloro de poli(dialil dimetilamônio) – PDAC, ou poliestireno sulfonado de sódio - PSS). O estudo foi realizado variando-se o número de bicamadas dos nanofilmes, e suas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas foram investigadas empregando-se as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível, microscopia de força atômica, magnetometria por SQUID (do inglês *super quantum interference device*) e ressonância ferromagnética.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o Capítulo 2 discute os materiais usados bem como a técnica de deposição dos nanofilmes e as aplicações desses nanocompósitos; o Capítulo 3 apresenta considerações teóricas a cerca da técnica de ressonância ferromagnética; o Capítulo 4 apresenta os procedimentos experimentais; o Capítulo 5, apresenta os resultados e discussões das caracterizações estruturais e morfológicas das nanopartículas e dos nanocompósitos; o Capítulo 6, apresenta os resultados e discussões das caracterizações magnéticas dos filmes; o Capítulo 7 apresenta as conclusões e perspectivas. O Apêndice apresenta uma breve descrição das técnicas de caracterização empregadas, seguido da Bibliografia e, por fim, o Anexo com artigos publicados durante a realização desta tese.

## 2 Materiais

Neste capítulo são discutidas as propriedades dos materiais utilizados na preparação dos nanofilmes automontados. Inicialmente, as características das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro serão apresentadas, bem como as condições para sua estabilização formando os fluidos magnéticos utilizados. As características dos polímeros utilizados nesse trabalho, bem como as potenciais aplicações tecnológicas de nanodispositivos formados por óxidos de ferro e polímeros empregando a técnica LbL serão discutidas.

### 2.1 Nanopartículas de óxido de ferro

Os óxidos de ferro cúbicos, especificamente, a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente, porém acima da temperatura de Curie, apresentam comportamento paramagnético [72]. Em tamanho nanométrico, esses materiais apresentam comportamento superparamagnético para temperaturas acima da temperatura de bloqueio, ou seja, possuem alto valor de magnetização de saturação e ausência de histerese (não há magnetização remanescente após a remoção de um campo magnético externo) [13-16].

Os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos são formados por domínios magnéticos e possuem ordenamento magnético mesmo na ausência de campo aplicado, e, à medida que o tamanho do material é reduzido, não é mais possível obter uma configuração energética favorável para continuar a dividi-los em domínios menores, induzindo a 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 [73]. Esta denominação foi dada pelo fato destes sistemas apresentarem propriedades análogas às dos paramagnetos, porém com um momento magnético efetivo gigante.

A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) possui estrutura cristalina do tipo espinel inversa, representada pela fórmula geral  $AB_2O_3$  em que os íons de oxigênio divalente ( $O^{2-}$ ) ocupam os vértices e o centro das faces de um cubo, ou seja, formam uma estrutura cúbica de face centrada, enquanto

que os interstícios entre esses íons são de duas formas, a primeira chamada de sítio tetraédrico ou sítio *A* (centro de um tetraedro formado pelos átomos de oxigênio) e a segunda chamada de sítio octaédrico ou sítio *B* (centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio), como ilustrado na Figura 2.1 (a) e (b), respectivamente, em que os átomos de Ferro ocupam os interstícios. Cada célula unitária da estrutura espinélio contém oito células cúbicas de face centrada formada por átomos de oxigênio [72,74]. Na estrutura da magnetita 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  $Fe^{2+}$ , enquanto que a maguemita só apresenta íons do tipo férrico  $Fe^{3+}$  [72].

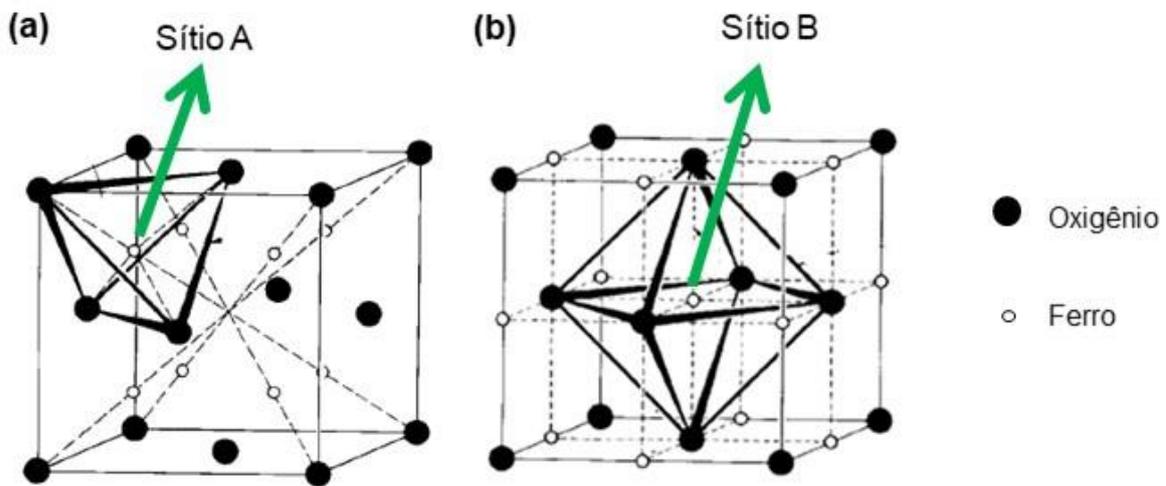


Figura 2. 1 - Ilustração da posição dos átomos nos arranjos a) tetraédrico (A) e b) octaédrico (B) da estrutura espinélio cúbica. Figura modificada da referência [79].

Para temperaturas menores do que a temperatura de Curie (851 K), a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) 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.

## 2.2 Fluidos magnéticos

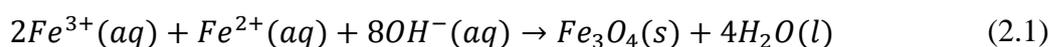
Os coloides magnéticos formados por óxidos de ferro, ou fluidos magnéticos (FM), apresentam estabilidade coloidal e são formados por nanopartículas magnéticas dispersas em um líquido carreador orgânico ou inorgânico [16,20]. Nas últimas décadas, novas rotas

sintéticas para produção de nanopartículas magnéticas tais como, a co-precipitação química em meio aquoso e a decomposição térmica de compostos de coordenação foram desenvolvidas. Estes métodos permitem o controle do formato e do tamanho dos nanomateriais, além da dispersão de tamanho, em alguns casos as nanopartículas são monodispersas e podem ser produzidas em grandes quantidades a baixo custo [5].

Um dos métodos químicos mais utilizados para a preparação de nanopartículas de ferritas é a co-precipitação química de íons de metais de transição em meio aquoso [15]. Tal método utiliza baixa temperatura de síntese, equipamentos de baixo custo e a possibilidade de sintetizar grandes quantidades de partículas com propriedades controladas, e por essas características foi o método de síntese utilizado neste trabalho.

O tamanho, a forma e a composição das nanopartículas dependem de diversos fatores como: tipo de sais de ferro utilizados (cloretos, sulfatos, nitratos), razão molar dos íons de ferro  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ , temperatura da reação, pH do meio, concentração dos íons, velocidade de agitação, entre outros [75-77].

A síntese de fluidos magnéticos iônicos pode ser dividida em duas etapas: a de síntese das nanopartículas (co-precipitação de sais de  $Fe^{3+}$  e  $M^{2+}$  em meio alcalino, em que  $M^{2+}$  é um metal de transição divalente como Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn ou Cd; e, a segunda etapa, de dispersão ou peptização das nanopartículas 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, cuja equação estequiométrica é dada por [78]:



Os FMs combinam a estabilidade coloidal com as propriedades magnéticas, das quais dependem a viabilidade para diversas aplicações. A dispersão formada pelas partículas no fluido carreador não apresenta equilíbrio termodinâmico, pois as partículas dispersas tendem a agregar-se espontaneamente para reduzir a grande energia livre superficial. A agregação das nanopartículas é em geral um processo lento e o sistema coloidal pode ser estável por um período de tempo longo, por isso a estabilidade é coloidal, e se refere à estabilização cinética.

A estabilidade do FM depende do tamanho da partícula, que deve ser suficientemente pequena para evitar a precipitação devido à ação do campo gravitacional e das condições da superfície. A introdução de cargas superficiais e a funcionalização da superfície da nanopartícula também levam a diferentes modos para obtenção da estabilidade coloidal. Dois processos básicos têm sido usados para promover a estabilidade coloidal na preparação de FM,

a primeira é a repulsão estérica, originando os FMs surfactados, ver Figura 2.2 (a), e a segunda é a repulsão eletrostática, ver Figura 2.2 (b), em que ambas promovem a compensação das forças de atração de Van der Waals e de dipolo magnético [79,80].

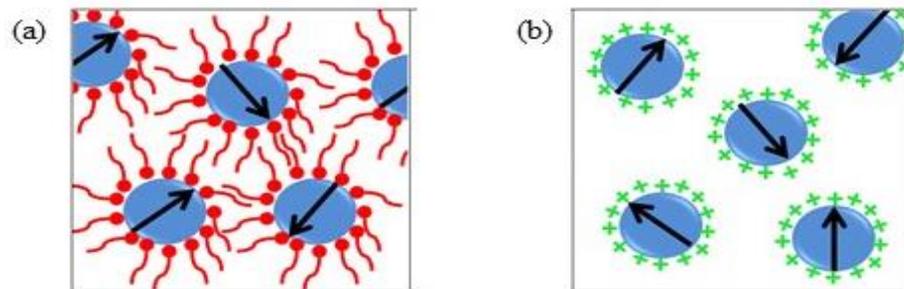


Figura 2. 2 - Ilustração de dois tipos de fluidos magnéticos (a) surfactados e (b) iônicos. Ilustração reproduzida da ref. [81].

No processo de repulsão eletrostática, as nanopartículas 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 partículas se aproximem, evitando a agregação. O processo usual para se obter a estabilidade coloidal por meio de interações eletrostáticas consiste na dispersão das nanopartículas magnéticas em meio ácido ou alcalino (básico) após a síntese. As partículas sintetizadas possuem carga superficial devido à presença de grupos hidroxila,  $OH^-$ . O equilíbrio protonação-desprotonação é facilmente deslocado variando as condições do pH da suspensão coloidal [81]. Quando em meio ácido, a densidade de carga superficial das nanopartículas é máxima pois os grupos hidroxila são protonados (recebem um  $H^+$ ), e o respectivo fluido é estável com nanopartículas positivamente carregadas. Se o pH da solução estiver entre 6 e 10, os prótons são removidos da superfície das nanopartículas, tornando-as eletricamente neutras, não havendo forças de repulsão inibindo a aglomeração, e as partículas por sua vez acabam floculando. Para valores de pH maiores que 10, as partículas perdem o próton da hidroxila e se tornam negativamente carregadas e a adensidade superficial de cargas atinge novamente valor máximo (de carga negativa) e o fluido é estável. [5]

A estabilidade coloidal dos FMs é obtida por repulsão estérica quando as nanopartículas suspensas são cobertas com moléculas que inviabilizam a aproximação das nanopartículas. Quando as partículas são colocadas próximas às cadeias moleculares adsorvidas em sua superfície essas moléculas evitam que a aproximação seja suficiente para que ocorra a agregação das nanopartículas.

A repulsão eletrostática e a repulsão estérica podem ser utilizadas no mesmo sistema para evitar a agregação das nanopartículas de modo que a superfície da nanopartícula é complexada com um ligante polifuncional. Os grupos funcionais ionizáveis do ligante que não estão envolvidos na complexação da superfície da partícula entram em contato com o dispersante (meio polar) e adicionam uma componente extra para a estabilidade coloidal do FM por meio de cargas eletrostáticas. Essas nanopartículas funcionalizadas podem ser dispersas em meio salino e com pH neutro apropriados para o uso em aplicações biológicas [16].

### 2.3 Polímeros

Os polímeros, ou macromoléculas, são moléculas gigantes com peso molecular de pelo menos mais de 100 vezes o peso de moléculas menores como a água ou metanol [82]. São formados por cadeias de átomos unidos por ligações covalentes e podem ser produzidos por processos chamados de reação de polimerização em que as moléculas (monômeros ou unidades repetitivas) reagem quimicamente para formar cadeias lineares ou redes tridimensionais de cadeias poliméricas [83]. Os primeiros polímeros utilizados foram produtos naturais, especialmente algodão, amido, proteínas e lã. A partir do início do século XX, foram sintetizados os primeiros polímeros [84].

Os polímeros utilizados nesse trabalho para deposição dos filmes automontados foram a polianilina (PANI), o hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC) e o poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS), que serão descritos nessa seção.

A PANI possui estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, alta condutividade, e tem custo baixo [85]. A polianilina pode ainda ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é obtida por protonação em solução ácida aquosa e dessa forma, a PANI apresenta condutividade e se torna um polieletrólito catiônico, que depende do pH. A Figura 2.3 ilustra a estrutura química da PANI no estado dopado, em que os símbolos  $X^-$  e  $n$  representam, um elétron desemparelhado e uma unidade repetitiva (monômero), respectivamente.

O PDAC é um polieletrólito catiônico forte e sua carga não é afetada pelo pH da solução em que está dispersa [86]. Além disso é solúvel em água, usado em aplicações industriais (como agentes flocculantes, emulsificantes, marcadores de papel, entre outros) e é um condutor pobre

de íons devido a sua natureza hidrofóbica [87]. A estrutura química do PDAC é apresentada na Figura 2.4.

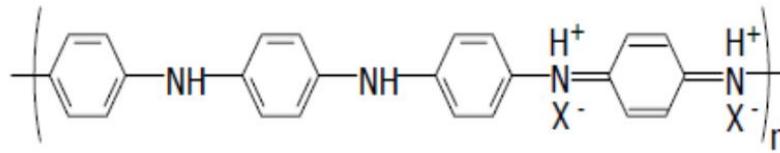


Figura 2. 3 - Estrutura química da PANI após dopagem.

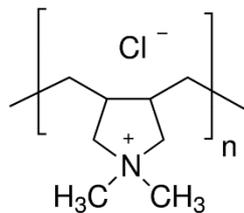


Figura 2. 4 - Estrutura química do PDAC.

O PSS é polieletrólito aniônico e de alta estabilidade térmica [88]. Este material tem sido utilizado, por exemplo, em membranas para separação de materiais e [89,90] em dispositivos optoeletrônicos [91,92]. Vários estudos descrevem a produção de nanocompósitos utilizando PSS e nanopartículas de ouro [93-95], nanotubos de carbono [96] e nanopartículas magnéticas [35,36,38,40,49]. A estrutura química do PSS é apresentada na Figura 2.5.

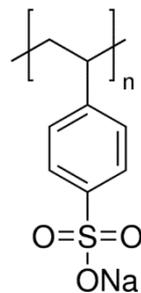


Figura 2. 5 - Estrutura química do PSS.

## 2.4 Técnica de automontagem Layer-by-Layer

A primeira técnica de deposição de partículas a partir de um sistema coloidal foi proposta por Iler em 1966 [97]. Posteriormente, a partir da década de 80, métodos alternativos à técnica Langmuir e Blodgett [98,99] foram desenvolvidos por Sagiv e colaboradores que fabricaram filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. Este método

depende de reações químicas com alto rendimento (teoricamente de 100%), porém, a presença 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.

Decher e colaboradores propuseram o emprego da técnica de automontagem baseada na interação eletrostática entre espécies contendo grupos iônicos, tais como compostos anfifílicos [100]. Esta técnica recebe este nome pois consiste na da adsorção espontânea, química ou física, de camadas ultrafinas (10 a 100 Å) de materiais sobre a superfície de um suporte sólido, a partir de suas soluções, e, a repetição deste processo leva à formação de filmes ultrafinos com multicamadas [24,101]. O tipo de adsorção depende da afinidade entre o suporte e o material, o que está diretamente relacionado com a estrutura química dos materiais empregados [24,28,101]. Além de sua versatilidade, em termos dos tipos de materiais (nanopartículas, polímeros, grafeno, etc.) a serem utilizados para a montagem de filmes e tipos e formatos de substratos, a técnica LbL é de baixo custo e não necessita de ambientes controlados ou equipamentos sofisticados e é realizada à temperatura ambiente. Em adição, obtém-se um controle preciso da espessura do filme e da estrutura interna, especialmente ao longo da direção perpendicular ao crescimento do filme. Como limitação da técnica de automontagem, pode-se citar um baixo grau de organização das cadeias poliméricas e a dificuldade de obtenção de multicamadas espessas, sendo que este último pode ser resolvido empregando-se um equipamento automático. [26]

A transferência de matéria através da interface líquido-sólido durante a montagem LbL depende das condições da solução, principalmente do pH e da força iônica, que podem afetar a espessura e a morfologia do filme [24,28]. Em adição, essa técnica proporciona o controle das distâncias interpartículas em nanocompósitos. Por exemplo, no caso de nanoestruturas formadas por partículas magnéticas coloidais e polieletrólitos, a distância interpartícula na matriz polimérica pode ser controlada por meio da variação da concentração de partículas na dispersão coloidal e do número de bicamadas depositadas [30,34,39,42-44,102]. Portanto, a técnica LbL representa uma oportunidade única para investigar os efeitos da morfologia sobre propriedades de nanofilmes magnéticos, em particular o comportamento magnético.

## 2.5 Aplicações dos filmes automontados formados por nanopartículas de óxido de ferro e polímeros

As aplicações mais exploradas da técnica LbL são para fabricação de sensores químicos e conversores de energia. Ambas aplicações requerem filmes finos, onde elementos específicos devem ser organizados com alto controle de espessura e distribuição espacial, preferencialmente nas escalas nanométrica e micrométrica. Em sensores químicos, a técnica de automontagem é empregada para a fabricação de materiais com camadas senso-ativas específicas, tais como os polímeros conjugados, enzimas e elementos imunológicos sobre eletrodos apropriados. As camadas senso-ativas destes dispositivos ao interagir com as moléculas alvo ou analitos são capazes de converter informações químicas em sinais, elétricos ou ópticos, que podem ser analisados. Em dispositivos de conversão de energia, a técnica de automontagem pode ser empregada para fabricar partes diferentes do dispositivo, incluindo os eletrodos, as camadas ativas e as camadas auxiliares. Em ambas as aplicações, o desempenho dos dispositivos pode ser totalmente modulado e melhorado pela simples variação da espessura do filme e sua arquitetura molecular [25].

Nanocompósitos constituídos de polímeros condutores e nanopartículas magnéticas têm atraído muita atenção devido às multifuncionalidades que estes apresentam, combinando, por exemplo, condutividade elétrica e resposta a um campo magnético em um único material [103-108]. Estes dispositivos podem ser usados em diferentes aplicações, como absorvedores de interferência eletromagnética em circuitos eletrônicos [36,109-112] em sensores químicos e biológicos [38,47,113] e absorvedores magnéticos [114]. Os polímeros condutores são materiais promissores para blindagem de interferência eletromagnética devido à sua condutividade elétrica relativamente alta e valor da constante dielétrica [109]. Além disso, sua associação com nanopartículas magnéticas pode originar nanocompósitos com uma eficiência de blindagem superior [110]. Os nanocompósitos de polímeros condutores e partículas magnéticas podem ser desenvolvidos com propriedades que podem ser moduladas por meio da aplicação de um estímulo externo, neste caso elétrico ou magnético. Por exemplo, o controle de transporte de carga em um nanocompósito de polianilina (PANI) com nanopartículas de Au-maguemita foi realizado por meio da variação do campo magnético externo que induz a expansão/encolhimento da matriz polimérica, e portanto, pode modificar os caminhos de condução através do filme. [47]. Pal e colaboradores, produziram um nanocompósito bioconjugado com PANI, nanopartículas de maguemita e anticorpos específicos para a detecção do *Bacillus anthracis*, agente responsável pelo antraz [113]. Nanofibras de PANI

magneticamente separáveis foram produzidas por polimerização da anilina na presença de nanopartículas de óxidos de ferro [114]. As nanofibras produzidas foram usadas para imobilização de lipases que foram empregadas na estratificação do ibuprofeno. As lipases imobilizadas nas nanofibras retiveram mais de 80% da atividade original depois de seu uso ter sido repetido e puderam ser facilmente recuperadas do meio de uso de um magneto.

As propriedades dielétricas de filmes LbL constituindo nanopartículas de ferrita de cobalto foram investigadas por Alcantara e colaboradores, para amostras com diferentes arquiteturas e empregando diferentes polímeros condutores, PANI e PEDOT - poli(3,4-etilenodioxifenol). Medidas de espectroscopia de impedância revelaram que o comportamento dielétrico dos nanocompósitos é influenciado pelo transporte de carga através da interface entre as nanopartículas e os polieletrólitos. As medidas indicaram que as nanopartículas estão encapsuladas na matriz polimérica e conseqüentemente o respectivo nanocompósito exibe um comportamento dielétrico dado pela interface entre a partícula e polímero, portanto diferente das propriedades de seus componentes isolados. Esta característica, rara em nanocompósitos fabricados por outros métodos, permite o seu uso em aplicações em que a energia de dissipação tem que ser minimizada, por exemplo em capacitores [46]. Em outro estudo, foram investigados o uso destes nanocompósitos de ferrita de cobalto em sensores químicos usados em meio líquidos. Medidas de impedância revelaram baixa condutividade elétrica devido à presença das nanopartículas, tornando o nanocompósito muito mais sensível à presença de íons nas soluções testadas, do que o nanofilme montado apenas com os polieletrólitos correspondentes. [45].

Santos e colaboradores estudaram as propriedades eletroquímicas de filmes LbL compostos de nanopartículas de magnetita e PSS formando eletrodos para sensores químicos do íon  $Cu^{2+}$ , um importante micronutriente e componente ativo de fungicidas [38]. Os filmes de nanopartículas de magnetita e PSS foram depositados em substratos de ITO e foram capazes de detectar a presença do  $Cu^{2+}$  na água de torneira, bem como em amostras de café comercialmente disponíveis e ainda, apresentaram baixa sensibilidade a outros íons interferentes.

Letti e colaboradores investigaram as propriedades de filmes LbL formados por nanopartículas de magnetita e PANI depositados em substratos de ITO por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria. Os resultados mostraram que os filmes são candidatos promissores como eletrodos para supercapacitores de baixo custo. [49]

## 3 Considerações teóricas relativas à técnica de ressonância ferromagnética

A técnica de ressonância ferromagnética, do inglês *ferromagnetic resonance* (FMR), é uma técnica muito sensível, não destrutiva [63], muito empregada nos estudos de filmes finos [115,116]. Também tem sido usada para estudar nanopartículas de óxidos de ferro dispersas formando fluidos magnéticos [65,69], em matrizes não magnéticas [71] e em nanotubos de carbono [117]. A técnica fornece informações sobre magnetização, campos de anisotropia, dinâmica das interação de troca ou dipolar, tempos de relaxação, bem como processos de amortecimento da magnetização [63]. Essa técnica foi empregada para investigar as propriedades magnéticas de filmes LbL formados por nanopartículas magnéticas de óxido de ferro dispersas em matrizes poliméricas, com o objeto de investigar suas propriedades magnéticas, empregando o modelo teórico de Smit-Beljers. [118]

A ressonância ferromagnética é observada quando uma amostra de material ferromagnético é submetida a um campo de micro-ondas com frequência igual à frequência de precessão dos momentos magnéticos, e pode ser observada mesmo na ausência de campo magnético externo. [119]

Nesse capítulo são apresentados alguns conceitos teóricos que fundamentam a técnica de ressonância ferromagnética (FMR). Inicialmente, um breve histórico da técnica será apresentado, em seguida serão discutidas as energias que foram usadas para compor o modelo empregado no ajuste dos dados e a equação de movimento da magnetização, ou seja, da dinâmica da magnetização.

### 3.1 Técnica de ressonância ferromagnética: histórico

O descobrimento e as interpretações teóricas do fenômeno de absorção ressonante, são atribuídos ao cientista russo V. K Arkadyev, porém, por vezes o mérito é atribuído a Gans e Loyarte, embora o próprio Gans tenha admitido prioridade a V. K. Arkadyev neste campo.

[120]. Em uma série de estudos realizados entre 1911 e 1913, V. K. Arkadyev descobriu a absorção de ondas de rádio em fios de Ferro e Níquel que levava à variação da magnetização, e sugeriu que o aparecimento de bandas de absorção no espectro magnético seja devido à resposta ressonante de portadores elementares do momento magnético no material ferromagnético ao campo de rádio frequência aplicado [120]. A primeira explicação do fenômeno observado por Arkadyev, foi descrita por Dorfman em 1923, que propôs que as transições ópticas devido ao espalhamento Zeeman poderiam ser úteis no entendimento da estrutura ferromagnética, enquanto Akulov, em 1926, foi o primeiro a levar em consideração a os espectros de ressonância ferromagnética nas configurações paralela e perpendicular das amostras em relação ao campo magnético aplicado [120].

Posteriormente, em 1935, Landau e Lifshitz realizaram uma investigação fundamental para o campo da magnetodinâmica, pois formularam uma teoria geral para o comportamento de um cristal ferromagnético uniaxial ideal submetido a campos magnéticos variáveis introduzindo a estrutura formada por domínios ferromagnéticos. [121]

Na sequência, em 1945, Zavoiskii descobriu experimentalmente o fenômeno da absorção paramagnética ressonante em amostras de sal de manganês [122]. Continuando as investigações, em 1946 Zavoiskii e Griffiths, [123], descobriram ao mesmo tempo, a absorção da ressonância ferromagnética em alguns metais puros. Em 1947, Snoek ampliou essas investigações para ferritas [124]. A teoria da dispersão da permeabilidade magnética em materiais ferromagnéticos de Landau-Lifshitz foi refinada e generalizada por Kittel e Polder [125,126].

### 3.2 Materiais ferromagnéticos

Um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético externo ( $\mathbf{H}_{ext}$ ) apresentará uma magnetização  $\mathbf{M}$ . No caso de uma substância isotrópica a magnetização e o campo externo são relacionados por  $\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{ext}$ , em que  $\chi$  é a susceptibilidade magnética; essa grandeza é em geral um tensor. Dependendo do valor da susceptibilidade, os materiais podem ser classificados como paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos [72,127].

Os sólidos ferromagnéticos, assim com os ferri e antiferromagnéticos, possuem uma ordem espontânea – sem a ação de um campo magnético externo - de seus momentos magnéticos para temperaturas abaixo da temperatura crítica, a temperatura de Curie ( $T_C$ ),

característica do material [127]. Essa ordem se deve a uma interação de origem eletrostática e de natureza quântica, chamada interação de troca. A interação responsável pela ordem magnética pode ser de curto alcance, interação de troca direta, ou de longo alcance, interação de troca indireta [128]. A presença de outras interações leva à formação dos domínios magnéticos, regiões da amostra onde pode-se considerar, em uma primeira aproximação, que os momentos magnéticos estão ordenados em cada uma delas [129]. Quando o campo magnético externo é aplicado, as bordas desses domínios, chamadas de paredes de domínio, são deslocadas, causando mudanças na magnetização do material ferromagnético [72].

Na presença de um campo magnético externo o alinhamento da magnetização ( $\mathbf{M}$ ) de um material ferromagnético é determinado pelo estado de menor energia, ou seja, aquele em que todos os seus domínios magnéticos estão alinhados com o campo magnético. Para obter esse estado de equilíbrio é necessário que o torque exercido sobre a magnetização ( $\mathbf{M}$ ) devido ao campo magnético efetivo ( $\mathbf{H}_{eff}$  - que compreende o campo externo, o campo desmagnetizante, os campos provenientes da interação de troca e energia Zeeman e os campos de anisotropia) seja nulo em todo o espaço:

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} = 0 \quad (3.1)$$

O campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$ , é definido como a derivada da variação da densidade total de energia  $\epsilon$  ( $\epsilon = E_{tot}/V$ , onde  $E_{tot}$  é a energia total) num elemento de volume ferromagnético  $V$  em relação à magnetização normalizada  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_S$ , em que  $M_S$  é magnetização de saturação e  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  é a componente do vetor magnetização na direção da coordenada  $r$ , e é dado por:

$$\mathbf{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0 M_S} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{m}} \quad (3.2)$$

Em que  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo.

Nesse trabalho a densidade de energia livre do sistema magnético,  $\epsilon$ , que será usada no modelo teórico engloba os termos da energia Zeeman ( $E_Z$ ), energia de anisotropia de forma ( $E_f$ ), energia de anisotropia efetiva no plano ( $E_{ani\parallel}$ ) e energia de anisotropia efetiva fora do plano ( $E_{ani\perp}$ ). Essas contribuições para a energia serão descritas a seguir.

### 3.2.1 Energia Zeeman

Essa interação foi observada pela primeira vez em 1896 por Pieter Zeeman quando examinava o espectro de emissão do sódio [130]. A energia Zeeman ( $E_Z$ ) é a energia de separação dos níveis eletrônicos devido à ação de um campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) sobre os momentos magnéticos do material, e, apresenta um valor mínimo quando a magnetização resultante ( $\mathbf{M}$ ) e o campo aplicado são paralelos, é expressa como: [130]

$$E_Z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Energia de anisotropia de forma

A anisotropia magnética é definida como a energia necessária para girar a direção do momento magnético da direção de fácil magnetização (direção preferencial) para a direção de difícil magnetização [130]. Essa energia ocorre nos materiais de magnetização espontânea pois esses não são isotrópicos e há direções de alinhamento preferenciais da magnetização [131].

A energia de anisotropia de forma ( $E_f$ ), ou energia magnetostática ou energia de desmagnetização, favorece a existência da magnetização na maior dimensão da amostra, pois o campo de desmagnetização é menor nessa direção [127]. A expressão para a energia de anisotropia de forma, ou energia de desmagnetização, é dada em termos do campo de desmagnetização ( $\mathbf{H}_d$ ), campo magnético produzido pelos pólos livres (surtem onde a componente normal da magnetização  $\mathbf{M}$  tem alguma descontinuidade da superfície de um material magnetizado), é escrita como [72]:

$$E_f = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d \quad (3.4)$$

Onde  $\mathbf{H}_d$  é o campo de desmagnetização, que é dado por:

$$(H_d)_i = -N_i M_i \quad (3.5)$$

Onde  $N_i$  é a componente  $i$  ( $i = x, y$  ou  $z$ ) do fator de desmagnetização, que é determinado pelo formato da amostra e possui maior valor ao longo de direções de menor dimensão da amostra [129]. E  $M_i$  é a componente  $i$  da magnetização. Combinando as equações 3.4 e 3.5 obtem-se uma expressão para a energia de anisotropia de forma ou de desmagnetização:

$$E_f = \frac{1}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (3.6)$$

### 3.2.3 Energia de anisotropia efetiva

Dos diversos tipos de anisotropia, a mais comum é a anisotropia magnetocristalina, causada pela interação spin-órbita, em que a órbita do elétron está ligada à estrutura cristalográfica [131].

Para considerar essas contribuições foram escolhidos dois termos de anisotropia efetiva perpendiculares entre si [132-134]. O termo que favorece a magnetização no plano do filme desse refere à energia de anisotropia efetiva no plano ( $E_{ani\parallel}$ ), e o outro, perpendicular ao primeiro, é a energia de anisotropia fora do plano ( $E_{ani\perp}$ ). Espera-se que a direção de fácil magnetização seja paralela ao plano do filme, que é a mesma direção da anisotropia de forma. Logo a energia de anisotropia efetiva no plano tem a mesma dependência angular que a anisotropia de forma. As expressões são obtidas fenomenologicamente, [135]:

$$E_{ani\parallel} = -K_{\parallel} \left( \frac{\mathbf{n}_{\parallel} \cdot \mathbf{M}}{|\mathbf{M}|} \right)^2 \quad (3.7)$$

$$E_{ani\perp} = -K_{\perp} \left( \frac{\mathbf{n}_{\perp} \cdot \mathbf{M}}{|\mathbf{M}|} \right)^2$$

Os termos  $K_{\parallel}$  e  $K_{\perp}$  são as constantes de anisotropia efetiva paralela e perpendicular ao plano do filme, respectivamente, e  $\mathbf{n}_{\parallel}$  e  $\mathbf{n}_{\perp}$  são os vetores unitários das direções paralela e perpendicular, respectivamente. A anisotropia fora do plano do filme (perpendicular) é observada em diversos filmes metálicos e tem origem na superfície livre do filme. [135]

### 3.3 Dinâmica da magnetização

A principal diferença entre a magnetostática e os fenômenos magnéticos dinâmicos é a escala de tempo em que o estímulo e a resposta de um sistema magnético ocorrem. Sob a influência de campos magnéticos quase estáticos, a magnetização sempre parece estar em equilíbrio, uma vez que os processos dinâmicos ocorrem na escala de tempo de picossegundos. No entanto, quando se aplicam pulsos ou campos magnéticos alternados, a configuração de equilíbrio da magnetização é perturbada. O processo de interesse para este estudo, é de ressonância ferromagnética (FMR), no qual a magnetização do material é excitada por rádio frequência ou campos de micro-ondas, cuja frequência coincide com a frequência de precessão dos momentos magnéticos do material. Em adição, quando se aplica um campo magnético perpendicular à direção do campo de excitação, ocorre um movimento de precessão da magnetização do material. A energia necessária para sustentar a precessão é absorvida da radiação de micro-ondas [63]. Os conceitos físicos subjacentes, a descrição teórica do processo de FMR, a resposta dinâmica da magnetização, bem como o modelo usado para ajuste dos dados serão discutidos a seguir.

A equação de movimento da magnetização pode ser obtida mais facilmente por um tratamento semiclássico. Nesse caso, o movimento de um elétron em um orbital atômico sob a influência de um campo magnético pode ser considerado como uma espira de corrente com o momento magnético ( $\mathbf{m}$ ) dado por:

$$\mathbf{m} = IAn \quad (3.8)$$

No qual  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário perpendicular à área  $A$  da espira e  $I$  é a corrente elétrica na espira. O momento magnético se relaciona com o momento total angular ( $\mathbf{J}$ ) por

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{J} \quad (3.9)$$

Em que a constante de proporcionalidade  $\gamma$ , também conhecida como razão giromagnética, é dada por:

$$\gamma = \frac{g|e|\hbar}{2m_e} \quad (3.10)$$

O termo  $g$  é o fator de Landé (tem seu valor igual a 2 para momento de spin puro e 1 para momento angular puro),  $e$  é a carga elementar e  $m_e$  é a massa do elétron. Para uma combinação dos momentos orbital e de spin, a magnetização assume outros valores que representam a sua projeção ao longo da direção de  $\mathbf{J}$ . Uma vez que a taxa de variação do momento angular total é proporcional ao torque ( $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff}$ ), a equação de movimento para um único momento magnético ( $\mathbf{m}$ ) pode ser escrita como:

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\tau} = \gamma \mu_0 \mathbf{m} \times \mathbf{H}_{eff} \quad (3.11)$$

O campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  é introduzido para levar em conta o campo externo  $\mathbf{H}_{ext}$  e outros que atuam sobre o momento magnético. Uma vez que o sistema magnético é constituído de um grande número de átomos, cujos momentos magnéticos são acoplados via interação de troca, a soma sobre todos os momentos magnéticos no volume pode ser expressa pela magnetização  $\mathbf{M}$ . Isso leva à equação clássica de movimento da magnetização:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} \quad (3.12)$$

Que descreve a precessão da magnetização  $\mathbf{M}$  em torno da direção do campo efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$ , conforme mostra a ilustração da Figura 3.1 (a).

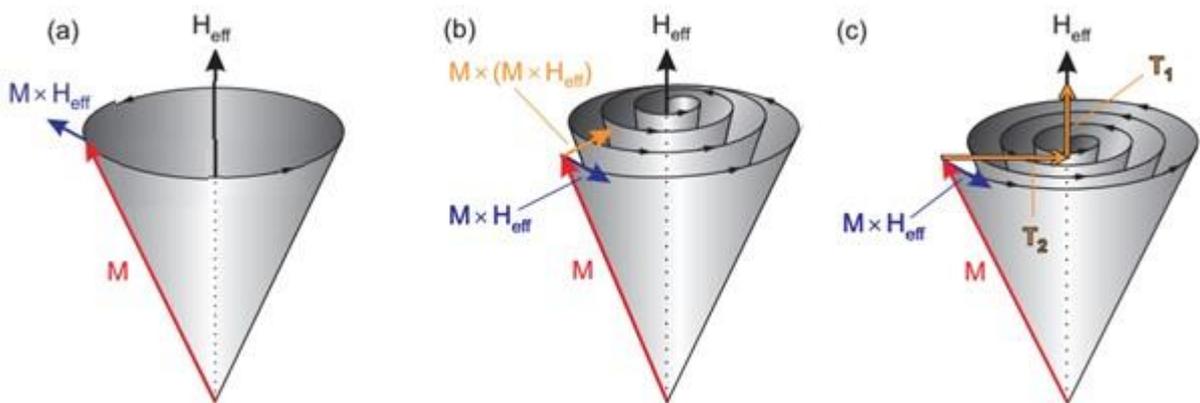


Figura 3. 1 - Ilustração do processo de precessão não amortecida de  $\mathbf{M}$  em torno do campo magnético efetivo em (a), trajetória em espiral da magnetização quando um tipo de amortização é introduzido em (b) e, em (c), amortecimento com dois termos independentes de dissipação de energia, caracterizados pelos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ . Figura modificada de [136].

De acordo com a equação 3.12, uma vez que a magnetização está desalinhada, não será mais capaz de alcançar a configuração de menor energia, em que  $\mathbf{M}$  é paralela a  $\mathbf{H}_{eff}$ . Assumindo que o campo magnético efetivo não depende do tempo, e multiplicando a equação 3.12 sucessivamente por  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}_{eff}$  resulta em:

$$\frac{d}{dt}[M]^2 = 0; \quad \frac{d}{dt}[\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{eff}]^2 = 0 \quad (3.13)$$

As equações em (3.13) implicam que o módulo da magnetização se mantém inalterado durante o movimento e que o ângulo entre os vetores  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}_{eff}$  também é uma constante no tempo. Entretanto, isso não corresponde às observações experimentais que mostram que após um tempo finito a magnetização se alinha na direção do campo. Portanto, um torque adicional de amortecimento precessional e perpendicular a  $\mathbf{M}$ , deve ser adicionado no lado direito da equação de movimento (3.12). Landau e Lifshitz [121], propuseram a introdução de um termo proporcional  $-\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff})$ , resultando na equação:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} - \frac{\lambda}{M_S^2}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (3.14)$$

A constante de amortecimento  $\lambda$  corresponde ao inverso do tempo de relaxação,  $M_S$  é a magnetização de saturação. A equação 3.14 é conhecida como Equação de Landau-Lifshitz (LL). Posteriormente, em 1955, uma outra equação, Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), foi proposta por Gilbert [137]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} + \frac{G}{\lambda M_S^2}(\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}) \quad (3.15)$$

Essa expressão apresenta também um termo devido à precessão, assim como a equação LL, e acrescentou-se um termo de amortecimento viscoso, que é proporcional à derivada temporal da magnetização e introduziu o parâmetro de amortecimento de Gilbert ( $G$ ). O efeito de amortecimento é ilustrado na Figura 3.1 (b). O movimento da magnetização segue uma trajetória em espiral até que se alinhe com o campo magnético efetivo, ponto em que ambos os torques de precessão e de amortecimento que atuam em  $\mathbf{M}$ , se cancelam. Como no caso da equação LL, a magnitude da magnetização permanece constante.

Uma terceira forma de descrever o movimento amortecido da magnetização foi proposto por Bloch e Bloembergen (BB) em 1946, e foi originalmente usado na teoria de ressonância magnética nuclear. A equação de BB é dada por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} - \frac{M_x}{T_2}\mathbf{e}_x - \frac{M_y}{T_2}\mathbf{e}_y - \frac{M_z - M_S}{T_1}\mathbf{e}_z \quad (3.16)$$

Em que a direção de equilíbrio da magnetização é paralela ao eixo  $z$ . Nessa equação, em vez de um único parâmetro de amortecimento, são introduzidos dois tempos de relaxação independentes ( $T_1$  e  $T_2$ ), que caracterizam dois caminhos distintos de dissipação de energia. Um dos mecanismos de amortecimento, que afeta a componente de magnetização  $M_z$ , ao longo da direção do campo efetivo, é atribuído a transições provocadas pela inversão do sinal do spin eletrônico, e caracteriza-se pelo chamado tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede,  $T_1$ . O segundo mecanismo de amortecimento surge das interações entre diferentes momentos magnéticos, devido à perda de sua coerência de fase à medida que eles precessam em torno de  $\mathbf{H}_{eff}$ . Este mecanismo de defasagem de spin afeta os componentes  $M_x$  e  $M_y$  e é descrito pelo tempo de relaxação transversal ou spin-spin,  $T_2$ .

Para  $T_2 \ll T_1$ , o que é mais comum ocorrer no experimento de FMR, o relaxamento no plano  $xy$  é independente do relaxamento ao longo do eixo  $z$ . A variação da energia de Zeeman é causada somente pela variação de  $M_z$ , mas não pelas componentes  $M_x$  e  $M_y$ . Conseqüentemente, a magnitude de  $\mathbf{M}$  muda com o tempo e sua trajetória segue uma espiral interna em direção a  $\mathbf{H}_{eff}$ , conforme ilustrado na Fig. 3.1 (c). Se  $T_1 \leq T_2$ , a magnitude da magnetização é conservada e ocorre o relaxamento de Landau-Lifshitz.

### 3.4 Susceptibilidade dinâmica

A expressão para a susceptibilidade dinâmica pode ser obtida linearizando-se a equação LLG (3.15) e seu cálculo é instrutivo para uma compreensão básica da dinâmica do processo de magnetização, por isso será discutido nesse tópico sob as seguintes condições:

- ❖ A amostra é um filme fino no plano  $x$ - $y$  com os fatores de desmagnetização  $N_x = N_y$  e  $N_z = 1$ ;
- ❖ Os materiais analisados possuem campos internos homogêneos, com anisotropia magnetocristalina uniaxial na direção do eixo  $x$ , o eixo de fácil magnetização,

para o qual o campo de anisotropia uniaxial ( $\mathbf{H}_{uni}$ ) é muito menor que a magnetização de saturação;

- ❖ Quando um campo magnético,  $\mathbf{H}_{ext}$ , homogêneo na direção x, for aplicado na amostra, a magnetização apontará nesta direção;
- ❖ A magnetização é tratada de acordo com o modelo de *macrospin*, no qual a variação espacial da magnetização não é permitida.

De acordo com as condições do experimento de FMR, aplica-se um campo magnético alternado  $\mathbf{h}_{rf}(t)$  de baixa intensidade na direção y e perpendicular a  $\mathbf{H}_{ext}$ . Como o campo  $\mathbf{h}_{rf}(t) \ll \mathbf{H}_{ext}$  espera-se que o campo alternado sustente a precessão com um pequeno ângulo em torno do eixo x. Dessa forma é possível decompor a magnetização em uma parte estática e outra dinâmica:

$$\mathbf{M} = M_S \mathbf{m} \approx M_S \mathbf{e}_x + m_y(t) \mathbf{e}_y + m_z(t) \mathbf{e}_z \quad (3.17)$$

Em que  $m_y, m_z \ll M_S$  são as componentes de precessão da magnetização,  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  e  $\mathbf{e}_z$  são os vetores unitários. O campo magnético efetivo ( $\mathbf{H}_{eff}$ ) que incide na amostra também deve incluir esse campo de excitação  $\mathbf{h}_{rf}(t)$ .  $\mathbf{H}_{eff}$  pode ser dado em termos dos campos externo aplicado ( $\mathbf{H}_{ext}$ ), do campo de anisotropia uniaxial ( $\mathbf{H}_{uni}$ ) e do campo alternado ( $\mathbf{h}_{rf}(t)$ ):

$$\mathbf{H}_{eff} = (\mathbf{H}_{ext} + \mathbf{H}_{uni}) \mathbf{e}_x + h_{rf}(t) \mathbf{e}_y - m_z(t) \mathbf{e}_z \quad (3.18)$$

Inserindo as expressões 3.17 e 3.18 na equação LLG (3.15) tem-se:

$$0 = -\gamma\mu_0(-m_y m_z - m_z h_{rf}) + \frac{\alpha}{M_S} \left( m_y \frac{dm_z}{dt} - m_z \frac{dm_y}{dt} \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{dm_y}{dt} = -\gamma\mu_0(m_z(H_{ext} + H_{uni}) + M_S m_z) - \alpha \frac{dm_z}{dt} \quad (3.20)$$

$$\frac{dm_z}{dt} = -\gamma\mu_0(M_S h_{rf} - m_y(H_{ext} + H_{uni})) + \alpha \frac{dm_y}{dt} \quad (3.21)$$

Cujo termo  $\alpha$  é a constante de amortecimento adimensional ( $\alpha = G/\gamma M_S$ ). Linearizando-se essas três equações, isto é, considerando-se somente os termos lineares  $h_{rf}$ ,  $m_y$  e  $m_z$  e se a dependência com o tempo de  $h_{rf}(t)$  e  $m_t$  forem escritas na forma  $e^{i\omega t}$ , em que  $\omega$  é a frequência angular, as equações resultantes podem ser expressas em representação matricial:

$$\omega_M \begin{pmatrix} h_{rf} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_H + i\omega\alpha & -i\omega \\ i\omega & \omega_H + \omega_M + i\omega\alpha \end{bmatrix} \begin{pmatrix} m_y \\ m_z \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

Em cujos termos  $\omega_H$  e  $\omega_M$  são dados por:

$$\omega_H = \gamma\mu_0(H_{ext} + H_{uni}) \quad (3.23)$$

$$\omega_M = \gamma\mu_0 M_S \quad (3.24)$$

O termo  $\gamma$  é a razão giromagnética, definida na equação (3.10),  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo e  $M_S$  é a magnetização de saturação. O tensor de susceptibilidade de Polder ( $\chi$ ) [138] pode ser obtido manipulando-se a Equação 3.22:

$$\begin{pmatrix} m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \mathbf{m} = \vec{\chi} \mathbf{h}_{rf} \begin{bmatrix} \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h_{rf} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Considerando-se que a constante de amortecimento adimensional  $\alpha$  é da ordem de  $10^{-3} - 10^{-2}$ , apenas os termos lineares em  $\alpha$  podem ser considerados e pode-se fazer a aproximação  $1 + \alpha^2 \approx 1$ . O elemento complexo  $\chi_{yy}$  do tensor de susceptibilidade, que correlaciona o campo de excitação  $h_{rf}(t)$  com a componente da magnetização  $m_y$ , é dado por:

$$\chi_{yy} = \chi'_{yy} - i\chi''_{yy} = \frac{\omega_M(\omega_H + \omega_M + i\omega\alpha)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2] + i\omega\alpha(2\omega_H + \omega_M)} \quad (3.26)$$

Na qual a frequência de ressonância ( $\omega_{res}$ ) é definida por:

$$\omega_{res}^2 = \omega_H(\omega_H + \omega_M) \quad (3.27)$$

Essa expressão é um caso especial da equação de Kittel [125], que fornece a condição de ressonância de uma amostra ferromagnética no caso de um pequeno amortecimento da magnetização. A expressão de  $\chi_{yy}$  pode ser decomposta numa parte real e outra imaginária multiplicando-se a expressão (3.26), ambos o numerador e o denominador, pelo conjugado complexo do denominador, obtendo-se:

$$\chi'_{yy} = \frac{\omega_M(\omega_H + \omega_M)(\omega_{res}^2 - \omega^2) + \alpha^2\omega^2(2\omega_H + \omega_M)^2}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2\omega^2(2\omega_H + \omega_M)^2} \quad (3.28)$$

$$\chi''_{yy} = \frac{\alpha\omega\omega_M[(\omega_{res}^2 - \omega^2) + (\omega_H + \omega_M)(2\omega_H + \omega_M)]}{(\omega_{res}^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2\omega^2(2\omega_H + \omega_M)^2} \quad (3.29)$$

A Figura 3.2 apresenta as curvas características para a parte real da susceptibilidade, da equação (3.28) e a parte imaginária,  $\chi'' = \chi''_{yy}$  da equação (3.29), em função da frequência ( $f = \omega/2\pi$ ), calculadas usando os valores  $\gamma = 184,8$  GHz/T,  $\mu_0 M_S = 1$  T,  $\mu_0(H_{ext} + H_{uni}) = 0.004$  T e  $\alpha = 0,01$ . A parte real ( $\chi'$ ) representa a dispersão, é antissimétrica em torno da frequência de ressonância,  $\omega_{res}$ , e é nula para este valor de frequência. Observa-se também na Figura 3.2 a distância pico-a-pico da dispersão, que corresponde à variação da largura ( $\Delta f$ ) dada pela diferença entre o pico máximo ( $f_{max}$ ) e mínimo ( $f_{min}$ ) da dispersão, ou igualmente, pela largura à meia altura da curva da parte imaginária ( $\chi''_{max}/2$ ). A parte imaginária ( $\chi''$ ) se refere à absorção de energia fornecida pelo campo excitação  $h_{rf}(t)$  e possui a forma de uma curva Lorentziana com seu valor máximo ( $\chi''_{max}$ ), dado por:

$$\chi''_{max} = \frac{\omega_M}{\alpha\sqrt{\omega_H(\omega_M + 2\omega_H)}} \quad (3.30)$$

No limite de baixa frequência, a parte imaginária se aproxima de zero, enquanto a parte real, que pode ser considerada a susceptibilidade estática, pode ser simplificada:

$$\chi_{estático} = \chi' = \frac{\omega_M}{\omega_H} = \frac{M_S}{H_{ext} + H_{uni}} \quad (3.31)$$

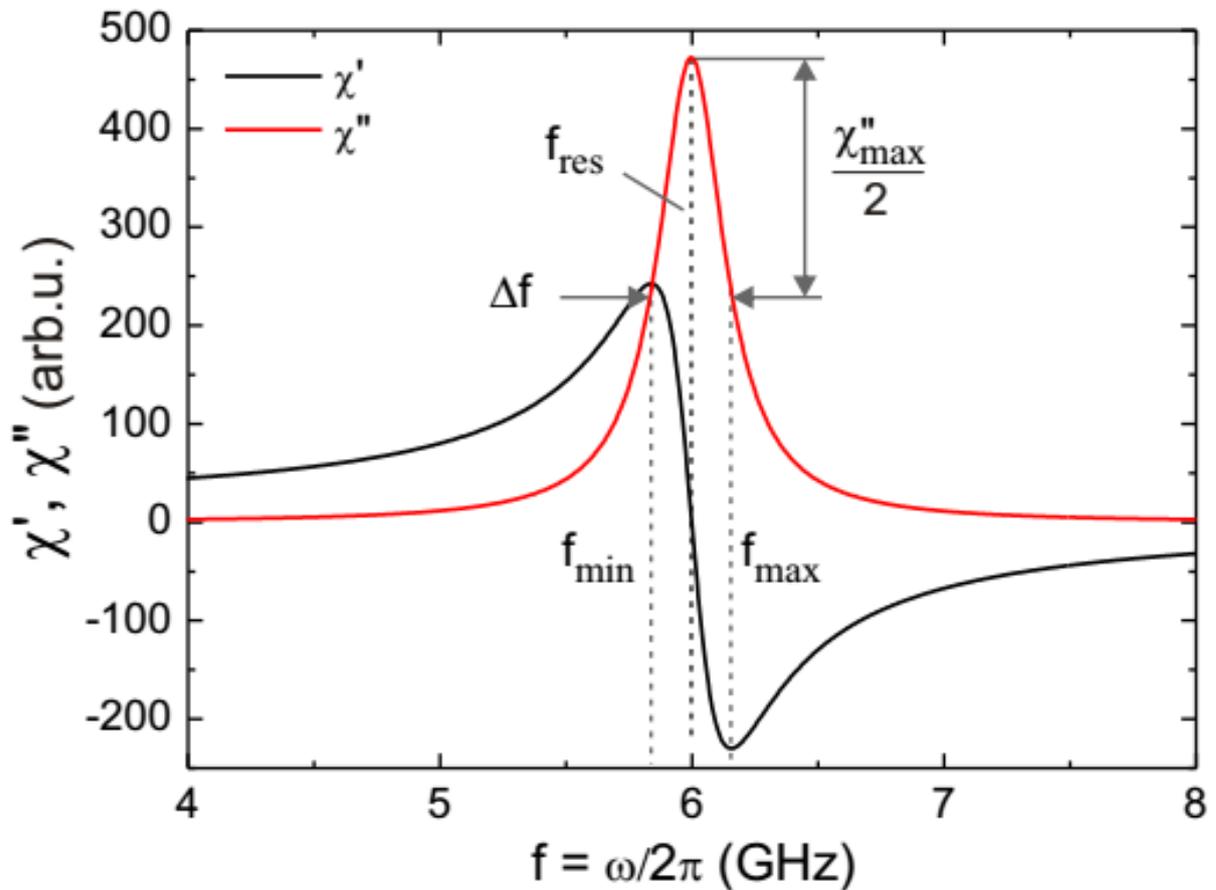


Figura 3. 2 - Curvas obtidas do cálculo das componentes da susceptibilidade  $\chi'_{yy}$  (curva em preto) e  $\chi''_{yy}$  (curva em vermelho), a partir das equações 3.28 e 3.29 em função da frequência do campo  $h_{rf}$ . Os parâmetros usados foram  $\gamma = 184,8$  GHz/T,  $\mu_0 M_S = 1$  T,  $\mu_0(H_{ext} + H_{uni}) = 0,004$  T e  $\alpha = 0,01$ . As componentes das partes real e imaginária são indicadas. Figura modificada de [136].

A curva obtida no experimento FMR corresponde à dispersão da absorção da micro-onda (parâmetro fixo do experimento) em função do campo magnético aplicado (parâmetro que varia durante a medida), e seu formato é análogo ao da dispersão da susceptibilidade dinâmica (forma da derivada de uma curva Lorentziana). Portanto, os parâmetros estudados nesse trabalho, a partir dos dados experimentais obtidos com as medidas FMR, são o campo de ressonância ( $H_{res}$ ) - análogo à  $f_{res}$  - e a largura de linha ou distância pico-a-pico ( $\Delta H_{pp}$ ) - análogo à  $\Delta f$ .

### 3.5 Frequência de ressonância de Smit-Beljers

As expressões 3.28 e 3.29 obtidas para a susceptibilidade dinâmica a partir da solução da equação LLG, são válidas para ferromagnetos com campos internos homogêneos e apenas campos desmagnetizantes, ou seja, as anisotropias ou outras contribuições para o campo efetivo

não são levados em conta. Uma abordagem alternativa é a formulação de Smit-Beljers [118] na qual a frequência de ressonância é derivada da expressão da energia livre da amostra. Essa abordagem foi desenvolvida também, independentemente, por Suhl [139], sendo extremamente útil quando anisotropias complexas entram no problema e, também, quando se deseja estudar a dependência angular das frequências de ressonância.

Quando se adota um sistema de coordenadas esféricas, ver Figura 3.3, na qual a amostra se localiza no plano xz, pode-se descrever a magnetização  $\mathbf{M}$  do material em termos dos ângulos polar e azimutal,  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente. Os vetores unitários ( $\mathbf{e}_\rho$ ,  $\mathbf{e}_\theta$  e  $\mathbf{e}_\phi$ ) desse sistema de coordenadas que se move com  $\mathbf{M}$ , são dados por:

$$\mathbf{e}_\rho = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta \cos\phi \\ \text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}; \mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \\ \cos\theta \text{sen}\phi \\ -\text{sen}\theta \end{pmatrix}; \mathbf{e}_\phi = \begin{pmatrix} -\text{sen}\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

Sob a condição de que a magnetização de saturação seja constante,  $M_s = \text{const.}$ , a magnetização  $\mathbf{M}$  pode ser expressa no sistema de coordenadas esféricas como:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= M_s \mathbf{m} = M_s (m_x \mathbf{e}_x + m_y \mathbf{e}_y + m_z \mathbf{e}_z) \\ &= M_s (\text{sen}\theta \cos\phi \mathbf{e}_x + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \mathbf{e}_y + \cos\theta \mathbf{e}_z) \\ &= M_s \mathbf{e}_\rho \end{aligned} \quad (3.33)$$

Enquanto o campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  (introduzido na equação 3.11) pode ser expresso nesse sistema de coordenadas como:

$$\mathbf{H}_{eff} = H_\rho \mathbf{e}_\rho + H_\theta \mathbf{e}_\theta + H_\phi \mathbf{e}_\phi \quad (3.34)$$

Quando a constante de amortecimento é muito pequena, o cálculo da frequência de ressonância poderá ser obtido considerando-se a equação LL, equação 3.14, e não a LLG. Escrevendo-se  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}_{eff}$  nesse sistema de coordenadas, a expressão LL, pode ser dada por:

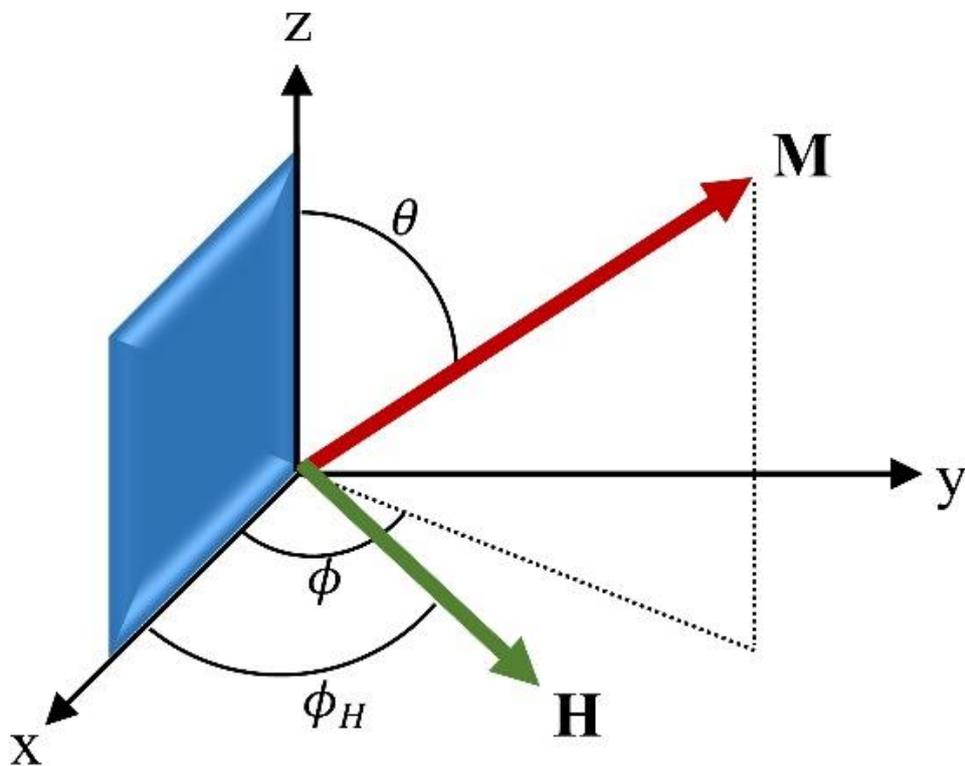


Figura 3. 3 - Ilustração do sistema de coordenadas e ângulos considerados para o cálculo da frequência de ressonância a partir da energia livre. A amostra em análise, em azul, se localiza no plano xz,  $\mathbf{M}$  é a magnetização, ( $\mathbf{e}_\rho$ ,  $\mathbf{e}_\theta$  e  $\mathbf{e}_\phi$ ) são os vetores unitários que se movem com  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{H}$  é o campo magnético estático aplicado no plano xy.

$$-\text{sen}\phi \dot{\phi} \text{sen}\theta + \text{cos}\phi \text{cos}\theta \dot{\theta} = -\gamma\mu_0(H_z \text{sen}\phi \text{sen}\theta - H_y \text{cos}\theta) \quad (3.35)$$

$$\text{cos}\phi \dot{\phi} \text{sen}\theta + \text{sen}\phi \text{cos}\theta \dot{\theta} = \gamma\mu_0(H_x \text{cos}\theta - H_z \text{sen}\theta \text{cos}\phi) \quad (3.36)$$

$$\dot{\theta} = \gamma\mu_0(H_y \text{cos}\phi - H_x \text{sen}\phi) \quad (3.37)$$

Foi usada a seguinte notação para as derivadas parciais em relação ao tempo dos vetores unitários:

$$\frac{\partial \mathbf{e}_\rho}{\partial t} = \text{sen}\theta \dot{\phi} \mathbf{e}_\phi + \dot{\theta} \mathbf{e}_\theta$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial t} = -\theta \dot{\theta} \mathbf{e}_\rho + \text{cos}\theta \dot{\phi} \mathbf{e}_\phi$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_\phi}{\partial t} = -\dot{\phi}(\text{sen}\theta \mathbf{e}_\rho + \text{cos}\theta \mathbf{e}_\theta)$$

Inserindo-se a equação 3.37, que é a equação de movimento para o ângulo polar  $\theta$ , na equação 3.35, tem-se:

$$\dot{\phi} \operatorname{sen}\theta = -\gamma\mu_0(H_x \cos\phi \cos\theta + H_y \operatorname{sen}\phi \cos\theta - H_z \operatorname{sen}\theta) \quad (3.38)$$

$$\dot{\theta} = \gamma\mu_0(H_x \operatorname{sen}\phi + H_y \cos\phi) \quad (3.39)$$

O lado direito da igualdade das duas equações, 3.38 e 3.39, contém as componentes do campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  ao longo dos vetores unitários,  $\mathbf{e}_\theta$  e  $\mathbf{e}_\phi$ , respectivamente, podendo-se simplificar as equações 3.36 e 3.37 para:

$$\dot{\phi} \operatorname{sen}\theta = -\gamma\mu_0 H_\theta \quad (3.40)$$

$$\dot{\theta} = \gamma\mu_0 (H_\phi) \quad (3.41)$$

No equilíbrio térmico a densidade de energia total,  $\epsilon$ , é mínima e sob essa condição pode-se obtê-la para as orientações de equilíbrio da magnetização, ou ângulos de equilíbrio ( $\theta_0$ ,  $\phi_0$ ):

$$\dot{\epsilon}_\theta = \left. \frac{\partial \epsilon_\theta}{\partial t} \right|_{\theta=\theta_0} = 0 \quad ; \quad \dot{\epsilon}_\phi = \left. \frac{\partial \epsilon_\phi}{\partial t} \right|_{\phi=\phi_0} = 0 \quad (3.42)$$

A partir das equações dadas em 3.42 é possível obter os ângulos de equilíbrio da magnetização,  $\theta_0$  e  $\phi_0$ . A condição de equilíbrio também implica em que a magnetização  $\mathbf{M}$  é paralela ao campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  sentido pela amostra. Em uma situação real, o sistema não se encontra no estado de equilíbrio à medida que a magnetização se desvia da direção de equilíbrio,  $\theta_0$  e  $\phi_0$ , por pequenos ângulos,  $\delta\theta_0$  e  $\delta\phi_0$ . Desta forma as posições da magnetização dependem dos ângulos de equilíbrio somados aos pequenos desvios:

$$\theta = \theta_0 + \delta\theta_0 \quad ; \quad \delta\theta_0 \ll \theta_0 \quad (3.43)$$

$$\phi = \phi_0 + \delta\phi_0 \quad ; \quad \delta\phi_0 \ll \phi_0 \quad (3.44)$$

Nesse caso, a densidade de energia  $\epsilon$ , expressa em termos dos pequenos desvios ( $\delta\theta_0$  e  $\delta\phi_0$ ) em torno das posições de equilíbrio ( $\theta_0$  e  $\phi_0$ ), é obtida tomando-se uma expansão linear

até a primeira ordem (lembrando que as primeiras derivadas na posição de equilíbrio são nulas e que as segundas derivadas devem ser calculadas na posição de equilíbrio, ou seja, em  $\theta_0$  e  $\phi_0$ ):

$$\dot{\epsilon}_\theta = \epsilon_{\theta\theta}\delta\theta + \epsilon_{\theta\phi}\delta\phi \quad (3.45)$$

$$\dot{\epsilon}_\phi = \epsilon_{\phi\theta}\delta\theta + \epsilon_{\phi\phi}\delta\phi \quad (3.46)$$

Cujo termo  $\epsilon_{ij}$  denota as derivadas parciais de segunda ordem de  $\epsilon$  relativa às coordenadas quaisquer  $i, j$ . O operador del,  $\nabla$ , de uma função  $f$  qualquer em coordenadas esféricas é dado por:

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial \rho} \mathbf{e}_\rho + \frac{1}{\rho} \frac{\partial f}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{\rho \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial f}{\partial \phi} \mathbf{e}_\phi \quad (3.47)$$

O campo efetivo  $\mathbf{H}_{eff}$  (equação 3.2) expresso como a derivada da densidade de energia total  $\epsilon$  em relação a magnetização  $\mathbf{M}$ , pode ser escrito como:

$$\mathbf{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{M}} = -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial M_S} \mathbf{e}_\rho + \frac{1}{M_S} \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{M_S \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} \mathbf{e}_\phi \right) \quad (3.48)$$

$$= H_M \mathbf{e}_M + H_\theta \mathbf{e}_\theta + H_\phi \mathbf{e}_\phi \quad (3.49)$$

As componentes relativas aos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  do campo magnético efetivo, podem ser escritas em termo das derivadas parciais da energia livre:

$$H_\theta = -\frac{\epsilon_\theta}{\mu_0 M_S} \quad ; \quad H_\phi = -\frac{\epsilon_\phi}{\mu_0 M_S \operatorname{sen}\theta} \quad (3.50)$$

Combinando-se a equação de movimento em 3.41 com a expressão do campo efetivo em 3.48, obtem-se as seguintes equações diferenciais lineares que descrevem pequenas oscilações ao redor da posição de equilíbrio da magnetização  $\mathbf{M}$ :

$$\frac{M_S}{\gamma} \operatorname{sen}\theta_0 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \epsilon_{\phi\theta} \delta\theta + \epsilon_{\phi\phi} \delta\phi \quad (3.51)$$

$$\frac{M_S}{\gamma} \operatorname{sen}\theta_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = \epsilon_{\theta\phi} \delta\theta + \epsilon_{\theta\theta} \delta\theta \quad (3.52)$$

$$-\frac{M_S}{\gamma} \text{sen}\theta_0 \frac{\partial\phi}{\partial t} = \epsilon_{\theta\theta}\delta\theta + \epsilon_{\theta\phi}\delta\phi$$

De acordo com a seguinte aproximação:

$$\begin{aligned} \text{sen}(\theta_0 + \delta\theta) &= \text{sen}\theta_0 \cos\delta\theta + \cos\theta_0 \text{sen}\delta\theta \\ &\approx \text{sen}\theta_0 + \cos\theta_0 \delta\theta \\ &\approx \text{sen}\theta_0 \end{aligned} \quad (3.53)$$

Assumindo-se a dependência temporal dos ângulos com a seguinte forma  $\delta\theta(t)$ ,  $\delta\phi(t) \propto \exp(i\omega t)$ , os sistemas das equações 3.51 e 3.52 podem ser escritos como:

$$0 = \left( \epsilon_{\phi\theta} + i\omega \frac{M_S \text{sen}\theta_0}{\gamma} \right) \delta\theta + \epsilon_{\phi\phi} \delta\phi \quad (3.54)$$

$$0 = \epsilon_{\theta\theta} \delta\theta + \left( \epsilon_{\theta\phi} + i\omega \frac{M_S \text{sen}\theta_0}{\gamma} \right) \delta\phi \quad (3.55)$$

Que possui solução periódica não trivial se o determinante for nulo, levando à expressão para a frequência de ressonância:

$$\omega_{res} = \frac{\gamma}{M_S \text{sen}\theta_0} \sqrt{\epsilon_{\theta\theta} \epsilon_{\phi\phi} - (\epsilon_{\theta\phi})^2} \quad (3.56)$$

Esta é equação de ressonância de Smit-Beljers. Ao contrário do cálculo da susceptibilidade dinâmica, esse método exige apenas que a expressão para a densidade de energia total,  $\epsilon$ , e as posições de equilíbrio de  $M$ ,  $\theta_0$  e  $\phi_0$ , sejam conhecidas. Esta abordagem permite que possam ser facilmente incluídas outras formas de energia que contribuem para a expressão da energia total.

No sistema de referência adotado, ver Figura 3.3, as amostras na forma de filmes são colocadas no plano  $xz$ , enquanto que a direção do campo magnético aplicado,  $\mathbf{H}$ , está no plano  $xy$ , e portanto sua direção é descrita pelo ângulo azimutal  $\phi_H$ ; enquanto o vetor da magnetização,  $\mathbf{M}$ , é descrito pelos ângulos polar e azimutal,  $\theta$  e  $\phi$ , respectivamente. Os vetores de magnetização  $\mathbf{M}$  e do campo estático aplicado  $\mathbf{H}$  dados no sistema de coordenadas esféricas são:

$$\mathbf{M} = M \sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + M \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + M \cos \theta \mathbf{e}_z \quad (3.57)$$

$$\mathbf{H} = H \cos \phi_H \mathbf{e}_x + H \sin \phi_H \mathbf{e}_y \quad (3.58)$$

Usando as expressões para  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{H}$  (das equações 3.57 e 3.58, respectivamente) nas equações para as energias Zeeman, de anisotropia de forma, de anisotropia efetiva no plano e de anisotropia efetiva fora do plano (das equações 3.3, 3.6 e 3.7, respectivamente), a densidade de energia livre  $\epsilon$ , à exceção de termos que não dependam de  $\theta$  e  $\phi$ , pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \epsilon(\theta, \phi) = & -MH \sin \theta_H \cos(\phi - \phi_H) \\ & + \frac{1}{2} M^2 (N_x \sin^2 \theta_H \cos^2 \phi + N_y \sin^2 \phi \sin^2 \theta_H + N_z \cos^2 \theta_H) \\ & - K_{\parallel} \sin^2 \theta_H \sin^2 \phi_H - K_{\perp} \sin^2 \theta_H \cos^2 \phi_H \end{aligned} \quad (3.59)$$

Nesse sistema de referências, o campo desmagnetizante é muito maior na direção do eixo  $y$  do que nas outras direções. [140] A partir da condição de continuidade da componente perpendicular da indução magnética, obtém-se os seguintes valores para os fatores de desmagnetização:  $N_y = 4\pi$  e  $N_x = N_z = 0$ . Substituindo-se estas grandezas na equação 3.59, obtém-se:

$$\begin{aligned} \epsilon(\theta, \phi) = & -MH \sin \theta_H \cos(\phi - \phi_H) + 2\pi M^2 \sin^2 \theta_H \sin^2 \phi_H \\ & - K_{\parallel} \sin^2 \theta_H \sin^2 \phi_H - K_{\perp} \sin^2 \theta_H \cos^2 \phi_H \end{aligned} \quad (3.60)$$

Os ângulos  $\theta_H$  e  $\phi_H$  que minimizam a energia livre, ou seja, que são pontos de equilíbrio estáveis, dependem da direção do campo externo aplicado.

Os espectros FMR obtidos experimentalmente foram ajustados considerando-se a expressão 3.60, na qual são inseridos os valores iniciais de  $M$ ,  $K_{\parallel}$  e  $K_{\perp}$  e uma rotina executa o cálculo para gerar os valores de  $H$  e  $\phi_H$  que correspondem aos valores de equilíbrio dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ . Dessa forma, procura-se a maior correlação entre a curva simulada (expressão 3.60) e a curva experimental para obter os dados do  $H_{res}$  em função do ângulo azimutal  $\phi_H$ .

## 4 Procedimentos Experimentais

Os materiais e os procedimentos experimentais empregados na preparação e na caracterização dos filmes automontados serão descritos neste capítulo. Os nanofilmes formados por nanopartículas de óxidos de ferro embebidas na matriz polimérica foram obtidos por meio da técnica de automontagem camada por camada. As dispersões coloidais utilizadas como fonte de partículas para a deposição dos nanofilmes, bem como as soluções poliméricas, foram preparadas separadamente em uma primeira etapa. As técnicas de caracterização utilizadas foram Espalhamento Dinâmico de Luz, Mobilidade Eletroforética, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia de Força Atômica, espectroscopia Raman, Espectroscopia UV-visível, Espectroscopia no Infravermelho e magnetometria e FMR, descritas no Apêndice A.

### 4.1 Materiais

Os reagentes empregados foram: cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), cloreto ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), ácido perclórico ( $HClO_4$ ), hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), ácido clorídrico ( $HCl$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), ácido 3-mercaptopropil-sulfonato de sódio (3-MPS), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), N,N'-Dimetilacetamida (DMAC) e os polímeros poliestireno sulfonato de sódio (PSS, 70.000 g/mol), hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC, 400.000 g/mol) e polianilina (PANI, 10.000 g/mol), todos de grau analítico e adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil). Toda a água utilizada neste trabalho provém de um sistema de purificação Milli-Q (resistividade da água de 18 M $\Omega$ /cm).

Os substratos usados para a deposição dos filmes foram lâminas de vidro óptico BK7 da Opto Eletrônica S.A. (10 mm x 25 mm x 1 mm), lâminas de vidro cobertas com ouro (10 mm x 25mm x 1mm), eletrodos de ITO (1 mm x 10 mm x 25mm, 15 Ohm.cm) e substratos de silício (10 mm x 25 mm x 1 mm).

## 4.2 Síntese e dispersão das nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de co-precipitação em meio alcalino e dispersas para formar o coloide [78]. Resumidamente, o processo de síntese pode ser descrito como: preparação das soluções aquosas de cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) e cloreto ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), com razão molar de 2:1, que posteriormente foram adicionadas a uma solução de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) sob agitação magnética. Ao se adicionar, por gotejamento, a solução contendo os íons de  $Fe^{2+}$  e de  $Fe^{3+}$  à solução alcalina, tem-se o início dos processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de óxido de ferro. As condições experimentais desta parte do processo são importantes na determinação das características das nanopartículas [5,16]. Após a adição da base, a solução ficou sob decantação magnética para separar o precipitado magnético do sobrenadante. Em seguida foram realizadas lavagens com água deionizada ( $H_2O$  d.i.), e posteriormente foi realizada a dispersão das nanopartículas ou a funcionalização, conforme a ilustração da Figura 4.1.

Parte do sólido nanoparticulado sintetizado foi dispersa em meio aquoso com pH ácido e deixada em agitação magnética por 24 horas para obtenção da dispersão coloidal. Depois a dispersão foi centrifugada (4 000 rpm por 10 minutos), para remoção do material não disperso. A suspensão resultante em meio ácido, de pH 3, foi rotulada de FMION.

A segunda parte do sólido sintetizado contendo as nanopartículas foi submetida ao processo de funcionalização com ácido cítrico obtendo-se uma dispersão com concentração final de ácido cítrico igual a 0,05mol/L. A dispersão foi agitada por 12 horas e em seguida dialisada por 12 horas. Em seguida o pH foi ajustado na faixa de 7,0 a 7,2 e o fluido magnético resultante foi centrifugado (4.000 rpm durante 10 minutos) para eliminar os agregados maiores. O coloide estável, formado por partículas de óxido de ferro negativamente carregadas, foi denominado de FMcit@ION-np.

As dispersões coloidais aquosas contendo, óxido de ferro positiva- (FMION) e negativamente (FMcit@ION) carregadas foram empregadas como fonte de nanopartículas de óxidos de ferro que se comportam como eletrólitos e, portanto, são adsorvidas por meio de interações eletrostáticas com polieletrólitos de cargas opostas. Os sólidos foram obtidos tomando-se alíquotas dos coloides produzidos liofilizados no Laboratório de Toxicologia (Departamento de Ciências Fisiológicas, Instituto de Biologia, Universidade de Brasília), e posteriormente caracterizados por meio das técnicas de Espectroscopia Raman, Espectroscopia do Infravermelho e magnetometria por SQUID. Os sólidos nanoparticulados foram denominados sION-np e scit@ION-np.

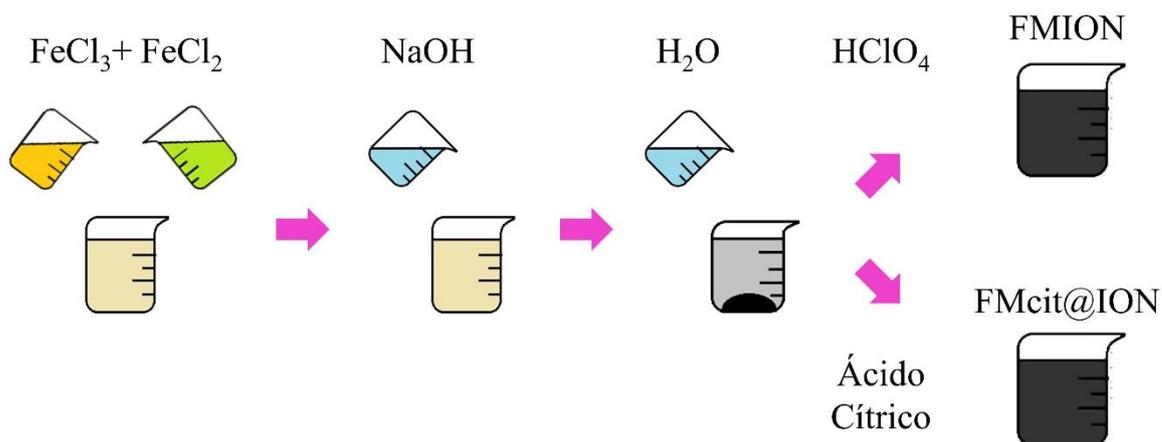


Figura 4. 1 - Ilustração do processo de co-precipitação empregado para síntese de nanopartículas de magnetita dispersas em meio ácido ou funcionalizadas com ácido cítrico.

### 4.3 Preparação das soluções poliméricas

A solução do polímero poliestireno sulfonato de sódio (PSS) (1,0 g/L, pH 1,85) foi preparada por meio de dissolução do polímero em uma solução de  $\text{HClO}_4$  (pH 3) sob agitação magnética.

A solução do polímero hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC) (1,0 g/L) foi preparada por meio de dissolução do polieletrólito em uma solução sob agitação magnética.

A solução do polímero polianilina (PANI) (0,15 g/L) foi preparada por dissolução em acetamido dimetil (DMA) sob agitação magnética por 18h horas. A solução viscosa formada foi filtrada e acidificada por gotejamento de 0,1 mol/L de  $\text{HCl}$  até a cor da solução mudar de azul para verde escuro. A solução foi diluída com  $\text{HCl}$  (pH 2,7) até o solvente alcançar a composição de 20% de DMA e 80% de solução de  $\text{HCl}$ .

### 4.4 Preparação dos substratos

Substratos de vidro óptico e lâminas de silício foram funcionalizados, visando a introdução de cargas em sua superfície. Os substratos de vidro óptico BK7 e as lâminas de silício foram preparadas conforme descrito na literatura [40]. Em resumo, inicialmente os substratos foram imersos 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 ( $\text{H}_2\text{O}$  d.i.). Numa etapa seguinte, a superfície dos mesmos foi modificada quimicamente, tornando-se negativamente carregadas, empregando-se a solução RCA

( $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ , 5:1:1 v/v), que também remove gorduras e alguns metais que possam estar presentes. As lâminas de vidro recobertas com ouro, usadas para análise por espectroscopia Raman, foram funcionalizadas imergindo-as em solução de 3 – MPS (0,36 g/L) durante um pernoite. [32]

Os eletrodos de óxido de estanho dopado com índio, ITO (*Indium Tin Oxide*), usados em medidas de voltametria cíclica e cronopotenciometria, foram submetidos ao seguinte procedimento: inicialmente foram manualmente esfregados, um a um, com uma luva de látex e com detergente neutro. Os substratos foram depois transferidos para um béquer ao qual se adicionou água deionizada, formando uma solução de detergente. Em seguida, os substratos foram submetidos a tratamento em banho de ultrassom por 20 minutos. Após esta etapa os substratos foram lavados com água deionizada para remover o detergente e depois imersos em água ultrapura e submetidos a mais um ciclo de 20 minutos de banho ultrassom. [141]

#### 4.5 Deposição dos filmes automontados

As suspensões coloidais produzidas foram usadas como fonte de cátions (ION-np) ou ânions (cit@ION-np), enquanto as soluções poliméricas de PSS como poliânion e de PANI e PDAC como policátions. A técnica LbL [26,41], foi empregada para a produção de quatro diferentes tipos de nanofilmes: (PSS/ ION-np)<sub>n</sub>, (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, em que n é o número de bicamadas. Observa-se que os conjuntos de amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> se referem a nanocompósitos formados pela partícula cit@ION-np montada com polímero condutor (PANI) ou isolante (PDAC), enquanto o último filme não contém polímero, apenas nanopartículas de óxido de ferro. A deposição de todos os nanocompósitos foi precedida pela deposição de uma pré-camada, composta por (PDAC/PSS)<sub>2</sub>. O procedimento de deposição dos nanocompósitos por automontagem camada por camada, ilustrado na Figura 4.2 (a), consiste em:

- (i) Imersão do substrato na solução/dispersão cátion/policátion;
- (ii) Limpeza do substrato em solução aquosa com pH correspondente;
- (iii) Secagem do substrato;
- (iv) Imersão do substrato na solução/dispersão ânion/poliânion;
- (v) Limpeza do substrato em solução aquosa com pH correspondente;
- (vi) Secagem.

A repetição destas etapas permite a deposição do número de bicamadas, desejadas, como ilustra a Figura 4.2 (b).

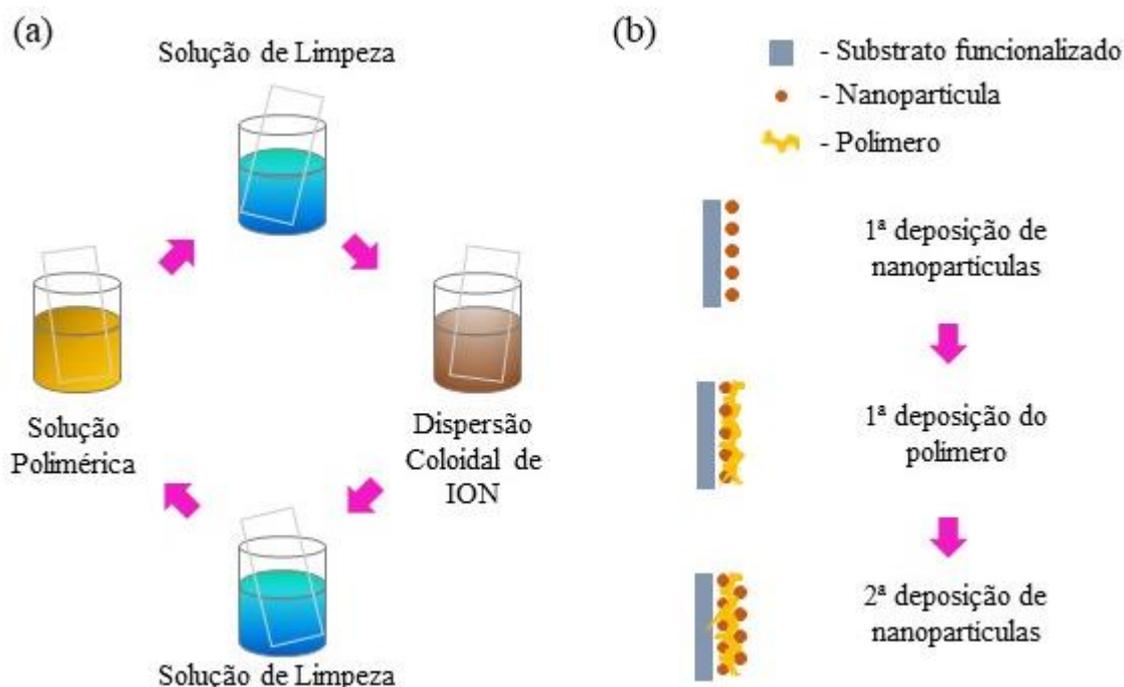


Figura 4. 2 - (a) Ilustração da deposição de nanofilmes por meio da técnica LbL, (b) esquema da disposição das nanopartículas no filme LbL.

#### 4.6 Técnicas de Caracterização

**Espalhamento dinâmico de luz e mobilidade eletroforética.** As medidas de tamanho hidrodinâmico e do potencial zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano Z90 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido), com excitação em 632,8nm, no Laboratório de Genética e Morfologia (Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília). As análises foram realizadas em amostras FMION e FMcit@ION em diluições de 1:1000 (v/v) a partir das dispersões estoque.

**Microscopia eletrônica de transmissão.** O equipamento utilizado para obtenção das imagens de microscopia foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão, Jeol, modelo JEM-2100 (Jeol, Japão) do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta-Resolução (Universidade Federal de Goiás), que opera com voltagem de 200 KV. Para efetuar as medidas, foi usada uma diluição do fluido magnético FMcit@ION, gotejada em telas com membrana de carbono da Electron Microscopy Sciences.

**Microscopia de força atômica.** As amostras na forma de filmes (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub>, para n=1 e 10, foram caracterizadas por Microscopia de Força Atômica. 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.

**Espectroscopia Raman.** As amostras sION-np e scit@ION-np, e os filmes (ION-np/PSS)<sub>3</sub>, (ION-np/PSS)<sub>10</sub>, (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> foram caracterizadas por Espectroscopia Raman. O equipamento usado foi o espectrômetro da marca Jobin-Yvon, modelo T64000, em configuração subtrativa com um microscópio ótico (objetiva de aumento 50X). O laser de excitação usado foi o Coherent, modelo Verdi G series, linha 532 nm ou modelo Innova 90C, também da marca Coherent Inc., linha 514 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com intensidade do laser de 0,6 mW ou 1,6 mW, para minimizar os efeitos de degradação [142,143].

**Espectroscopia UV-vis.** O monitoramento do crescimento dos filmes depositados em substratos BK7, foi realizado por meio da Espectroscopia UV-vis. A cada bicamada depositada, foram tomados os espectros de UV-vis, e cada amostra foi depositada em três lâminas simultaneamente, para a obtenção da curva média de absorção por bicamada, de 1 a 10, dos nanocompósitos (PANI/cit@ION-np), (PDAC/ION-np) e (ION-np/cit@ION-np), enquanto o crescimento dos filmes (ION-np/PSS) segue o mesmo comportamento apresentado na referência [144]. Também foram obtidos espectros UV-vis dos coloides magnéticos, com volume de 2 mL das amostras FMION-np e FMcit@ION-np em cuvetas de quartzo. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV-vis UV-2600, Shimadzu Corporation (Quioto, Japão).

**Espectroscopia no infravermelho.** A espectroscopia no Infravermelho foi utilizada para caracterizar as nanopartículas magnéticas produzidas, analisando os modos vibracionais referentes à estrutura espinélio e também a interação entre as nanopartículas e a cobertura de citrato [145]. Amostras na forma de pó sION-np e scit@ION-np foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho, por meio da preparação em pastilhas de brometo de potássio, KBr. As análises foram realizadas no espectrômetro Vertex 70, Bruker Corporation (Billerica, Massachusetts, EUA).

**Magnetometria.** As amostras scit@ION-np e as amostras na forma de filmes (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub>, para n = 5, 10 e 30, depositados em substratos de silício, foram caracterizadas por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado M(H) e em função da temperatura M(T). Os dados foram obtidos

empregando-se o magnetômetro SQUID, Quantum Desing, modelo MPMS 3. As curvas M vs H foram realizadas nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, com variação do campo magnético na faixa de 0 a 5 kOe. As curvas *zero field-cooling* e *field-cooled* (ZFC/FC) foram realizadas de 3 a 300 K, com campo aplicado de 100 Oe.

**Ressonância Ferromagnética.** Os espectros de RFM foram obtidos à temperatura ambiente e tiveram como objetivo estudar a dependência angular do campo de ressonância ( $H_{res}$ ) dos filmes LbL depositados. As amostras estudadas foram os filmes (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub>, e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, com n, igual a 3, 5, 10, 20 e 30 bicamadas, depositados em substratos de silício.

A frequência de micro-ondas utilizada foi a Banda X, a cavidade ressonante usada foi a do modelo ER4102ST, com goniômetro acoplado, campo de modulação de 100 kHz, potência de micro-onda de 10 mW, e campo de varredura de 7 KOe. A varredura angular foi realizada de 0 a 190 graus, de 10 em 10 graus, com auxílio do goniômetro que opera no modo automático. O equipamento empregado foi o Bruker, modelo EMX Plus.

## 5 Resultados: Caracterização morfológica e estrutural

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e magnética dos fluidos magnéticos (FMION e FMcit@ION) que foram empregados como fonte de nanopartículas de óxido de ferro (ION-np e cit@ION-np) na preparação dos filmes, bem como do sólido nanoparticulado obtido da secagem dos mesmos FMs (sION-np e scit@ION-np). São apresentados, também, os resultados relativos ao monitoramento do crescimento dos nanofilmes, da caracterização estrutural por meio da espectroscopia Raman, e da morfologia da superfície por meio da espectroscopia de força atômica.

### 5.1 Caracterização das nanopartículas e dos fluidos sintetizados

A morfologia e a distribuição de tamanhos das nanopartículas foram obtidas por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas a partir de alíquotas do fluido magnético gotejados sobre as telas. A Figura 5.1 (a) apresenta uma imagem típica obtida para a amostra cit@ION-np. Pode-se observar que as nanopartículas apresentam formato aproximadamente esférico, com razoável distribuição de tamanho, resultado esperado para nanomateriais sintetizados por meio do método de co-precipitação. [5] O histograma de tamanhos obtido a partir da contagem dos diâmetros das nanopartículas nas imagens de MET para a amostra de nanopartícula de óxido de ferro cit@ION-np, é mostrado na Figura 5.1 (b). O ajuste dos dados, obtido por meio de uma distribuição log-normal, forneceu os valores do diâmetro médio das partículas ( $D_{MET}$ ) e da dispersão de tamanhos ( $\sigma_{MET}$ ), iguais a  $D_{MET} = 5,9$  nm e  $\sigma_{MET} = 0,26$ , respectivamente.

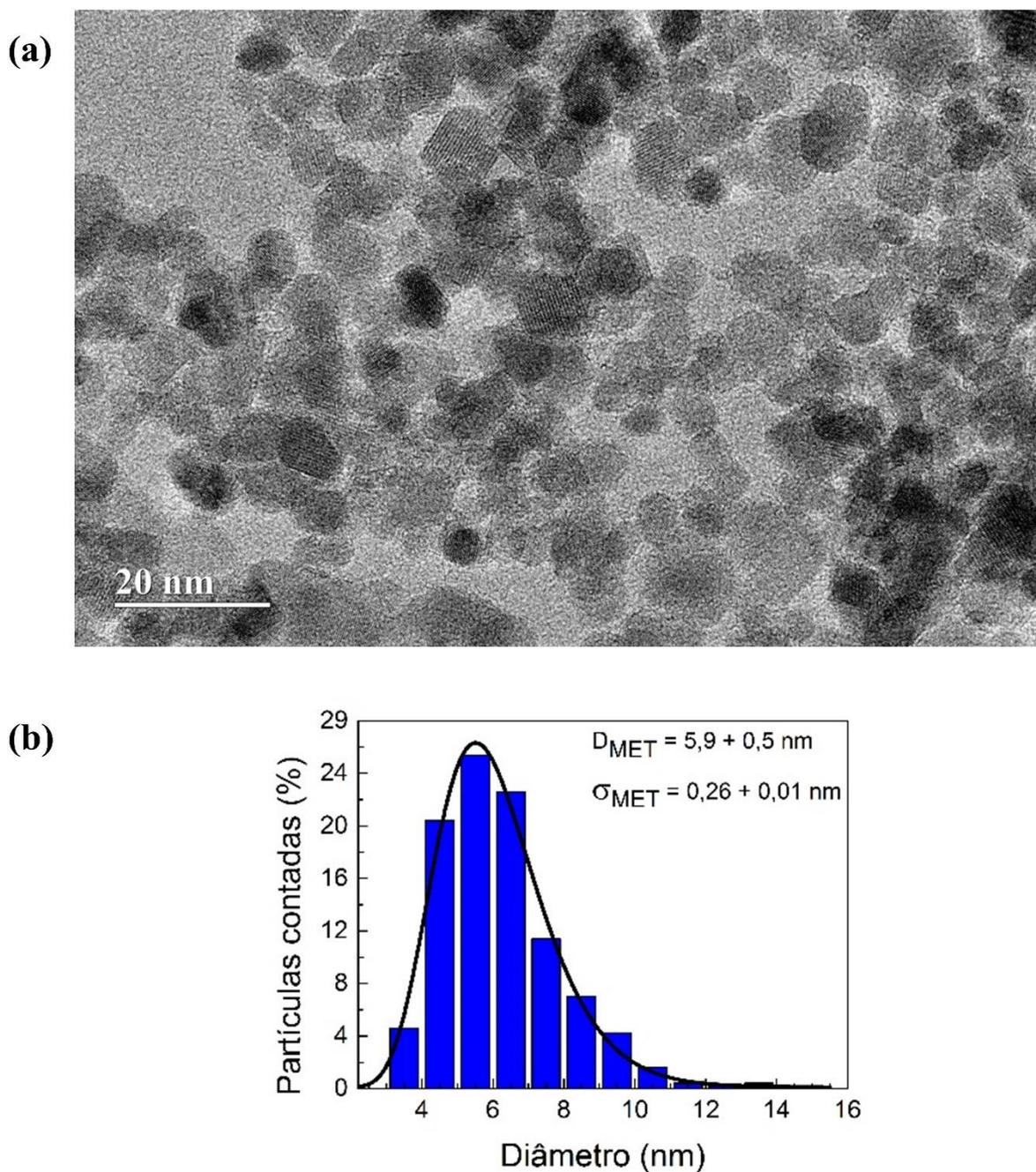
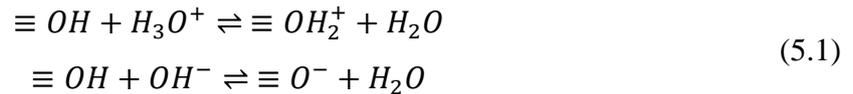


Figura 5. 1- (a) Imagem típica de MET obtida da amostra FMcit@ION (valor da escala é 20 nm), (b) histograma obtido das imagens de MET, cujos dados foram ajustados empregando-se a distribuição log-normal.

As amostras dos fluidos magnéticos produzidos foram analisadas empregando-se as técnicas de EDL e ME, para obter o tamanho hidrodinâmico e o potencial zeta, respectivamente. O tamanho hidrodinâmico médio dos aglomerados presentes nas amostras FMION e FMcit@ION medidos foram iguais a 45 e 88 nm, respectivamente, enquanto os valores de potencial  $\zeta$  foram iguais a 42 e - 49 mV, respectivamente. Esses valores são, em módulo, maiores que o mínimo requerido para que a dispersão das nanopartículas seja estável (30 mV) [146]. Observa-se que o sinal positivo para a amostra FMION é devido à presença de grupos

hidroxila adsorvidos na superfície das nanopartículas que em meio ácido são protonadas proporcionando cargas positivas às nanopartículas, conforme a primeira reação do equilíbrio ácido-base representado pela Equação 5.1 [5,147]. Enquanto que em pH básico as nanopartículas atuam como ácidos pois perdem o próton da hidroxila e se tornam negativamente carregadas, vide segunda reação da Equação 5.1



Em que o símbolo “ $\equiv$ ” representa a superfície da nanopartícula. O sinal negativo para carga superficial da amostra cit@ION-np é devido à presença de grupos carboxilato ( $-COOH$ ) desprotonados presentes na molécula de citrato que recobrem a nanopartícula [147,148].

A Figura 5.2 mostra os espectros UV-vis obtidos dos fluidos magnéticos FMION e FMcit@ION, nos quais se observa um ombro em 480 nm, característica dos óxidos de ferro, relativo à transição eletrônica do  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  [41,149]. Essas curvas serão usadas como referência para a análise das curvas de absorvância no UV-vis dos nanofilmes depositados.

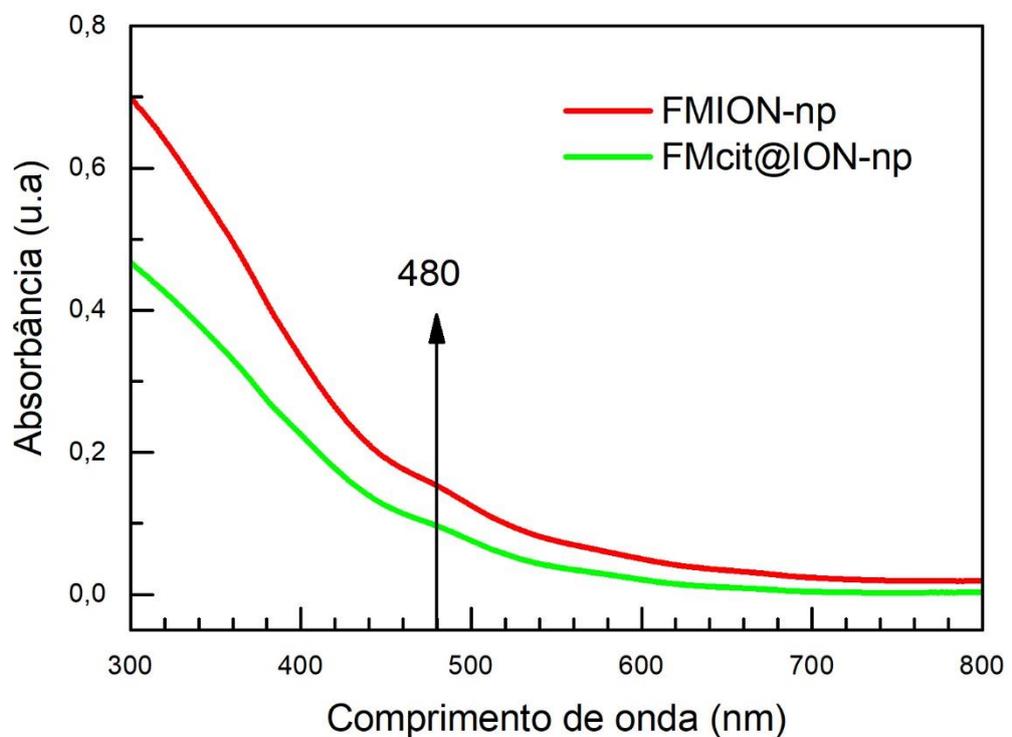


Figura 5. 2 - Espectros UV-vis para as amostras FMION e FMcit@ION, conforme indicação.

Na Figura 5.3 são apresentados os espectros de FTIR das amostras sION-np e scit@ION-np, dispersas em KBr. Observa-se nos dois espectros estruturas em torno de 566 e 350  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídos às ligações  $Fe - O$  dos sítios tetraédricos e octaédricos [150,151], enquanto as bandas em 3430 e 1620  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a traços de água presentes nas amostras e/ou nas pastilhas de KBr [152]. A presença da cobertura na amostra scit@ION-np é evidenciada por meio da banda em 1368  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de estiramento simétrico da ligação  $-COOC-$  relativa à cobertura de citrato [153]. O resumo das bandas observadas nos espectros da Figura 5.3 e suas respectivas atribuições são listados na Tabela 5.1.

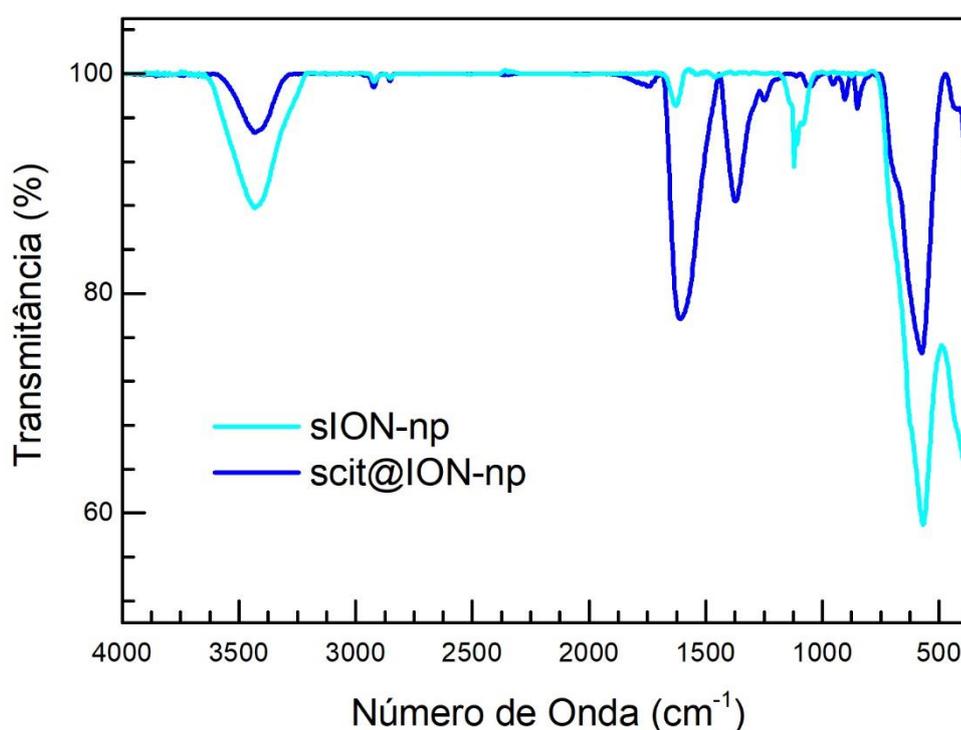


Figura 5. 3 - Espectros no infravermelho obtidos para as amostras sION-np e scit@ION-np, conforme indicação.

Os espectros Raman obtidos das amostras sION-np e scit@ION-np são apresentados nas Figuras 5.4, (a) e (b), respectivamente. Os espectros foram adquiridos na região entre 150 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , na qual estão previstos os modos vibracionais dos óxidos de ferro [154,155].

Os espectros Raman foram ajustados usando curvas Lorentzianas, e para cada banda ajustada foi atribuído um modo vibracional correspondente. Para a amostra sION-np, Figura 5.4 (a), observa-se os modos vibracionais em 172, 331, 357, 494, 541, 664 e 715  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem aos modos vibracionais das fases magnetita e maguemita [156,157]. Em comparação, a amostra cit@ION-np, Figura 5.4 (b), possui os modos vibracionais em 176, 328, 353, 494, 540, 665 e 715  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos das fases magnetita e maguemita. O

aparecimento da fase oxidada maguemita, pode ser provocada pelo aquecimento local devido à incidência do laser [20,144,155,158]. As posições e atribuições das bandas do espectro Raman ajustadas estão resumidas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 1 - Modos vibracionais observados nos espectros no infravermelho para as amostras sION-np e scit@ION-np (Figura 5.3), e as atribuições das bandas.

<b>Amostra</b>	<b>Posição (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
sION-np	3429	<i>Fe – O</i>
sION-np	573	<i>Fe – O</i>
sION-np	< 390*	<i>Fe – O</i>
scit@ION-np	3433	<i>O – H</i>
scit@ION-np	1613	<i>O – H</i>
scit@ION-np	1368	<i>–COOC –</i>
scit@ION-np	573	<i>Fe – O</i>
scit@ION-np	365	<i>Fe – O</i>

Tabela 5. 2 - Identificação dos modos vibracionais presentes nos espectros Raman da Figura 5.4, para as amostras sION-np e scit@ION-np, com as respectivas atribuições relativas aos modos e dos óxido de ferro.

<b>Bandas da sION-np (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Bandas da scit@ION-np (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Modo / Fase</b>
172	176	<i>T<sub>2g</sub> /Magnetita</i>
331	328	<i>E<sub>g</sub> / Magnetita</i>
357	353	<i>T<sub>2g</sub> /Maguemita</i>
494	494	<i>E<sub>g</sub> /Maguemita</i>
541	540	<i>T<sub>2g</sub> /Magnetita</i>
664	665	<i>A<sub>1g</sub> /Magnetita</i>
715	715	<i>A<sub>1g</sub> /Maguemita</i>

As curvas de magnetização (*M*) em função do campo magnético aplicado (*H*) foram obtidas nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, para a faixa de variação do campo magnético de  $-5 < H < 5$  kOe, e são mostradas na Figura 5.5 para a amostra scit@ION-np. A massa da nanopartícula magnética foi obtida subtraindo-se a massa relativa à cobertura, que foi obtida por meio de medida de termogravimetria. [20]

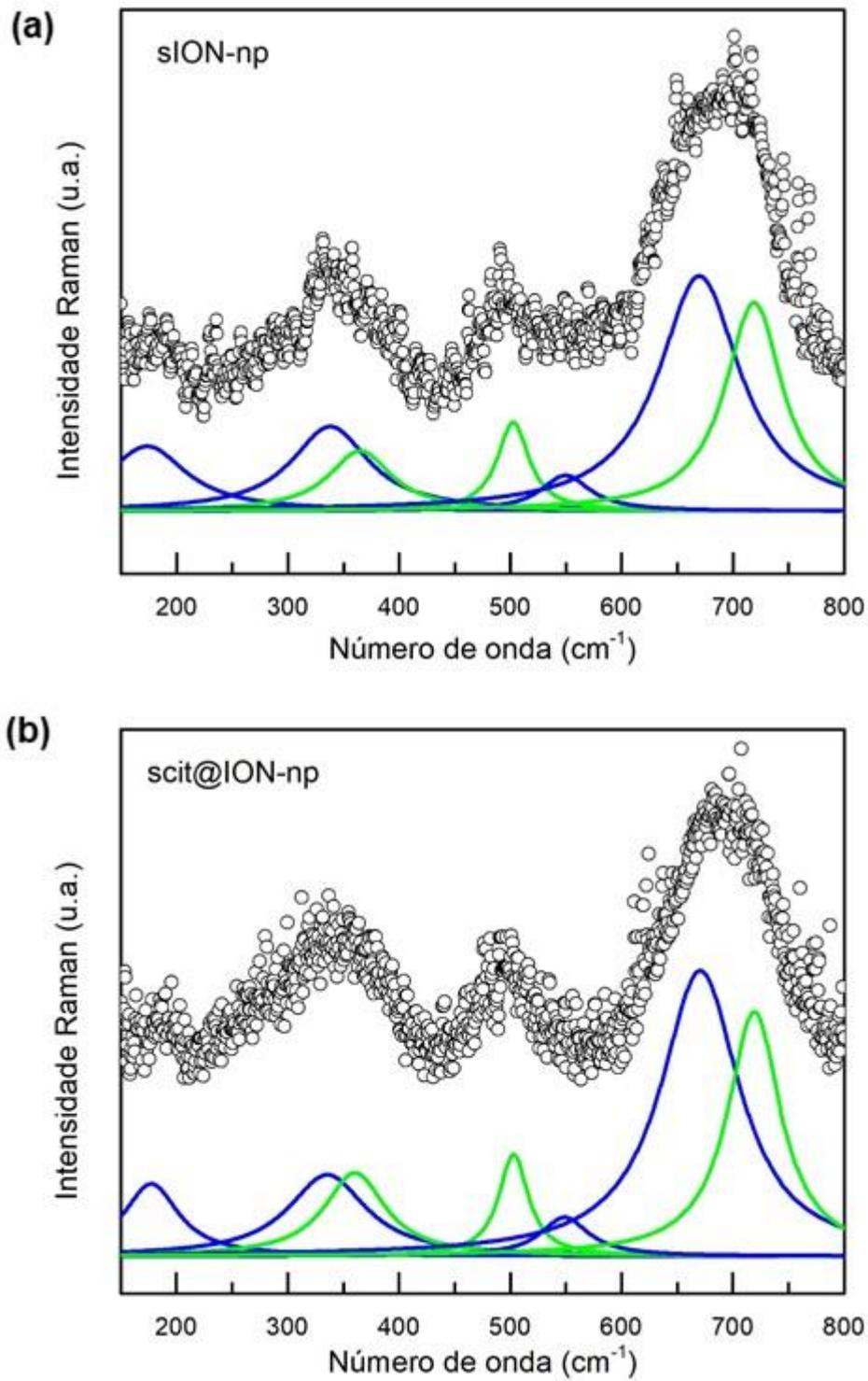


Figura 5. 4 - Espectros Raman obtidos para as amostras sION-np (a) e scit@ION-np (b). As linhas representam as curvas ajustadas em que azul e verde representam os modos das fases magnetita e maguemita, respectivamente.

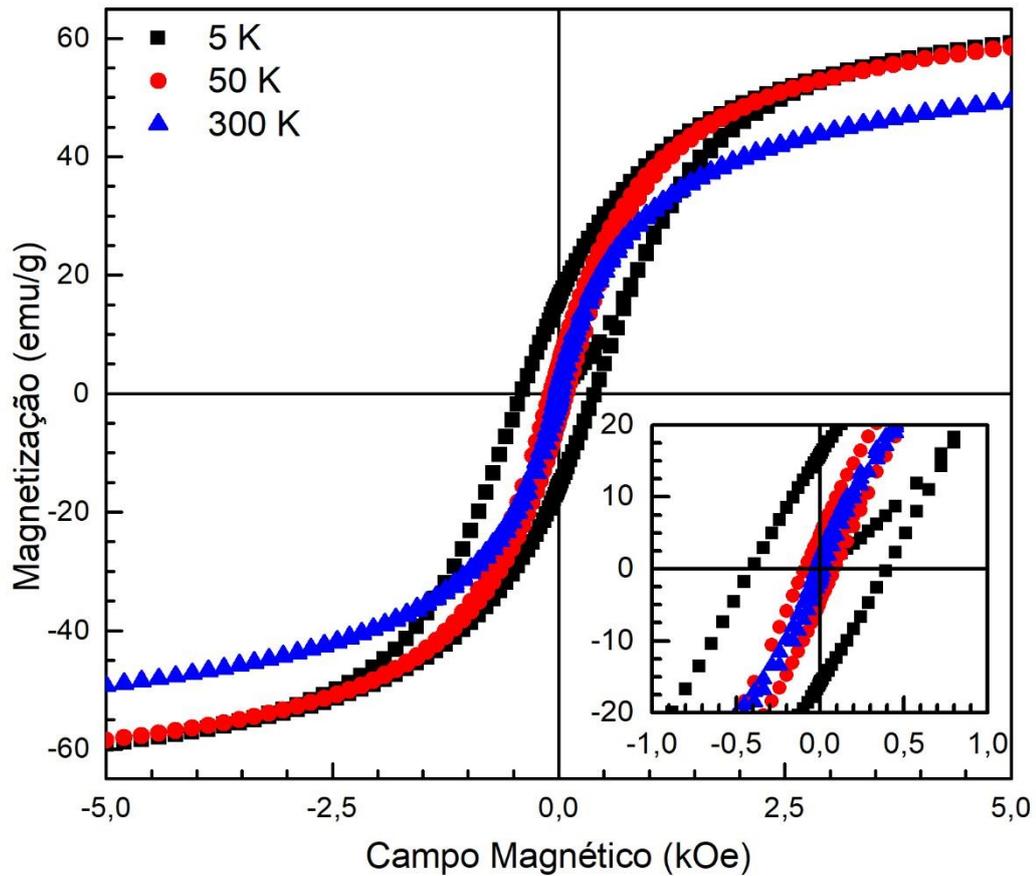


Figura 5. 5 - Curvas  $M$  vs  $H$  obtidas da amostra scit@ION-np para as temperaturas de 5 K, 50 K e 300 K, conforme indicação. As curvas mostrados no inset se referem à ampliação em torno da origem (-1 a 1 kOe).

Observa-se na Figura 5.5 e na ampliação da mesma na região próxima a  $H=0$  (de -1 a 1 kOe) inserida na mesma figura, que a curva  $M \times H$  à temperatura de 300 K indica um comportamento superparamagnético da amostra, pois o campo coercivo ( $H_C$ ) e a magnetização remanente ( $M_R$ ) são muito pequenos ( $H_C < 100$  Oe e  $M_R < 10$  emu/g). Os dados de magnetização de saturação ( $M_S$ ), remanência ( $M_R$ ) e coercividade ou campo coercivo ( $H_C$ ) extraídos das curvas em diferentes temperaturas foram listados na Tabela 5.3. Quando o valor de temperatura diminui para 50 e 5 K, a magnetização da amostra aumenta e surge a histerese simétrica (aumento do campo coercivo,  $H_C$ , e da magnetização remanete,  $M_R$ ), mostrando uma transição do regime de superparamagnetismo para o de ferromagnetismo. A magnetização de saturação foi obtida de acordo com a equação [159]:

$$M(H) = M_S \left( 1 - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_{hf} H \quad (5.2)$$

Em que  $b$  é uma constante associada à anisotropia magnetocristalina,  $H$  é o campo magnético aplicado e  $\chi_{hf}$  é a susceptibilidade magnética para campos altos. Os valores de  $M_S$  obtidos para a amostra scit@ION-np medida nas temperaturas de 5, 50 e 300 K foram de 53, 51 e 44 emu/g, respectivamente, como mostra a Tabela 5.3. Esses valores são inferiores à magnetização de saturação da magnetita bulk, de 92 emu/g [72]. Essa diminuição no valor de  $M_S$  para nanopartículas magnéticas em relação ao material *bulk* pode ser atribuído a efeitos de spin canting, ou seja, os spins não se alinham paralelamente mas apontam em direções com pequenos ângulos de diferença [160].

As curvas de magnetização em função da temperatura da amostra scit@ION-np são mostradas na Figura 5.6. A curva ZFC (*zero field cooled*) (círculos abertos) foi obtida por meio do resfriamento da amostra na ausência de campo magnético, até a temperatura de 5 K, em seguida, foi aplicado um campo de 100 Oe e a amostra foi aquecida, sendo que, para cada temperatura foi tomado o valor da magnetização. Enquanto, a curva FC (*field-cooled*) (círculos fechados) foi obtida por meio do resfriamento da amostra na presença de campo magnético de 100 Oe, e posteriormente aquecida.

Tabela 5. 3 - Magnetização de saturação, magnetização de remanência e campo coercivo, obtidos a partir das curvas  $M \times H$  à temperaturas de 5, 50 e 300 K, para a amostra scit@ION-np.

Temperatura (K)	$M_S$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)
5	53	16	395
50	51	5	89
300	44	1	26

Pode-se estimar a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) pelo valor máximo da derivada da curva ZFC-FC em função da temperatura,  $d[ZFC - FC]/dT$  [44]. Essa temperatura se refere à inversão da magnetização de um conjunto de partículas de monodomínio (monodispersas) do estado bloqueado (com ciclo de histerese) para o estado desbloqueado (sem ciclo de histerese), esse último revela o comportamento superparamagnético. Com exceção de um fator de escala, que depende do tempo da medida,  $T_B$  representa o ponto em que a energia térmica é comparável à energia da barreira efetiva. O valor de  $T_B$  obtido para a amostra scit@ION-np foi de 70 K. Este valor é consistente com o obtido para nanopartículas de magnetita, 76 K [161].

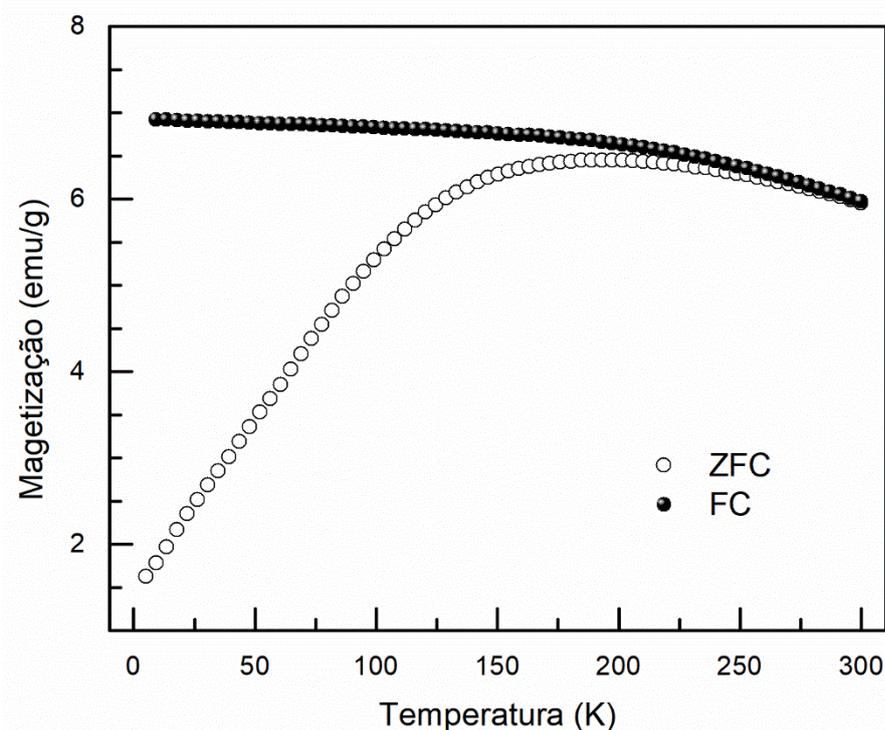


Figura 5. 6 - Curvas ZFC-FC para amostra scit@ION-np.

## 5.2 Caracterização dos nanofilmes produzidos

A partir de diluições das dispersões coloidais (FMION e FMcit@ION) sintetizados e das soluções poliméricas de PSS, PANI e PDAC, foram depositados quatro tipos de nanofilmes por meio da técnica LbL. Inicialmente foi depositada a série  $(\text{ION-np/PSS})_n$ , com  $n = 3$  e 10 bicamadas, com o objetivo de estudar o efeito do polímero na oxidação da magnetita [38,49]. Como controle, foram preparados nanofilmes sem polímero,  $(\text{ION-np/cit@ION-np})_n$ , com  $n = 3, 5, 10, 20$  e 30 bicamadas. O estudo do efeito de diferentes polímeros, condutor (PANI) e isolante (PDAC), nas propriedades de filmes automontados formados por nanopartículas negativamente carregadas (cit@ION-np), foi realizado usando-se os conjuntos de nanofilmes  $(\text{PANI/cit@ION-np})_n$  e  $(\text{PDAC/cit@ION-np})_n$ , com  $n = 3, 5, 10, 20$  e 30 bicamadas.

### 5.2.1 Monitoramento do crescimento dos filmes automontados

O crescimento dos filmes foi monitorado por meio da obtenção de espectros UV-vis [30,162]. Os filmes automontados foram depositados em triplicata em substratos de vidro óptico

BK7, e a cada bicamada depositada (a cada sequência polímero/nanopartícula) o espectro UV-vis foi registrado. As curvas de absorvâncias médias para cada bicamada referentes aos filmes automontados (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/ cit@ION-np)<sub>10</sub>, são apresentados nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente. Os gráficos inseridos mostram o valor de absorvância para cada bicamada em um determinado valor de comprimento de onda. As absorvâncias nos comprimentos de 360 e 480 (440) nm ocorrem devido às transições eletrônicas do  $Fe^{3+} \rightarrow O^{2+}$  e do  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , respectivamente, e são usadas como referência para acompanhar o crescimento dos filmes automontados [38,144,163]. As linhas dos gráficos inseridos em cada uma das figuras são ajustes lineares.

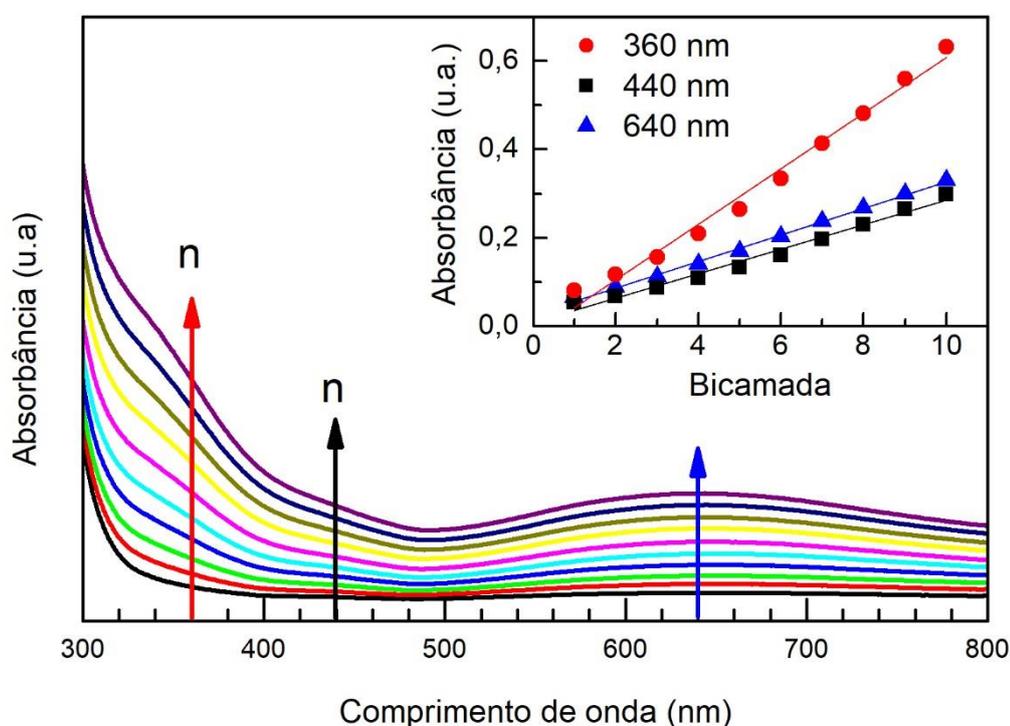


Figura 5.7 - Espectros UV-vis obtidos da amostra (PANI/ cit@ION-np)<sub>10</sub>, . O gráfico inserido se refere aos valores das absorvâncias das bandas em 360 e 440 nm e 640 nm a cada bicamada depositada.

O monitoramento da deposição do filme (PANI/ cit@ION-np)<sub>10</sub>, mostrado na Figura 5.7, revela três bandas de absorvância, em 360 e 440 nm características da nanopartícula [41], e em 640 nm relativa ao polímero polianilina [164], atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos radicais catiônicos responsáveis pela condutividade elétrica. Observa-se na figura inserida que um incremento regular de material adsorvido a cada bicamada depositada, resultado em acordo com dados da literatura para filmes LbL, devido ao processo autorregulado de montagem desses filmes [24,41,144].

As curvas de absorvância obtidas a cada bicamada depositada do filme (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub>, são apresentadas na Figura 5.8. As bandas de absorvância referentes à nanopartícula em 360 e 480 nm, foram tomadas como referência para acompanhar o crescimento do filme. Pode-se observar no gráfico inserido na Figura 5.8 que o crescimento do filme é uniforme, com aproximadamente o mesmo acréscimo de material depositado a cada bicamada. Em comparação com o nanofilme depositado com o polímero PANI, o polímero PDAC promove uma maior adsorção de nanopartículas, devido ao fato de ser um eletrólito forte que não depende do pH. [87]

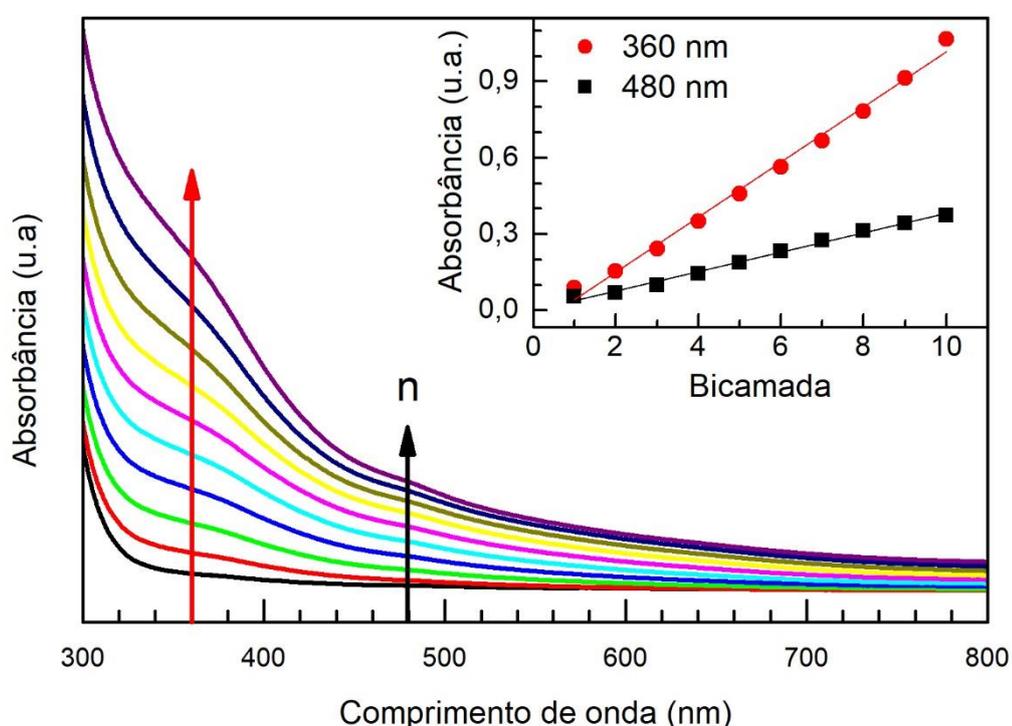


Figura 5. 8 - Espectros UV-vis obtidos da amostra (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub>. O gráfico inserido se refere aos valores das absorvâncias das bandas em 360 e 480 a cada bicamada.

Os espectros UV-vis obtidos para amostra (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> são mostrados na Figura 5.9, da qual foi monitorada a banda de absorvância em e 480 nm, referente à absorvância do Ferro. Observa-se na figura inserida que o incremento de material adsorvido da primeira bicamada até a terceira bicamada é maior que o incremento verificado entre a quarta e a décima bicamada, de acordo com as inclinações propostas pelo ajuste linear, indicando dois regimes de crescimento. [165] Pode-se observar também que os valores de absorvância obtidas para a amostra (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub>, apresentam menores valores e menor taxa de adsorção, quando comparados com as amostras depositadas empregando-se os polímeros. Isso pode ocorrer devido a um menor número de sítios de ancoragem das partículas, quando comparadas

com os polímeros. A diferença na intensidade das adsorções entre os dois intervalos, da primeira à terceira e da quarta à décima bicamada, pode ocorrer devido à diferença nas rugosidades do filme quando há uma menor ou maior concentração de nanopartículas depositas.

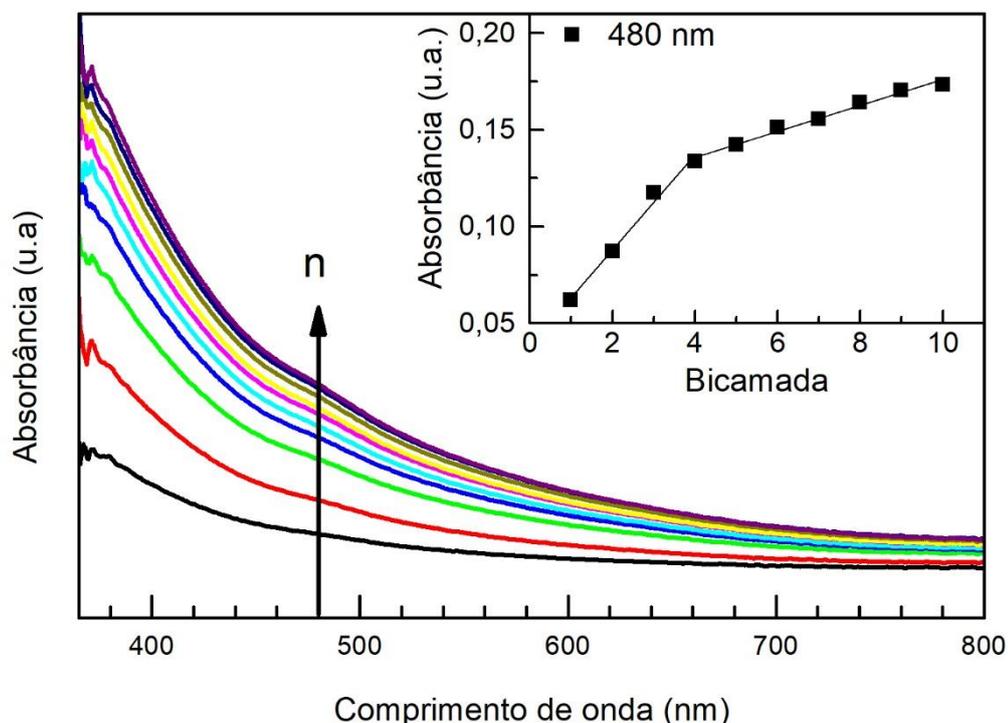


Figura 5. 9 - Espectros Uv-vis para as amostra (ION-np/ cit@ION-np)<sub>10</sub>. O inset revela os valores das absorbâncias para as bandas em 440 e 480 nm a cada bicamada.

## 5.2.2 Caraterização por espectroscopia Raman

Foram obtidos espectros Raman dos filmes automontados (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/PSS)<sub>10</sub> depositados em substrato BK7 cobertos por ouro. Esses espectros foram realizados sob a iluminação de um laser com comprimento de onda de 532 nm, com intensidade de 0,6 mW, para minimizar os efeitos de degradação da amostra [142,166]. A região analisada foi de 200 a 800 cm<sup>-1</sup> onde estão presentes as vibrações associadas ao óxido de ferro [154,155]. As Figuras 5.10 (a), (b), (c) e (d) apresentam os espectros Raman das amostra (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/PSS)<sub>10</sub>, respectivamente. Os espectros foram ajustados por meio de curvas Lorentzianas, cujas bandas foram atribuídas aos modos normais de vibração dos óxidos de ferro,<sup>1</sup> apresentados na Tabela 5.4.

Observa-se na Figura 5.10 (a), o espectro Raman da amostra (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, cujas estruturas dominantes em 421, 522, 603, 654 e 786 cm<sup>-1</sup>, que se referem aos modos característicos do polímero PANI, em detrimento do sinal do óxido de ferro de menor intensidade. [167]

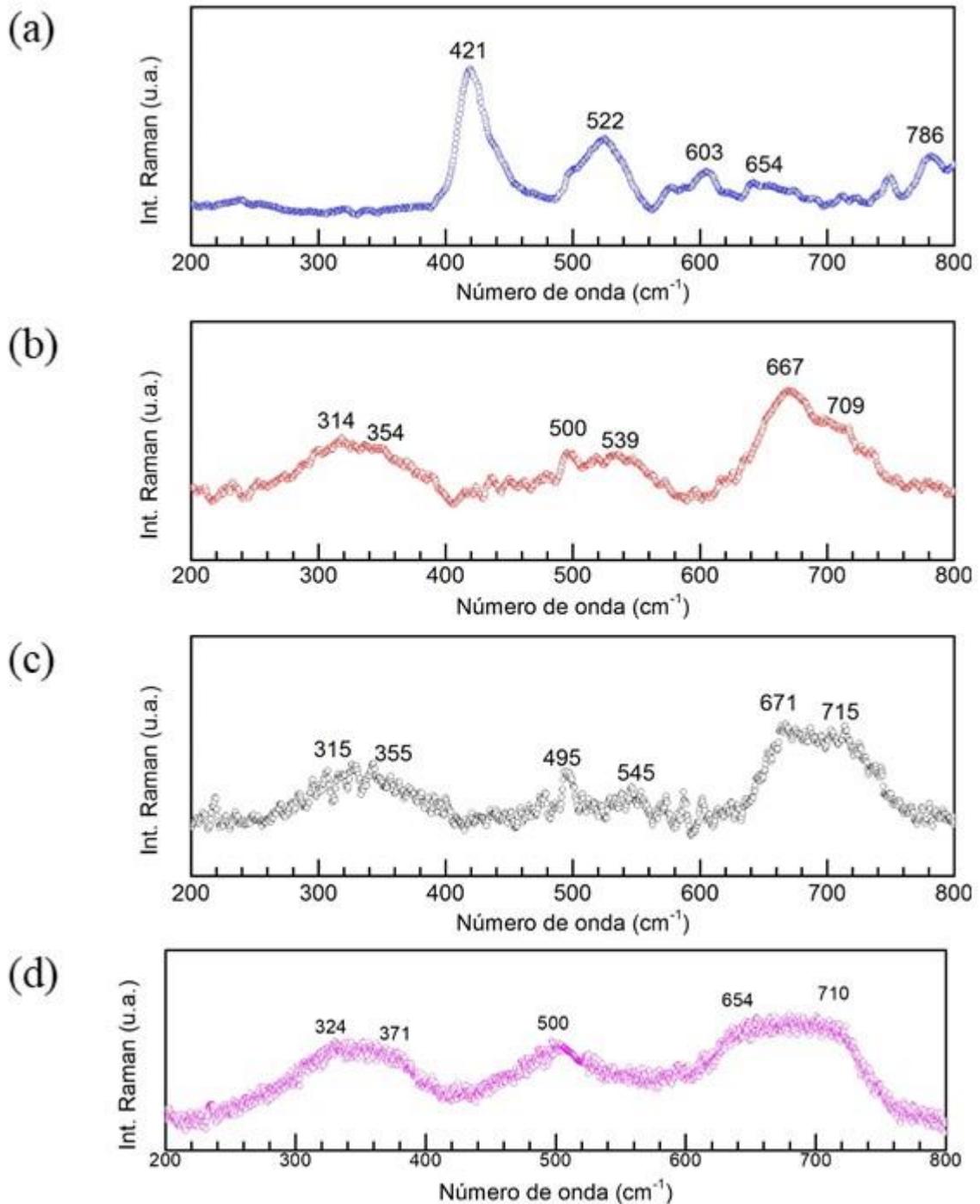


Figura 5. 10 - Espectros Raman obtidos para os filmes (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, em (a), (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub> em (b), (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> em (c), e (ION-np/PSS)<sub>10</sub> em (d).

Na Figura 5.10 (b) os modos vibracionais da amostra (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub> observados são característicos dos óxidos de ferro, em 314, 539 e 667 cm<sup>-1</sup> atribuídos à fase magnetita, enquanto que os modos em 354, 500 e 709 cm<sup>-1</sup> são característicos da fase maguemita. Observa-se que esse espectro é similar ao do nanofilme sem polímero, Figura 5.10 (b), porém o modo  $A_{1g}$  da fase magnetita (667 cm<sup>-1</sup>) é mais intenso do que o modo relativo à oxidação para maguemita (709 cm<sup>-1</sup>), indicando que a nanopartícula coberta com citrato na presença do polímero, está mais protegida da oxidação induzida pela incidência do laser. O polímero PDAC não possui sinal Raman nessa região.

Na Figura 5.10 (c), é apresentado o espectro Raman da amostra (ION-np/ cit@ION-np)<sub>10</sub> e observa-se modos vibracionais referentes a duas fases de óxido de ferro, sendo os modos em 315, 545 e 671 cm<sup>-1</sup> atribuídos à fase magnetita, enquanto que os modos em 355, 495 e 715 cm<sup>-1</sup> atribuídos à fase maguemita, fase oxidada da magnetita [142,166].

A Figura 5.10 (d) contém o espectro Raman da amostra (ION-np/PSS)<sub>10</sub> em que são observados modos vibracionais referentes à fase magnetita, em 324, 561 e 654 cm<sup>-1</sup>, e à fase oxidada maguemita, em 371, 500 e 710 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 5. 4 - Modos vibracionais presentes nos espectros Raman da Figura 5.8 (a) para o filme (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub>, (b) para o filme (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (d) para o filme (ION-np/PSS)<sub>10</sub>, e também as atribuições do modo e da fase de óxido de ferro.

Posição da banda (cm <sup>-1</sup> )			Modo / Fase
(ION-np/ cit@ION-np) <sub>10</sub>	(PDAC/ cit@ION-np) <sub>10</sub>	(ION-np/ PSS) <sub>10</sub>	
315	314	324	$E_g$ / Magnetita
355	354	371	$T_{2g}$ /Maguemita
495	500	500	$E_g$ /Maguemita
545	539	561	$T_{2g}$ /Magnetita
671	667	554	$A_{1g}$ /Magnetita
715	709	710	$A_{1g}$ /Maguemita

A espectroscopia Raman também foi empregada para estudar o efeito da matriz polimérica na oxidação das nanopartículas de magnetita. Como referência, o espectro do sólido nanoparticulado também é mostrado. Na Figura 5.11, são apresentados os espectros Raman na faixa de 1400 e 1600 cm<sup>-1</sup>, com o objetivo de investigar a presença de água nos filmes automontados. Observa-se nesta figura os espectros Raman para os nanofilmes (ION-

np/PSS)<sub>10</sub>, (ION-np/PSS)<sub>3</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> e da nanopartícula sION-np, os quais foram adquiridos com o mesmo tempo de aquisição e intensidade de laser 1,6 mW.

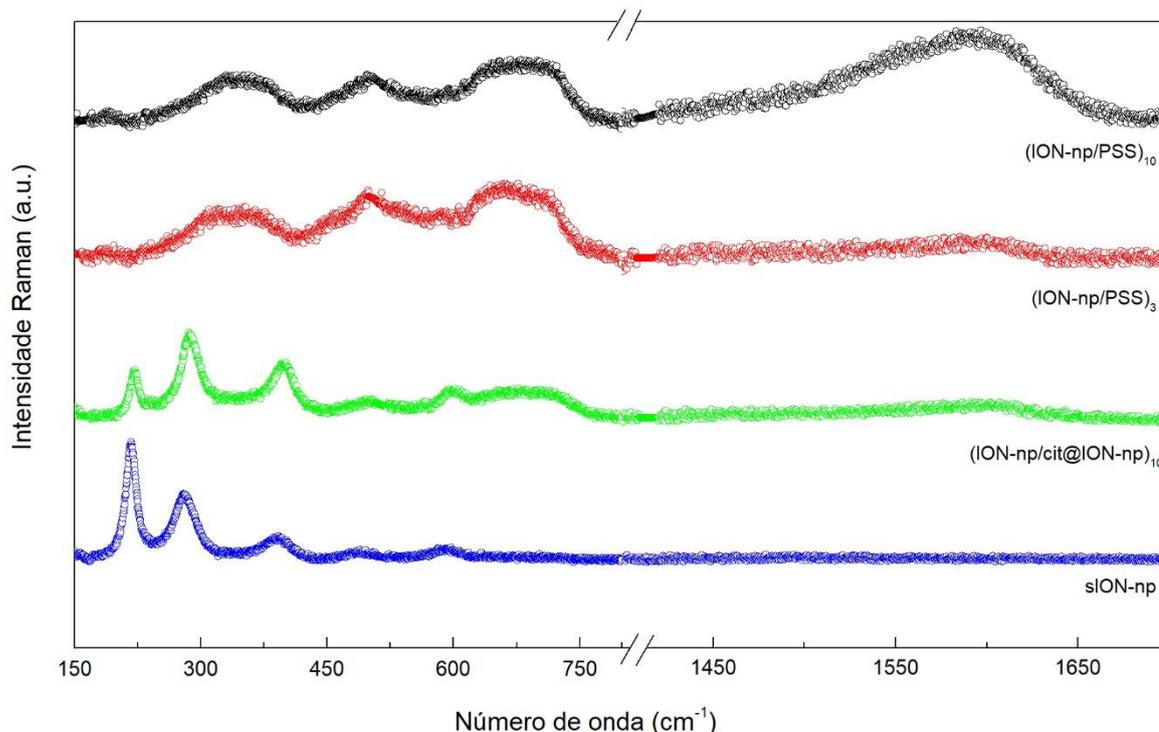


Figura 5. 11 - Espectros Raman para as amostras na forma de filmes (ION-np/PSS)<sub>3</sub>, (ION-np/PSS)<sub>10</sub>, (ION-np/PSS)<sub>3</sub> e a amostra sION-np, conforme indicado na figura. O painel direito referente à região 150-800  $\text{cm}^{-1}$  e o direito à região 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores das bandas fitadas são mostrados nos espectros.

Os espectros da Figura 5.11 apresentam duas regiões distintas, a primeira entre 200-800  $\text{cm}^{-1}$ , e a segunda entre 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se nos espectros mostrados na Figura 5.11, região de 200 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , que os filmes (ION-np/PSS)<sub>3</sub> e (ION-np/PSS)<sub>10</sub> revelam a presença da fase magnetita oxidada, (bandas centradas em 350, 500 e 700  $\text{cm}^{-1}$ ), enquanto que os espectros das sION-np e o nanofilme (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> apresentam modos Raman característicos da fase hematita, cujas bandas são centradas em 217, 279 e 402  $\text{cm}^{-1}$ . Nos nanocompósitos (ION-np/PSS)<sub>n</sub>, com  $n = 3$  e 10, pode-se atribuir ao polímero PSS, que apresenta alta estabilidade térmica [88], a proteção das nanopartículas da incidência do laser, evitando que elas mudem de fase para hematita devido, conforme ocorreu para o sólido (sION-np) e para o nanofilme formado apenas por partículas ((ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub>).

Na região entre 1400 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 5.11, observa-se que o espectro Raman da amostra (ION-np/PSS)<sub>10</sub> apresenta as bandas de flexão ( $\nu_2$ ) da ligação OH e também de flexão ( $\nu_2''$ ) do hidrogênio não ligado, em 1540 e 1610  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, referentes à molécula de água [168]. Enquanto que nas amostras (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/PSS)<sub>3</sub>, esses

modos possuem baixa intensidade e não estão no espectro da amostra sION-np. Comparando-se a intensidade destes modos da flexão OH, é possível inferir que a quantidade de água é maior em filmes compreendendo PSS com o maior número de bicamadas. Apesar de ambos os tipos de filmes (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub> e (ION-np/PSS)<sub>10</sub> terem sido depositados da mesma maneira, nos filmes com PSS as moléculas de água têm mais locais de ancoragem devido às características macromoleculares e hidrofílicas do PSS. Estes resultados indicam que o PSS protege as nanopartículas de óxido de ferro contra a oxidação e a transformação de fase, e ainda, que o polímero PSS também acumula mais água à medida que o número de bicamadas aumenta. [49]

### 5.2.3 Caracterização por microscopia de força atômica

Os resultados do estudo da morfologia de superfície por meio da técnica AFM serão apresentados para os nanofilmes (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, para n = 1 e 10, nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

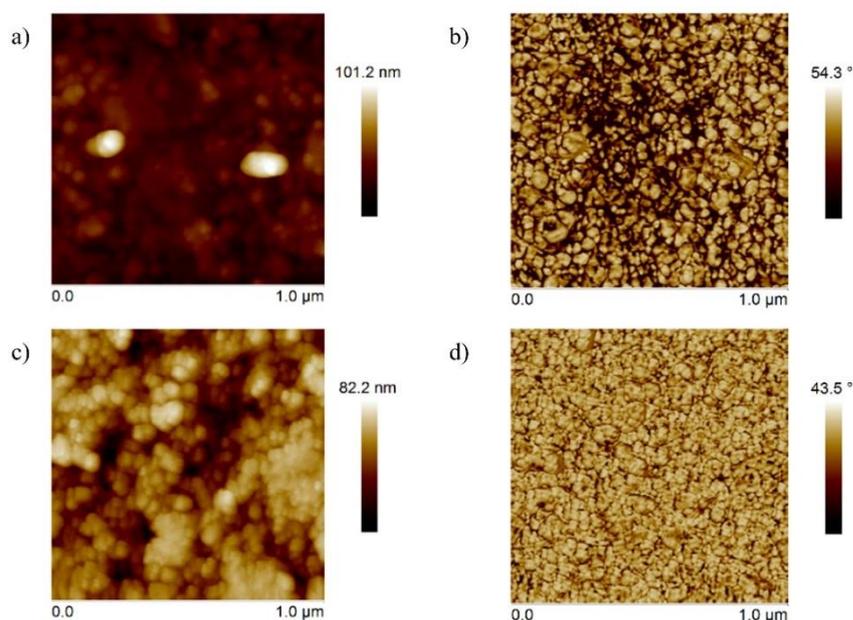


Figura 5. 12 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (PANI/cit@ION-np)<sub>1</sub>, topografia em a) e fase em b), e (PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub>, topografia em c) e fase em d).

As imagens da topografia, em (a) e (c) das Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, mostram que a morfologia dos nanofilmes é formada por NPs esféricas distribuídas sobre todo o substrato tanto nas amostras com número de bicamadas n = 1 e n = 10, mesmo nos nanocompósitos com PANI e PDAC, nos quais a camada superficial é composta por polímero. A amplitude na escala de

cores aumenta com o número de bicamadas, e a amostra mais espessa é (ION-np/cit@ION-np)<sub>10</sub>, 188 nm, além de possuir maior diferença entre as espessuras da primeira e da décima bicamadas.

Nas imagens em (b) e (d), das Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, são apresentadas as imagens de fase para os filmes com número de bicamadas  $n = 1$  e  $n = 10$ . As imagens de fase apresentam nítido contorno das nanopartículas, revelando a uniformidade do material. Os valores máximos do ângulo de fase da primeira e da décima bicamada são muito similares para os três conjuntos de filmes, indicando que não há grande variação nas propriedades mecânicas dessas amostras com aumento da espessura. Esses ângulos de fase são maiores para as amostras em que a camada superficial é composta por polímero, material mais macio.

No processo de adsorção as partículas são envoltas pelo polímero que preenche os espaços entre elas e, conforme aumenta a espessura dos nanofilmes, alguns aglomerados crescem mais que outros, contribuindo para o aumento da rugosidade superficial do nanocompósito, ver Tabela 5.5. Sendo esta uma característica típica da nucleação que ocorre no processo de adsorção de materiais semelhantes [30,33,41,169].

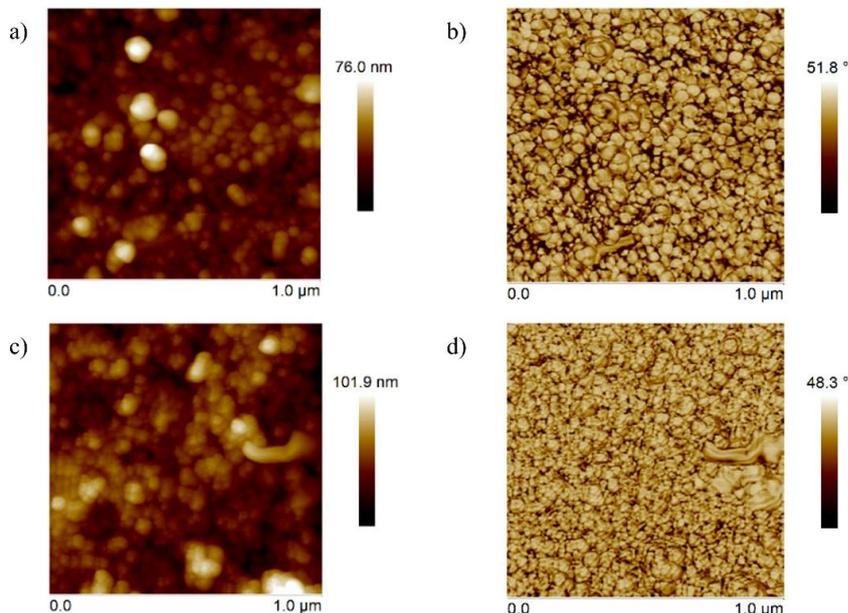


Figura 5. 13 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (PDAC/cit@ION-np)<sub>1</sub>, topografia em a) e fase em b), e (PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub>, topografia em c) e fase em d).

As imagens mostradas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 foram utilizadas para obtenção da espessura dos filmes por meio do software do equipamento, obtendo-se o perfil da superfície na região da amostra onde o nanofilme foi removido, formando um degrau [170]. A rugosidade das amostras, rms (*root-meansquare-roughness*) ou rugosidade quadrática média, foi calculada

utilizando o programa fornecido pelo instrumento. Os dados de espessura e rugosidade são apresentados na Tabela 5.5. Nota-se que os valores para as rugosidades obtidos para as amostras com mesmo número de bicamadas são muito próximos, (10,8; 9,4 e 8,1 para 1 bicamada, 12,6; 14,3 e 11,0 para 10 bicamadas das amostras com polímeros PANI, PDAC, e apenas com NPs, respectivamente) mostrando a uniformidade superficial dos filmes analisados, enquanto aumenta levemente com o número de bicamadas. As amostras contendo o polímero PDAC são mais espessas que as que contêm o polímero PANI, conforme resultado obtido pelas curvas de absorvância do UV-vis, Figuras 5.7 e 5.8.

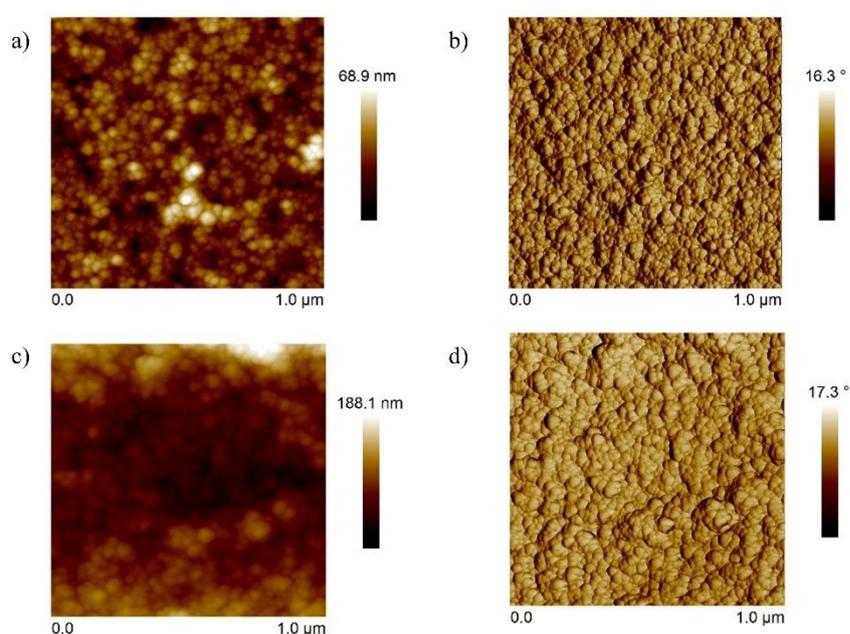


Figura 5. 14 - Imagens de microscopia de força atômica para as amostras: (ION-np/ cit@ION-np)1, topografia em a) e fase em b), e (ION-np/ cit@ION-np)10, topografia em c) e fase em d).

Tabela 5. 5 - Dados de espessura e rugosidade obtidos por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica para as amostras (PANI/ cit@ION-np)<sub>n</sub> e (PDAC/ cit@ION-np)<sub>n</sub>, para n = 1 e 10.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Rugosidade (nm)</b>
<b>(PANI/ cit@ION-np)<sub>1</sub></b>	16,7	10,8
<b>(PANI/ cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	80,7	12,6
<b>(PDAC/ cit@ION-np)<sub>1</sub></b>	16,9	9,4
<b>(PDAC/ cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	104,2	14,3
<b>(ION-np/ cit@ION-np)<sub>1</sub></b>	-	8,1
<b>(ION-np/ cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	-	11,0

### 5.3 Aplicações

Materiais nanoestruturados compostos por filmes LbL de IONP e PANI foram desenvolvidos e testados como eletrodos para supercapacitores. O comportamento eletroquímico dos filmes (PANI/cit@IONP)<sub>20</sub> como eletrodo de trabalho foi investigado por voltametria cíclica e cronopotenciometria em uma célula de configuração de três eletrodos (eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra eletrodo: Pt) em uma solução eletrolítica de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A Figura 5.15 mostra os voltamogramas cíclicos dos filmes dos nanocompósito preparado (PANI/cit@IONP)<sub>20</sub> registrados em de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de pH = 6. Este meio eletrólito foi escolhido uma vez que pHs mais ácidos podem degradar a PANI após sucessivos ciclos de carga-descarga. Também evita a eventual dissolução da IONP@cit.

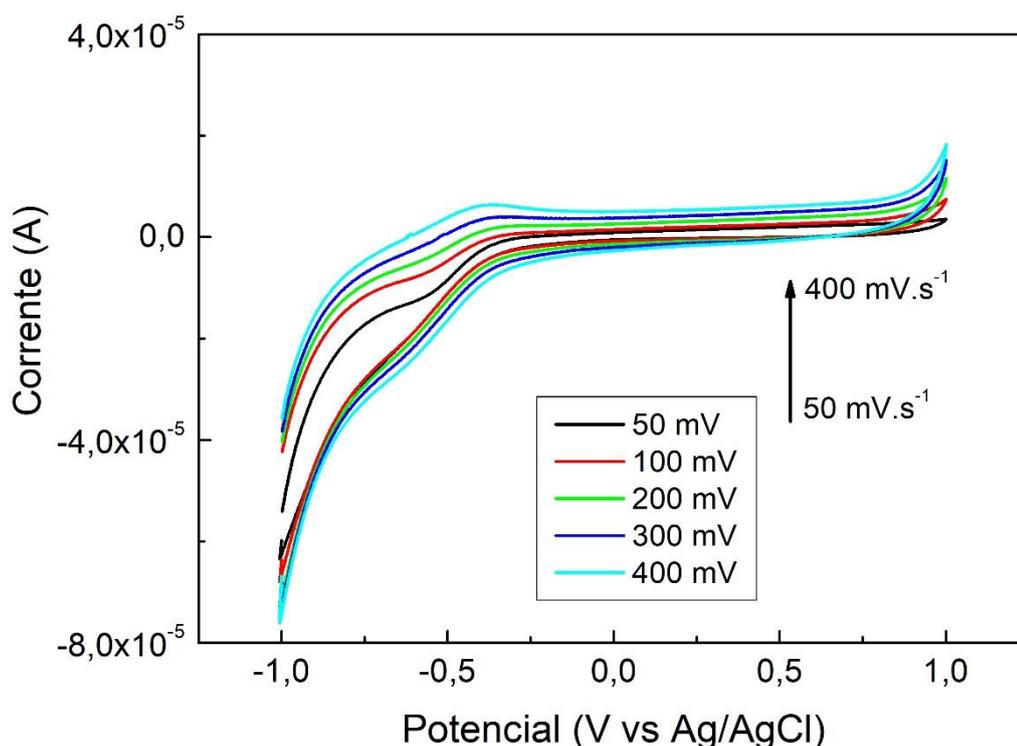


Figura 5. 15 – Voltamogramas cíclicos da amostra (PANI/cit@IONP)<sub>20</sub> depositado em eletrodo de ITO para diferentes taxas de scan, de 50 a 400 mV.s<sup>-1</sup>, como indicado. Eletrólito: de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Área ativa do eletrodo: 0.36 cm<sup>2</sup>.

No intervalo entre + 1,0 e 0 V, nenhuma reação eletroquímica é detectada apesar do aumento discreto dos voltamogramas à medida que a taxa de varredura do potencial é aumentada. Nessa faixa, a PANI mostra duas reações redox reversíveis sob o meio ácido de pH eletrólito [171]. Portanto, nenhuma dessas reações deve ser esperada nesta condição de trabalho.

Na faixa de potencial abaixo de 0 a - 1,0 V, o voltamograma é ampliado e mostra um par de picos sutis que são atribuídos à interconversão entre fases maguemita e magnetita, ou então  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os respectivos potenciais catódico/anódico são - 0,625 V / -390 V, que são negativamente deslocados em comparação com o comportamento investigado enquanto em tampão acetato, pH = 4,6 [38]. O voltamograma ampliado nesta faixa sugere o uso potencial dos filmes de nanocompósito (PANI/cit@IONP)<sub>20</sub> como eletrodos para supercapacitores.

A Figura 5.16 exibe as curvas de carga-descarga galvanostáticas adquiridas em diferentes correntes de carga (Fig. 5.16 (a)) e a variação da capacitância específica com sucessivos ciclos de carga-descarga (Fig. 5.16 (b)).

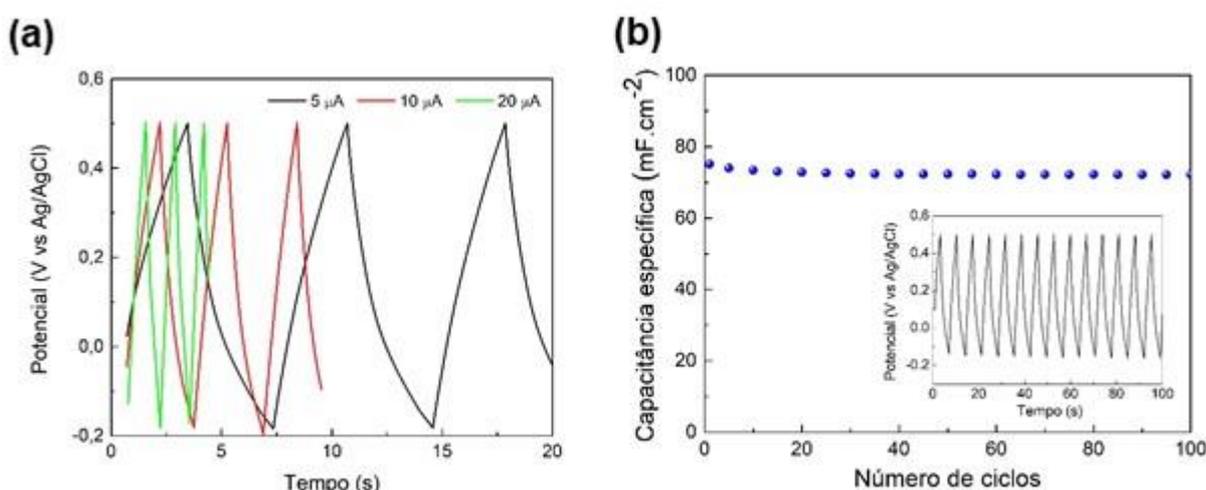


Figura 5. 16 – Performace eletroquímica do filme (PANI/cit@IONP)<sub>20</sub> depositado em eletrodo de ITO. (a) Curvas galvanostáticas de carga-descarga adquiridas para correntes de 5, 10 e 20  $\mu\text{A}$ . (b) Capacitância específica para cada ciclo de carga-descarga para corrente de 5  $\mu\text{A}$ . O inset mostra os primeiros ciclos de carga-descarga. Eletrólito: de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Área ativa do eletrodo: 0,36 cm<sup>2</sup>.

Como esperado, a Figura 5.16 (a) mostra que o tempo de carregamento é mais rápido para correntes de carga mais altas. A capacitância específica ( $C_{sp}$ ) foi determinada a partir das curvas galvanostáticas com base na seguinte equação:

$$C_{sp} = I \times \Delta t / A \cdot V \quad (5.3)$$

O termo  $I$  é a corrente de carga (em amperes),  $\Delta t$  é o tempo decorrido entre carga e descarga (em segundos),  $A$  é a área ativa (em cm<sup>2</sup>) e  $V$  o potencial (vs Ag/AgCl, em volts). Até 100 ciclos de carga-descarga, a capacitância específica permanece quase constante em  $72,6 \pm 0,5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , como se vê na Figura 5.16 (b). Esse valor poderia ser melhorado com a deposição de mais bicamadas (PANI/cit@IONP). Os primeiros catorze ciclos de carga-descarga são fornecidos no *inset*, o que mostra a resposta reversível do capacitor compreendendo o

nanocompósito. Em resumo, os filmes LbL formados por bicamadas de  $(\text{PANI}/\text{cit}@\text{IONP})_n$  são materiais promissores para o desenvolvimento de supercapacitores de baixo custo.

## 6 Resultados: Caracterização das propriedades magnéticas

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização magnética dos nanocompósitos produzidos. Inicialmente, serão apresentados os dados obtidos das medidas de magnetometria por SQUID, compreendendo as curvas de magnetização versus campo magnético aplicado (curvas M vs H) e de magnetização versus temperatura (curvas *zero-field cooled and field-cooled* ou ZFC-FC). Em seguida, são discutidos os resultados obtidos por meio da técnica de ressonância ferromagnética (FMR).

### 6.1 Caracterização da magnetização em função do campo magnético aplicado

Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, curvas M vs H, foram obtidas sob as temperaturas de 5, 50 e 300 K, variando-se o campo magnético aplicado na faixa de  $-5 < H < 5$  kOe. Nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 são apresentadas as curvas M vs H para as amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, respectivamente, no qual n = 5, 10 e 30, conforme indicado. A escala da magnetização medida foi normalizada pela área das amostras. Os *insets* mostram detalhes das curvas M vs H para campos menores que 1 kOe.

Todas as amostras estudadas apresentam comportamento superparamagnético, ou seja, o campo coercivo ( $H_c$ ) é muito pequeno na temperatura de 300 K, ver Tabela 6.1. Os baixos valores de  $H_c$  indicam que as nanopartículas imersas em ambas as matrizes poliméricas, estão no estado superparamagnético à temperatura ambiente. As curvas obtidas à temperatura de 50 K também não apresentaram coercitividade ou remanência, indicando que acima dessa temperatura as nanopartículas não se encontram no estado bloqueado. Entretanto, para a temperatura de 5 K,  $H_c$  possui valores próximos à 300 Oe para as amostras estudadas, indicando presença de estados magneticamente bloqueados comparáveis ao carácter superparamagnético

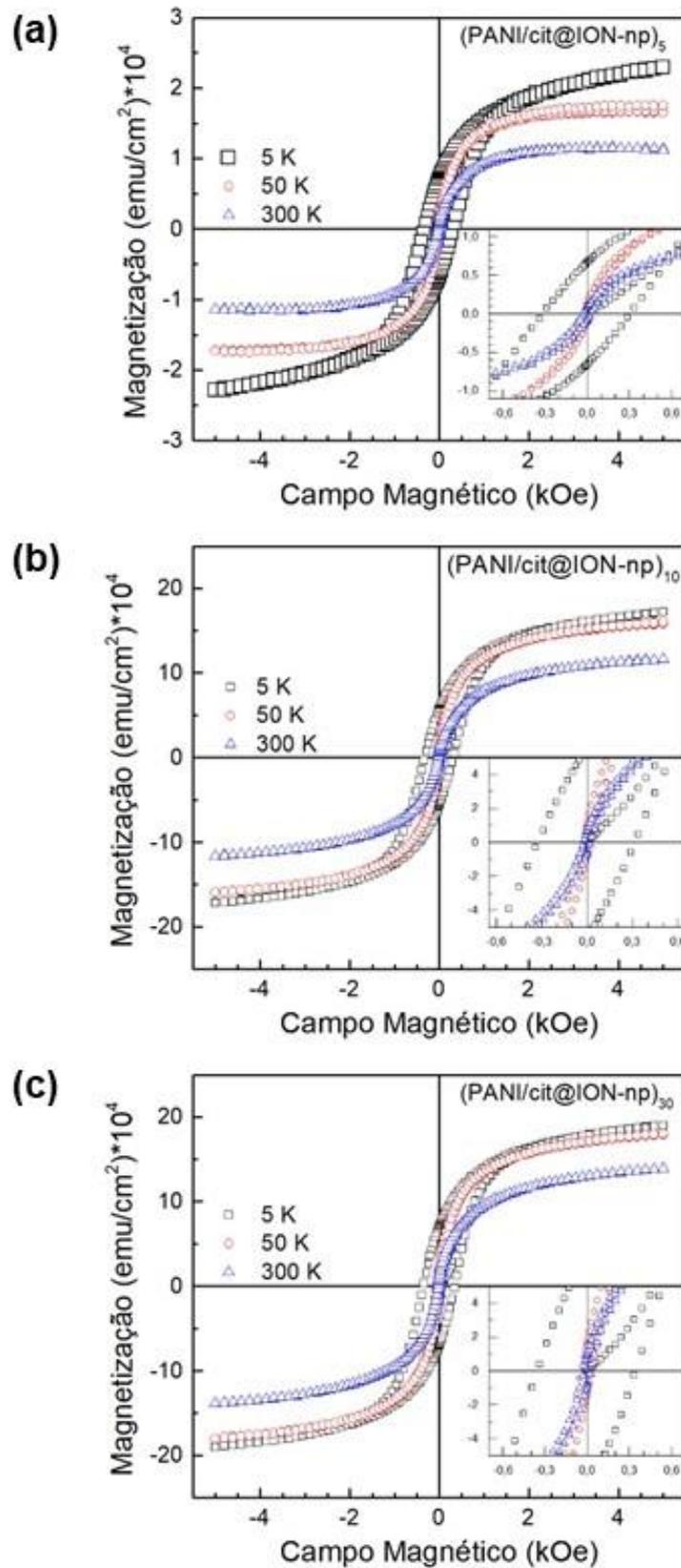


Figura 6. 1 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes  $(\text{PANI}/\text{cit}@\text{ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.

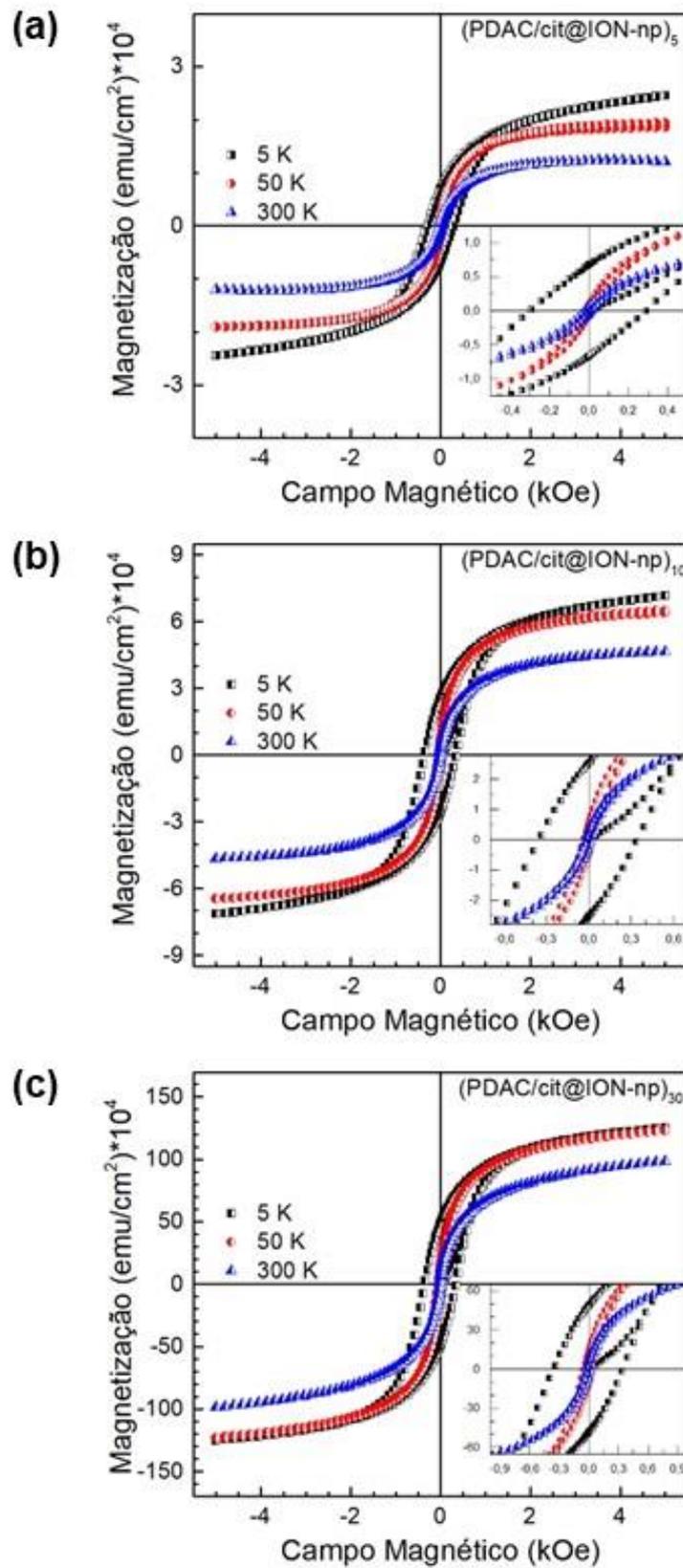


Figura 6. 2 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes  $(\text{PDAC}/\text{cit}@\text{ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.

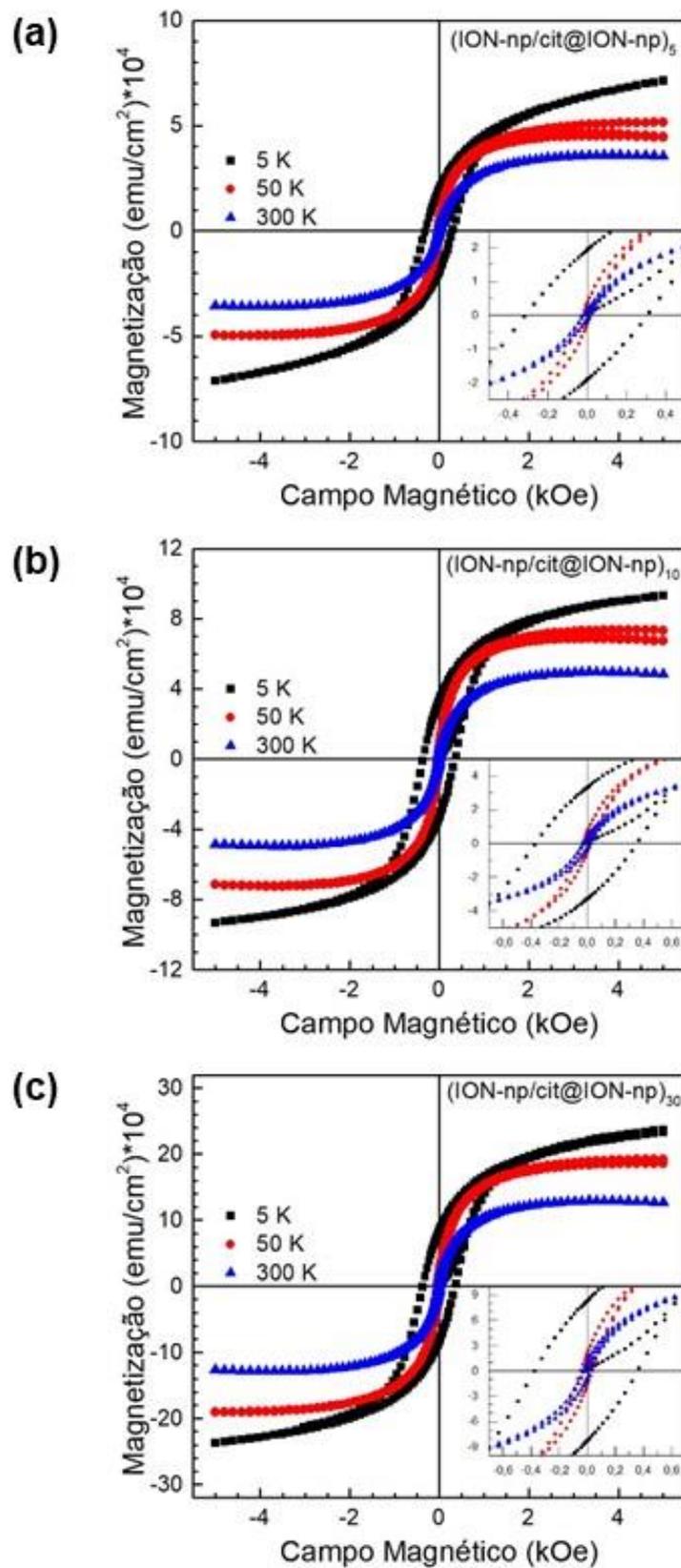


Figura 6. 3 - Curvas de magnetização versus campo magnético para o conjunto de nanofilmes  $(\text{ION-np}/\text{cit}@\text{ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c), nas temperaturas de 5, 50 e 300 K, conforme indicado. Os insets mostram detalhe das curvas para campos menores que 1 kOe.

dos nanocompósitos, indicando a presença de interação entre as nanopartículas. Resultados similares foram obtidos em outros trabalhos [34,42,102].

Em todas as curvas  $M$  vs  $H$ , apresentadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, pode-se observar também que a magnetização diminui com o aumento da temperatura, quando se compara as temperaturas de 5 K a 50 K, sendo as curvas de magnetização de 300 K muito similares às de 50 K. Observa-se também que a magnetização tende a aumentar com o número de bicamadas depositadas, como pode ser visto na Tabela 6.2 que apresenta os valores de magnetização de saturação ( $M_S$ ) ajustados de acordo com a expressão 5.2. O conjunto de amostras composto apenas por NPs têm os maiores valores de  $M_S$ . Verifica-se que a magnetização tende a ser maior nas amostras com o polímero PDAC que com o polímero PANI.

Tabela 6. 1 - Valores do campo coercivo  $H_C$  em unidades de kOe para as curvas mostradas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3.

	$H_C$ a 5 K (kOe)	$H_C$ a 50 K (kOe)	$H_C$ a 300 K (kOe)
<b>(PANI/cit@ION-np)<sub>5</sub></b>	0,313	0,021	
<b>(PANI/cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	0,323	0,023	
<b>(PANI/cit@ION-np)<sub>30</sub></b>	0,351	0,038	0,023
<b>(PDAC/cit@ION-np)<sub>5</sub></b>	0,295	0,017	
<b>(PDAC/cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	0,354	0,035	0,023
<b>(PDAC/cit@ION-np)<sub>30</sub></b>	0,353	0,048	0,024
<b>(ION-np/cit@ION-np)<sub>5</sub></b>	0,317	0,023	0,016
<b>(ION-np /cit@ION-np)<sub>10</sub></b>	0,359	0,029	0,022
<b>(ION-np /cit@ION-np)<sub>30</sub></b>	0,364	0,040	0,023

Tabela 6. 2 - Valores de magnetização de saturação ( $M_S$ ) obtidos a partir do ajuste das curvas M(H) apresentadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 por meio da equação 5.2. Em unidades de (emu/cm<sup>2</sup>)

	$M_S$ a 5 K	$M_S$ a 50 K	$M_S$ a 300 K
(PANI/cit@ION-np) <sub>5</sub>	0,369	0,063	
(PANI/cit@ION-np) <sub>10</sub>	0,380	0,064	
(PANI/cit@ION-np) <sub>30</sub>	0,420	0,098	0,080
(PDAC/cit@ION-np) <sub>5</sub>	0,348	0,047	
(PDAC/cit@ION-np) <sub>10</sub>	0,418	0,091	0,080
(PDAC/cit@ION-np) <sub>30</sub>	0,450	0,116	0,086
(ION-np/cit@ION-np) <sub>5</sub>	0,555	0,555	0,425
(ION-np /cit@ION-np) <sub>10</sub>	0,825	0,773	0,581
(ION-np /cit@ION-np) <sub>30</sub>	1,96	1,88	1,39

## 6.2 Caracterização da magnetização em função da temperatura

As medidas de magnetização em função da temperatura são apresentadas na Figura 6.4, 6.5 e 6.6 para as amostras (PANI/ cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/ cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, respectivamente, em que n = 5, 10 e 30.

Em um sistema de nanopartículas superparamagnéticas, em que não há interação entre as nanopartículas, espera-se que a curva FC cresça continuamente com a diminuição da temperatura [172,173]. Entretanto, as nanopartículas imersas na matriz polimérica (PANI ou PDAC) apresentam forte interação dipolar, evidenciada pelo lento aumento da curva FC, ou a formação de um platô a baixas temperaturas.

A temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), temperatura que representa o ponto em que a energia térmica é comparável à barreira de energia efetiva, foi tomada como sendo o máximo da derivada da diferença das curvas ZFC-FC, e os valores obtidos são mostrados na Tabela 6.3.

As temperaturas de bloqueio encontradas para os conjuntos de amostras tendem a aumentar com o número de bicamadas depositadas, ver Tabela 6.3, o que indica um aumento

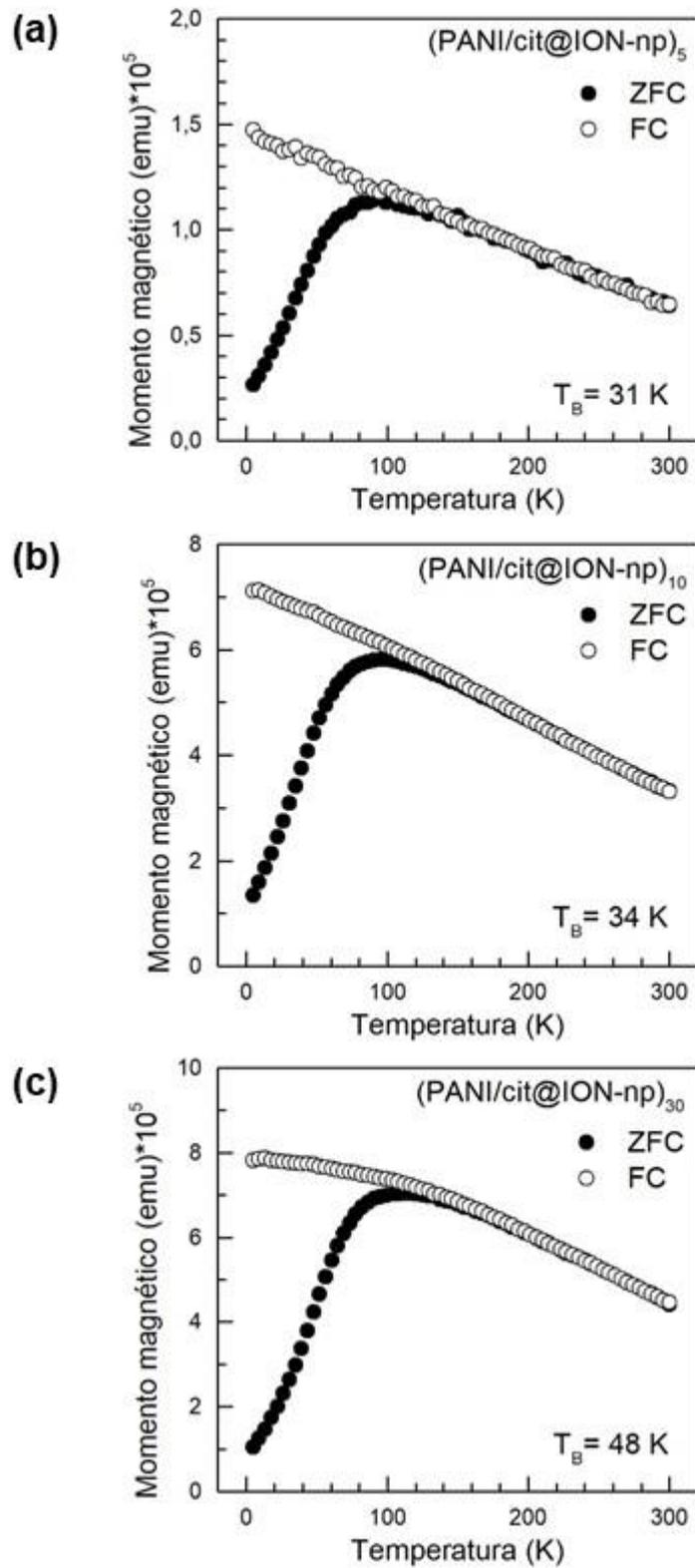


Figura 6. 4 - Curvas de magnetização *versus* temperatura para o conjunto de nanofilmes  $(\text{PANI/cit@ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .

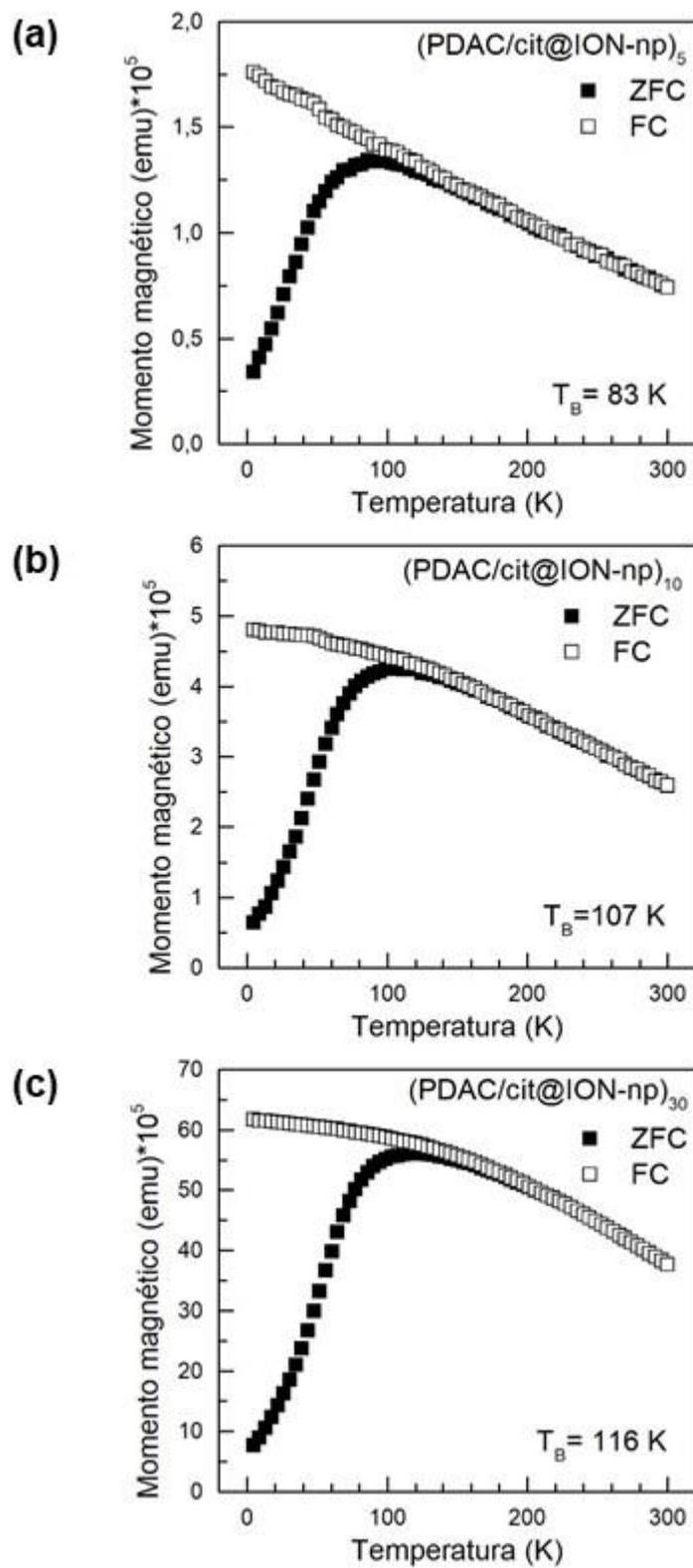


Figura 6. 5 - Curvas de magnetização versus temperatura para o conjunto de nanofilmes  $(\text{PDAC/cit@ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .

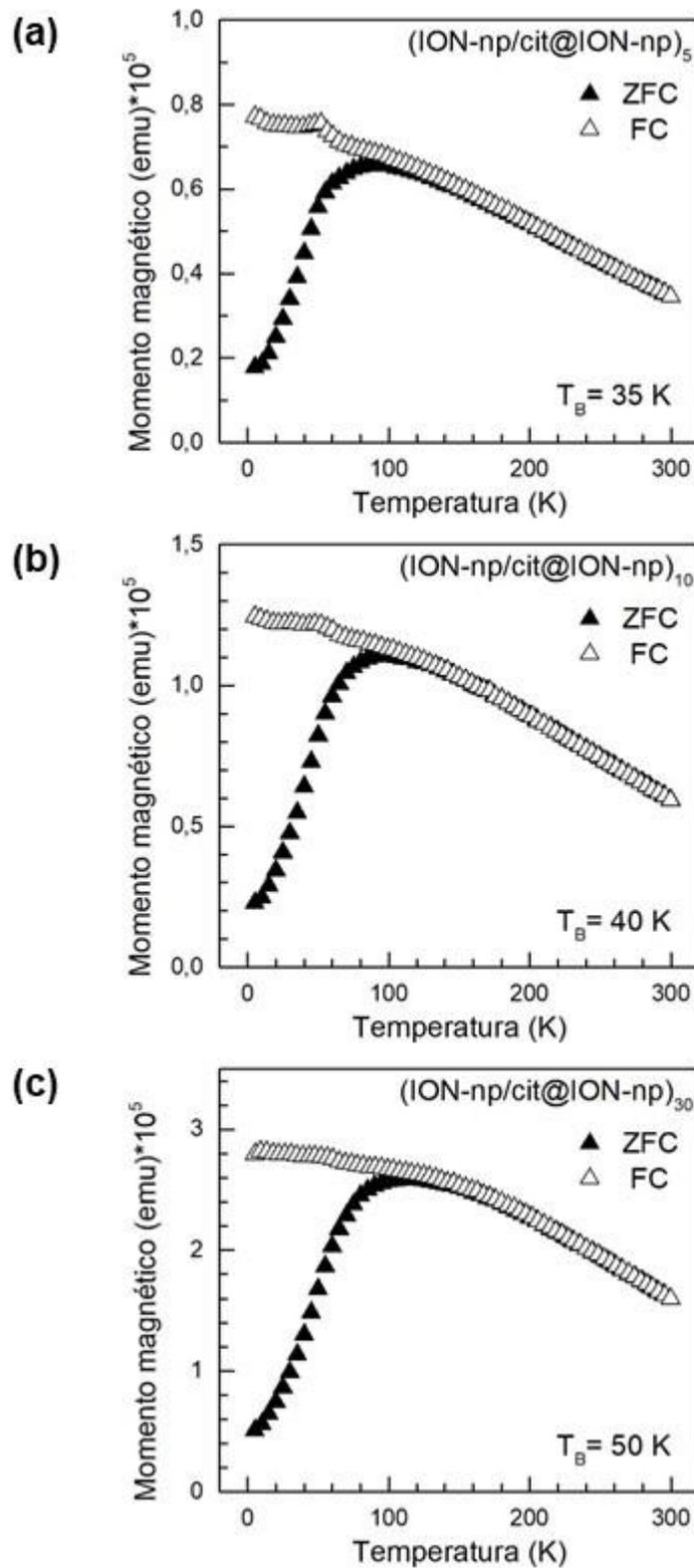


Figura 6. 6 - Curvas de magnetização versus temperatura para o conjunto de nanofilmes  $(\text{ION-np/cit@ION-np})_n$ , para  $n$  igual a 5 em (a), igual a 10 em (b) e igual a 30 em (c) .

da interação entre as nanopartículas com o aumento de camadas depositadas. Esse comportamento também foi verificado por outros autores [39,102].

Em comparação ao valor de  $T_B$  obtida para as nanopartículas (amostra scit@ION-np), 70 K, os valores obtidos para os nanocompósitos são inferiores, o que pode ser indicação que a presença do polímero diminui a interação entre as nanopartículas.

Tabela 6. 3 - Valores da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) obtidos das curvas ZFC-FC apresentadas nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_B</math> (K)</b>
<b>(PANI/cit@ION-np)5</b>	31
<b>(PANI/cit@ION-np)10</b>	34
<b>(PANI/cit@ION-np)30</b>	48
<b>(PDAC/cit@ION-np)5</b>	26
<b>(PDAC /cit@ION-np)10</b>	50
<b>(PDAC /cit@ION-np)30</b>	53
<b>(ION-np/cit@ION-np)5</b>	35
<b>(ION-np /cit@ION-np)10</b>	40
<b>(ION-np /cit@ION-np)30</b>	50

### 6.3 Caracterização magnética por meio da técnica de Ressonância Ferromagnética

Os resultados e as discussões dos espectros obtidos pela técnica de Ressonância Ferromagnética (FMR) são apresentados. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente para os filmes depositados em substrato de silício. Cada amostra foi medida em diferentes ângulos entre o plano da superfície do filme e a direção do campo magnético estático aplicado, sendo esse o ângulo azimutal  $\phi_H$  do sistema de coordenadas da Figura 3.3, apresentado no Capítulo 3.

As amostras estudadas foram (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, em que n corresponde ao número de bicamadas, sendo igual a 3, 5, 10, 20 e 30. Para cada amostra foram tomados espectros a cada 10 °, a partir de 0 a 190°, para garantir que se obtenha dois pontos de mínimo do campo de ressonância ( $H_{res}$ ) e evitar pequenos desvios associados ao posicionamento inicial da amostra.

Serão tratados em tópicos separados os dois parâmetros do sinal FMR estudados nesse trabalho: o campo de ressonância ( $H_{res}$ ) e a largura de linha, ou distância pico-a-pico ( $\Delta H_{pp}$ ).

### 6.3.1 Análise da variação angular do campo de ressonância

A Figura 6.7 apresenta os espectros da derivada da absorção ( $dP/dH$ ) da amostra  $(\text{PANI}/\text{cit}@\text{ION-np})_{30}$  adquiridos para valores do ângulo  $\phi_H$  na faixa de 0 a 180°, indicados no eixo z. Observa-se na Figura 6.7 que  $H_{res}$  têm um máximo em 90°, direção em que o plano da superfície do nanocompósito é perpendicular à direção do campo magnético aplicado. Esse resultado é esperado já que essa é a direção do eixo de difícil magnetização do nanocompósito. E ainda, o contrário ocorre nas posições de 0 e 180°, em que  $H_{res}$  tem seu valor mínimo, pois nessas configurações os momentos magnéticos tem direção de magnetização preferencial ao longo do filme, contribuindo para que a maior parte dos momentos apontem na direção do campo externo, que é paralelo ao plano do filme nessas posições. Essa dependência angular de  $H_{res}$  indica que a interação dipolar entre as partículas influencia as propriedades magnéticas do filme, de acordo com dados da literatura [69,71,174,175]. Esse comportamento do sinal FMR, em que  $H_{res}$  é máximo em torno de 90° e mínimo em torno dos ângulos de 0 e 180°, também foi observado para as demais amostras estudadas cujos espectros não são apresentados.

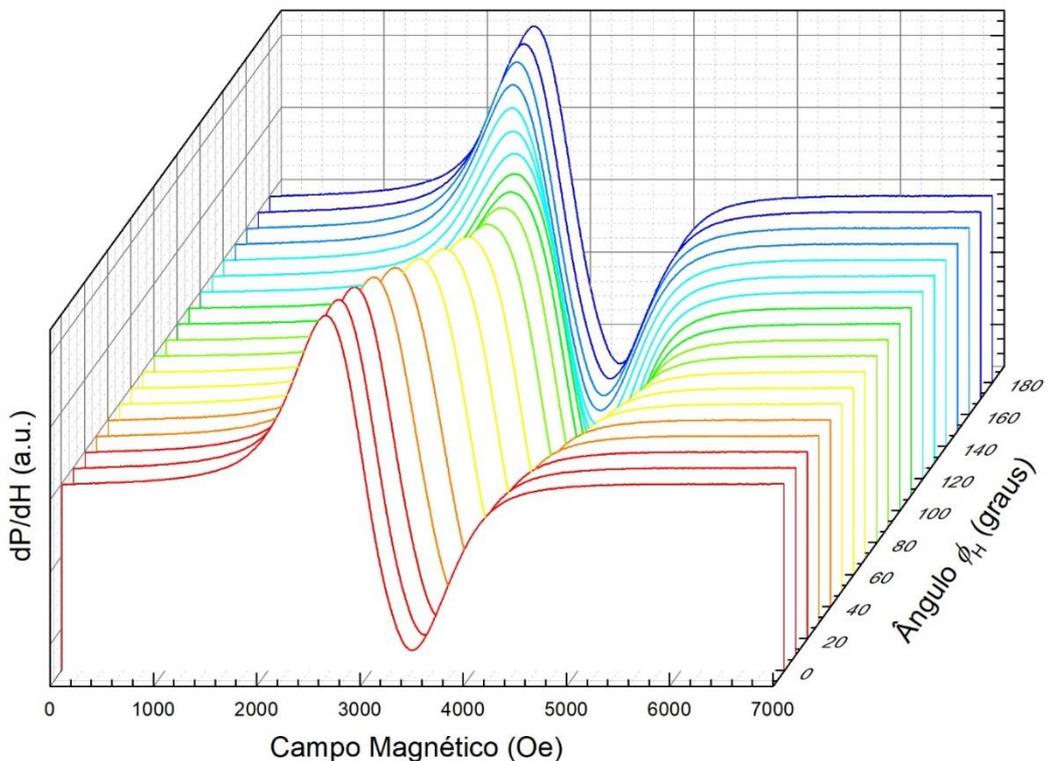


Figura 6. 7 - Espectros FMR obtidos para a amostra  $(\text{PANI}/\text{cit}@\text{ION-np})_{30}$ . O eixo x representa o campo magnético aplicado, o eixo y a derivada da potência de micro-onda absorvida e o eixo z representa as curvas em diferentes ângulos .

A partir das curvas FMR obtidas para cada valor do ângulo azimutal  $\phi_H$  (entre o campo magnético aplicado e o plano do nanocompósito), como o exemplo apresentado na Figura 6.7, foram obtidos os valores de campo de ressonância,  $H_{res}$  e de largura de linha, ou distância pico-a-pico ( $\Delta H_{pp}$ ), esses últimos são discutidos no tópico 6.3.2.

A Figura 6.8 apresenta os valores de  $H_{res}$  versus o ângulo  $\phi_H$ , em que os símbolos formados por círculos em cor azul representam o conjunto de amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, os símbolos formados por quadrados em vermelho representam o conjunto de dados (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e os símbolos formados por triângulo em preto representam o conjunto de amostras (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, em que n (n= 3, 5, 10, 20 e 30) é número de bicamadas e é disposto de cima para baixo em ordem crescente de n. A expressão (3.60) foi empregada para ajustar os dados experimentais, cujo resultado é apresentado como uma linha tracejada em cada uma das figuras.

Todas as amostras apresentaram como direção de difícil magnetização a configuração em que o campo magnético é orientado perpendicularmente ao plano do filme, correspondendo ao ângulo azimutal ( $\phi_H$ ) de 90°. Em relação à diferença entre os valores mínimos e máximos apresentados para  $H_{res}$ , ou seja, as diferenças entre os valores de campo de ressonância para as posições de campo paralelo ( $H_{res\parallel}$ ) e perpendicular ( $H_{res\perp}$ ), verifica-se que as amostras (PANI/cit@ION-np), círculos em azul, não possuem diferença significativa entre esses valores, enquanto que os conjuntos de amostras (PDAC/cit@ION-np), quadrados em vermelho, e (ION-np/cit@ION-np), triângulos em preto, a diferença entre os valores de  $H_{res\parallel}$  e  $H_{res\perp}$  aumenta com n, o número de bicamadas, sendo esse aumento ligeiramente maior para o conjunto de amostras (PDAC/cit@ION-np). Na Figura 6.9 observa-se uma tendência de a diferença entre os campos de ressonância nas direções de campo paralelo ( $H_{res\parallel}$ ) e perpendicular ( $H_{res\perp}$ ) ao plano do filme se tornarem praticamente constante a partir de 20 bicamadas, de acordo com resultados obtidos para a barreira de energia efetiva e o tempo de relaxação magnética, obtidas por meio de medidas de susceptibilidade AC, em filmes LbL formados por nanopartículas de maguemitita imersas em uma matriz polimérica [102]. Em adição, sabe-se que para cada conjunto de amostras pode ocorrer um adensamento do filme LbL. Por exemplo, no caso dos filmes formados por nanopartículas e polímeros, o aumento do número de bicamadas leva à diminuição da distância entre as partículas e, conseqüentemente, aumentando a interação dipolar [42,43,102]. Comparando-se os dois sistemas partícula polímero, espera-se que as amostras do conjunto (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> tenham maior densidade de nanopartículas, como mostra o estudo de deposição dos nanofilmes tópico 6.2, o que explica a dependência do campo

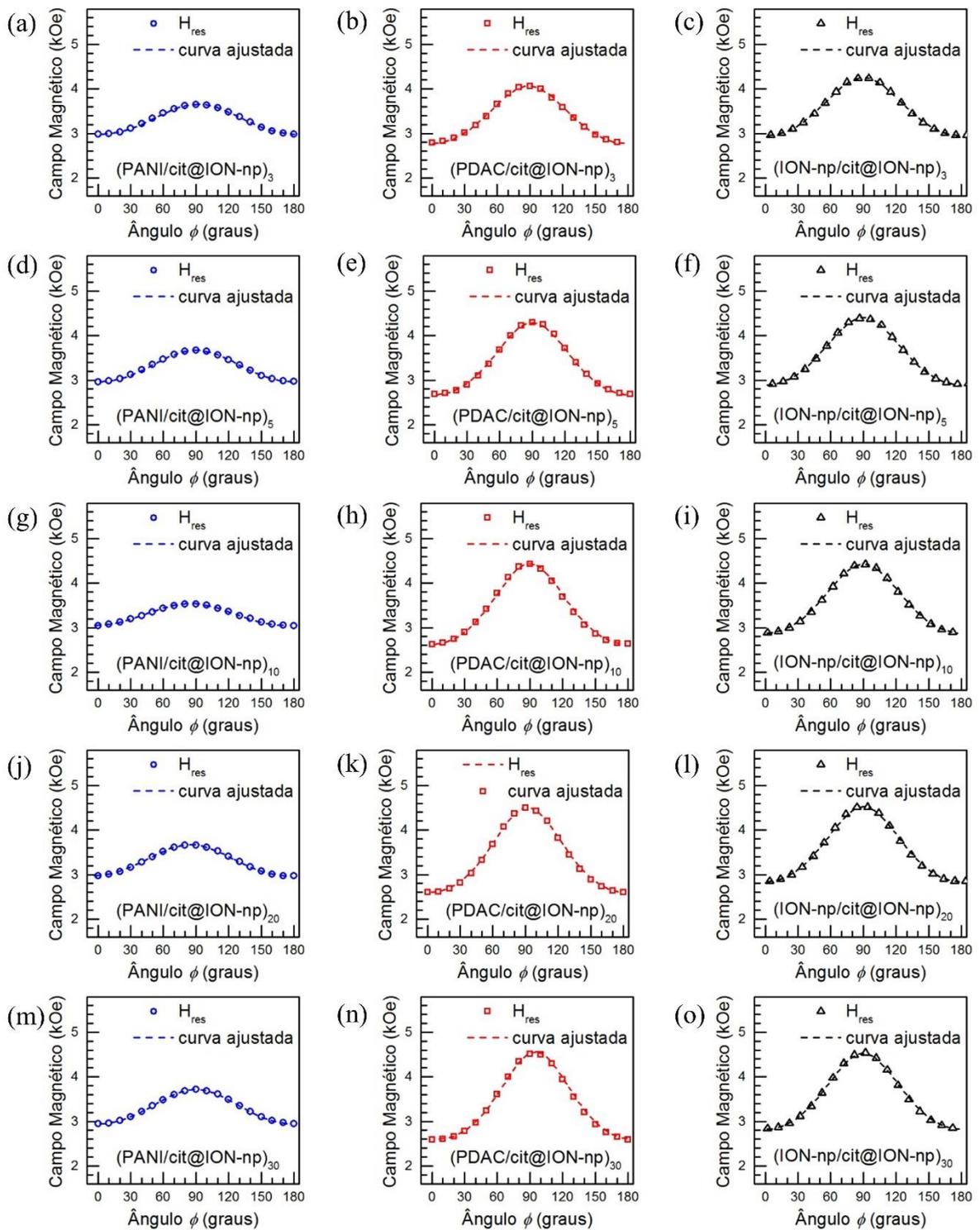


Figura 6. 8 - Valores do campo de ressonância ( $H_{res}$ ) em função do ângulo azimutal  $\phi_H$ , para os conjuntos de amostras  $(PANI/cit@ION-np)_n$ , círculos em azul,  $(PDAC/cit@ION-np)_n$ , quadrados em vermelho, e para  $(ION-np/cit@ION-np)_n$ , triângulos em preto, em que  $n = 3, 5, 10, 20$  e  $30$ , conforme o nome da amostra. A linha tracejada foi obtida por meio do ajuste empregando a expressão 3.60.

de ressonância com a variação angular, enquanto que para o conjunto de amostras  $(PANI/cit@ION-np)$ , a diferença se mantém praticamente constante, em torno de 60 Oe, indicando que a interação dipolar nesses compostos é menor.

A Tabela 6.4 e a Figura 6.10 resumam os valores dos parâmetros ajustados pela curva simulada da expressão de energia livre do modelo de Smit-Beljers, equação 3.60. Verifica-se ainda na Figura 6.9 que as curvas simuladas possuem boa correlação com os dados experimentais. As curvas simuladas (Figura 6.8) foram obtidas a partir da equação 3.60 a partir das quais foram obtidos os parâmetros:  $K_{\perp}$  constante de anisotropia efetiva fora do plano do filme (perpendicular ao plano do filme),  $K_{\parallel}$  constante de anisotropia efetiva no plano do filme (paralelo ao plano do filme) e  $M$ , a magnetização efetiva, listados na Tabela 6.6, em unidades do sistema CGS [135].

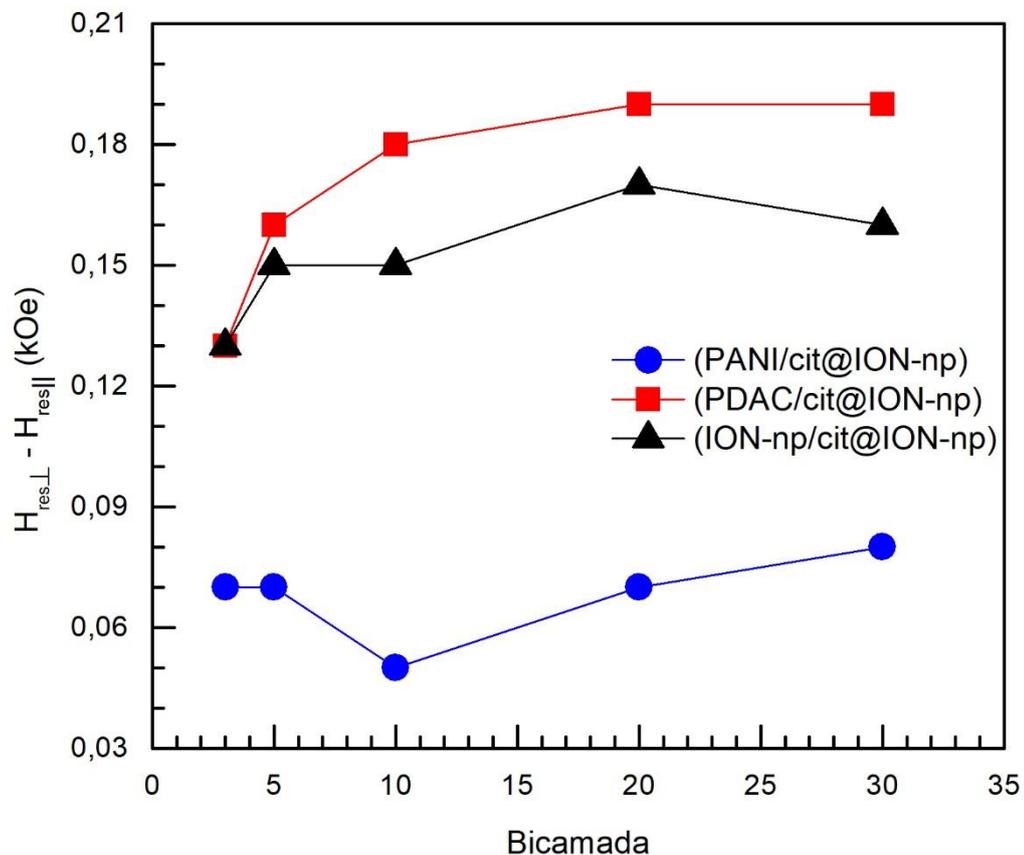


Figura 6. 9 - Diferença (em módulo) entre os campos de ressonância para as posições paralela ( $H_{res||}$ ) e perpendicular ( $H_{res\perp}$ ) do campo magnético aplicado em relação ao plano do filme (em unidade de kOe), para os conjuntos de amostras (PANI/cit@ION-np) círculos em azul, (PDAC/cit@ION-np) quadrados em vermelho e (ION-np/cit@ION-np) triângulos em preto, em função do número de bicamadas.

A Figura 6.10 (a) mostra os valores de  $K_{\perp}$  obtidos para os três conjuntos de amostras  $(\text{PANI/cit@ION-np})_n$ ,  $(\text{PDAC/cit@ION-np})_n$ , e  $(\text{ION-np/cit@ION-np})_n$  em função do número de bicamadas. Observa-se que os valores da constante de anisotropia efetiva perpendicular ao plano do filme,  $K_{\perp}$ , aumentam com a espessura do filme ( $n$  crescente), sendo que esse aumento

é maior nas amostras com o polímero PDAC, e ainda, para esse conjunto de amostras, a  $K_{\perp}$  apresenta valores maiores quando comparados com os outros sistemas. Ou seja, uma maior constante de anisotropia efetiva perpendicular ao plano do filme implica numa maior energia do campo magnético para que ocorra a condição de ressonância na configuração perpendicular. Enquanto que no conjunto de amostras (PANI/cit@ION-np) e (ION-np/cit@ION-np) há um grande aumento de  $K_{\perp}$  entre 3 e 5 bicamadas e depois tende a estabilizar-se. Isto poderia indicar que a energia de anisotropia efetiva perpendicular ao plano do filme não é preponderante nessas amostras.

Tabela 6. 4 - Valores dos parâmetros  $K_{\perp}$ ,  $K_{\parallel}$  e  $M$  obtidos pelas curvas simuladas apresentadas na Figura 6.8 para os conjuntos de nanocompósitos (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub> em que  $n = 3, 5, 10, 20$  e  $30$  bicamadas.

Parâmetro ajustado	Número de bicamadas	(PANI / cit@ION-np) <sub>n</sub>	(PDAC / cit@ION-np) <sub>n</sub>	(ION-np / cit@ION-np) <sub>n</sub>
$K_{\perp}$ (erg/cm <sup>3</sup> )	3	3750	9500	4800
	5	5700	12000	5500
	10	5700	15000	5900
	20	6300	16000	6200
	30	6400	17000	7000
$K_{\parallel}$ (erg/cm <sup>3</sup> )	3	1850	2250	400
	5	3600	500	400
	10	5300	1600	1100
	20	4500	1800	200
	30	4000	3200	550
$M$ (emu/cm <sup>3</sup> )	3	15	37	58
	5	22	47	70
	10	23	62	73
	20	25	68	79
	30	37	76	79

Na Figura 6.10 (b) são apresentados os valores obtidos para a constante  $K_{\parallel}$ , que é constante de anisotropia efetiva no plano do filme. Os filmes compostos pelo polímero PANI apresentam os maiores valores para  $K_{\parallel}$  quando comparados com os outros sistemas. Para as

amostras com o polímero PDAC, há uma tendência de aumento do valor de  $K_{\parallel}$  em função da espessura. Enquanto que para os filmes compostos apenas por NPs  $K_{\parallel}$  é praticamente constante.

Valores de  $K_{\perp}$  e  $K_{\parallel}$  para o Ferro são de  $4,6 \times 10^5$  e  $1,5 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>, respectivamente. [176] Esses valores são uma ou duas ordens de grandeza superiores aos obtidos nesse trabalho para as nanopartículas de óxido de ferro. Filmes crescidos por epitaxia de feixe molecular de  $Fe_3O_4$  em substrato de óxido de magnésio apresentaram valores de anisotropia efetiva de  $6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> [177]

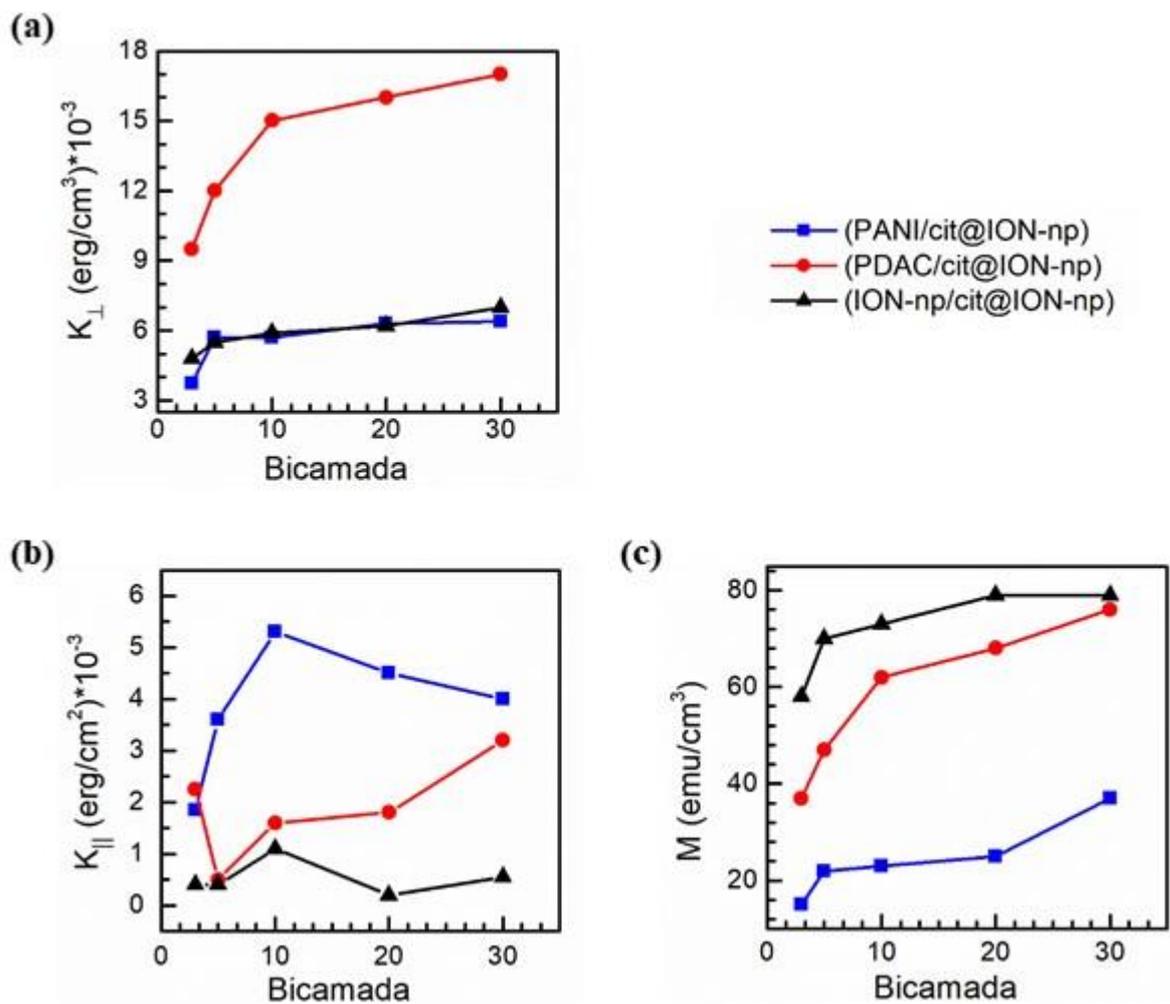


Figura 6. 10 - Valores de (a)  $K_{\perp}$ , (b)  $K_{\parallel}$  e (c)  $M$  obtidos dos ajustes apresentados na Figura 6.8 e listados na Tabela 6.6 para as amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub> para n = 3, 5, 10, 20 e 30, em função d do número de bicamadas.

Observa-se na Figura 6.10 (c) que os valores obtidos do ajuste para a magnetização efetiva crescem com a espessura do filme até 20 bicamadas, e depois tendem a saturar para as amostras dos conjuntos (PANI/cit@ION-np). Enquanto que para as amostras dos conjuntos

(PDAC/cit@ION-np) e (ION-np/cit@ION-np) os valores de  $M$  ajustados crescem com o número de bicamadas, porém acima da espessura de 10 bicamadas a taxa de crescimento é menor. Para esse conjunto de amostras, empregando-se o polímero PDAC, a magnetização é crescente com o número de bicamadas depositada, da mesma forma como a absorbância do espectro UV-vis desse material cresce linearmente com o número de bicamadas depositadas. A amostra que apenas possui ION-np possui os maiores valores de magnetização, resultado esperado pois apresenta maior concentração de nanopartículas. Enquanto que, para amostra com polímero PANI são observados os menores valores de magnetização.

### 6.3.2 Análise da variação angular da largura de linha

Outro dado obtido a partir das curvas FMR foi a largura de linha,  $\Delta H_{pp}$ . A Figura 6.11 mostra os valores de  $\Delta H_{pp}$  em função do ângulos entre o plano da superfície do filme e a direção do campo magnético estático aplicado, ângulo azimutal  $\phi_H$  do sistema de coordenadas da Figura 3.3 apresentado no Capítulo 3.

Na Figura 6.11 em (a) são apresentados os valores para o conjunto de amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, em (b) o conjunto de amostras (PDAC/ cit@ION-np)<sub>n</sub> e, em (c) para o conjunto de amostras (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>, em que  $n$  é o número de bicamadas ( $n = 3, 5, 10, 20$  e  $30$ ). Para a amostra com o polímero PANI, não há variação significativa de  $\Delta H_{pp}$ , e todos os valores são em torno de 850 kOe, em relação ao ângulo ou em relação à espessura das amostras. Esse comportamento sugere que os processos de relaxação nessas amostras são homogêneos. Esse comportamento sugere que as partículas possuem reduzido [115].

Na Figura 6.11 (b), pode-se observar a dependência angular da largura de linha para as amostras com o polímero PDAC. O valor médio de  $\Delta H_{pp}$  diminui com a espessura da amostra e é maior em relação ao das outras amostras. As duas amostras menos densas,  $n = 3$  e  $5$ , possuem apenas um valor máximo em torno de  $90^\circ$ , similar aos dados de  $H_{res}$ , enquanto que as outras amostras aparentam um regime de formação de dois outros máximos, em torno das direções de  $60$  e  $130^\circ$ , enquanto o máximo em  $90^\circ$  diminui até não ser mais observado para as amostras de  $5$  e  $3$  bicamadas. Os altos valores observados para as amostras menos espessas, mostram que os momentos estão fracamente acoplados pelas interações dipolares, e as orientações aleatórias dos momentos magnéticos provocam o alargamento da largura de linha. Já nas amostras mais espessas esse fenômeno tem menor relevância visto que com o aumento da espessura, há um adensamento do nanocompósito, fazendo que além de aumentar o número de vizinhos também

ocorra a diminuição da distância entre as nanopartículas, facilitando o acoplamento por interação de supertroca, que tem o efeito de diminuir a largura de linha.

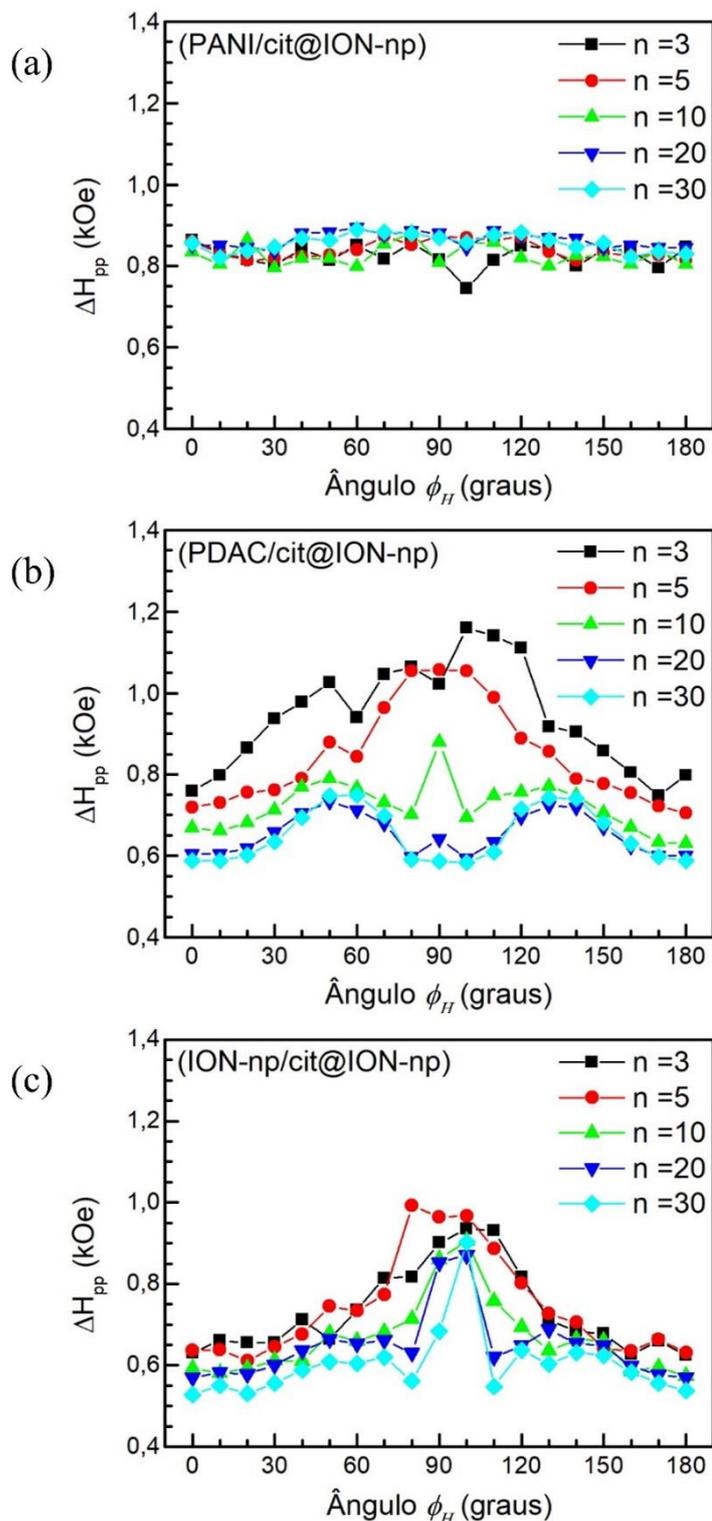


Figura 6. 11 - Valores da largura de linha ou distância pico a pico,  $\Delta H_{pp}$ , obtidos das curvas FMR para as amostras (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (a), (PDAC/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (b) e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub> em (c), para n = 3, 5, 10, 20 e 30, em função do ângulo azimutal  $\phi_H$ .

Na Figura 6.11 (c), pode-se observar a dependência angular da largura de linha para as amostras que possuem apenas nanopartículas. Assim como para as amostras com PDAC, observa-se que o valor médio de  $\Delta H_{pp}$  diminui com o aumento da espessura da amostra. O valor máximo observado, para todas as espessuras estudadas, é em torno de  $90^\circ$ , porém, nas posições de  $60^\circ$  e  $130^\circ$  há patamares, se assemelhando as curvas observadas na Figura 6.11 (b) da amostra PDAC na espessura de 10 bicamadas. O valor máximo de  $\Delta H_{pp}$  na posições de campo magnético perpendicular ao filme observado para estas amostras, é similar ao resultado que se espera para filmes contínuos, que apresentam um comportamento superferromagnético no qual a interação dipolar é grande o suficiente para produzir um movimento coletivo da magnetização individual das partículas. [115]

## 7 Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como principal objetivo estudar o efeito da matriz polimérica nas propriedades de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro em nanocompósitos automontados pela técnica Layer-by-layer. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por meio da técnica de co-precipitação em meio aquoso, e posterior dispersão em meio ácido ou estabilizadas por meio de funcionalização com ácido cítrico. Esses fluidos magnéticos foram empregados como fonte de nanopartículas de óxido de ferro para deposição por meio da técnica de automontagem em conjunto com polieletrólitos ou nanopartículas.

Após a síntese das nanopartículas de magnetita e a produção do fluido magnético, o material produzido foi caracterizado para obtenção da morfologia, dispersão de tamanhos, carga superficial, identificação da fase do óxido de ferro e medidas de magnetização. Numa etapa seguinte, foram depositados filmes multicamadas em diferentes substratos de acordo com o estudo realizado ou aplicação. A morfologia dos filmes foi investigada, bem como o monitoramento do crescimento em função do número de bicamadas depositadas, a identificação da fase do óxido de ferro das nanopartículas encapsuladas na matriz polimérica e o efeito do polímero na oxidação da magnetita e nas propriedades magnéticas.

As nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas possuem diâmetro médio de 6 nm, são superparamagnéticas apresentando magnetização de saturação  $M_S = 44$  emu/g à temperatura de 300 K. Os fluidos magnéticos FMION e FMcit@ION não apresentaram aglomerados de nanopartículas macroscópicos (tamanho hidrodinâmico médio iguais a 45 e 88 nm, respectivamente) e estão dispersas na forma de coloides estáveis (potencial zeta iguais a 42 e -49 mV, respectivamente), características importantes para obtenção dos filmes LbL. Esses fluidos magnéticos foram usados como fonte de nanopartículas para deposição dos filmes, (PANI/cit@ION-np)<sub>n</sub>, (PDAC/ION-np)<sub>n</sub>, (ION-np/PSS)<sub>n</sub> e (ION-np/cit@ION-np)<sub>n</sub>.

Os nanocompósitos apresentam morfologia de superfície sem separação de fase polimérica e das nanopartículas, com rugosidades da ordem de 12 a 14 nm e espessuras variando de 80 a 100 nm, para amostras de 10 bicamadas.

As propriedades magnéticas observadas para os nanocompósitos mostraram que o comportamento superparamagnético das nanopartículas foi preservado. Os valores do campo coercivo aumentam com o número de bicamadas depositadas. A temperatura de bloqueio, em cada conjunto de amostras, aumenta com o número de bicamadas depositadas.

A análise dos dados obtidos das diferentes estruturas por meio da técnica de ressonância ferromagnética, empregando-se o modelo de Smit-Beljers, revelou a importância do material que compõe a matriz polimérica nos filmes LbL nas propriedades do nanocompósito. Todos os nanocompósitos analisados apresentaram a direção perpendicular ao plano do filme como direção de difícil magnetização. Observou-se que nos filmes compostos por PANI a anisotropia é menor e a largura de linha da ressonância não depende do ângulo do campo magnético. Para os filmes com polímero PDAC, a variação dos valores do campo de ressonância para as direções de campo aplicado paralelo e perpendicular é maior bem como a constante de anisotropia efetiva perpendicular, quando comparado com os dados do sistema PANI. O filme composto apenas por nanopartículas possui os menores valores de constante de anisotropia paralela e perpendicular.

O estudo do comportamento eletroquímico de nanocompósitos (PANI/cit@ION-np)<sub>20</sub> indicou potencial aplicação dessa nanoestrutura como eletrodos para supercapacitores

## 7.1 Perspectivas de trabalhos futuros

- ❖ Avaliar o efeito da temperatura nas propriedades magnéticas dos nanocompósitos por meio da técnica de ressonância ferromagnética;
- ❖ Estudar a susceptibilidade AC dos nanocompósitos.

## Apêndice - Técnicas de caracterização

Neste apêndice será apresentada uma breve descrição das técnicas de espalhamento dinâmico de luz, mobilidade eletroforética, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopias Raman, no UV-visível e no infravermelho, magnetometria por SQUID e ressonância ferromagnética. Técnicas estas que foram utilizadas para a caracterização das nanopartículas de óxidos de ferro, dos coloides magnéticos e dos nanofilmes depositados por meio da técnica LbL.

### **Espalhamento Dinâmico de Luz e Mobilidade Eletroforética**

As técnicas de espalhamento dinâmico de luz e mobilidade eletroforética, fornecem, respectivamente, o tamanho dos agregados em um coloide e o potencial zeta.

O tamanho hidrodinâmico engloba o caroço de óxido de ferro, sua cobertura e a interação com o meio. Resumidamente, o movimento browniano das partículas na suspensão depende do tamanho das mesmas, 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 relacionado ao raio hidrodinâmico,  $r_h$ , de acordo com a relação de Stokes-Einsten: [146]

$$D_t = \frac{k_B T_{abs}}{6\pi\eta r_h} \quad (\text{A.1})$$

Em que  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $T_{abs}$  é a temperatura absoluta (constante) e  $\eta$  é a viscosidade do meio. Observa-se que uma partícula maior terá coeficiente de difusão menor do que uma partícula pequena e as flutuações irão ocorrer mais vagorosamente.

O potencial zeta refere-se 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, como mostra a Figura A.1. 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.

A velocidade ( $v$ ) que a partícula adquire sob a ação de um campo elétrico depende da intensidade do campo elétrico do meio aquoso; da constante dielétrica do meio,  $\epsilon$ ; da viscosidade do meio,  $\eta$ , e do potencial zeta,  $\zeta$ , e é dada pela equação de Henry, a partir da qual se obtém o potencial zeta [146,178]:

$$v = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (\text{A.1})$$

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

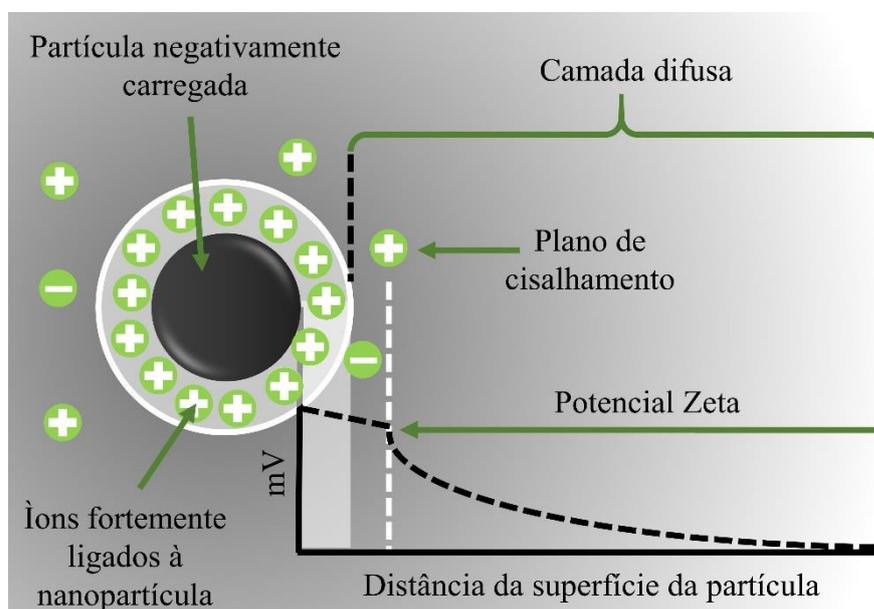


Figura A. 1 - Representação de uma nanopartícula negativamente carregada, os íons mais fortemente ligados à sua superfície, o plano de cisalhamento e o potencial zeta. Reproduzido da referência. [146]

### Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de nanomateriais obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão fornecem informações sobre a morfologia, diâmetro médio e dispersão de tamanho dos nano-objetos. O microscópio eletrônico de transmissão projeta elétrons acelerados por um cátodo (geralmente um filamento de tungstênio) sobre a amostra para produzir uma imagem

bidimensional em uma tela fosforescente ou filme fotográfico. O brilho de uma área em particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material.

No caso particular deste estudo, considera-se que as partículas possuem formato esférico, os histogramas de tamanhos são obtidos a partir das micrografias, medindo-se o diâmetro de um número grande de partículas. A partir desses dados constrói-se um histograma, considerando-se cálculos estatísticos que indicam que o número de intervalo de tamanhos ( $C$ ) resultante de um número total de contagens  $N$  é dado por [147]:

$$C \cong 1 + 3.22 \times \log N \quad (4.3)$$

Os parâmetros que descrevem o perfil de distribuição de tamanhos das nanopartículas são tipicamente de distribuição normal ou log-normal, e podem ser obtidos ajustando-se os dados do histograma com a função distribuição apropriada [179]. Em geral, o histograma de tamanhos medidos é ajustado com uma distribuição log-normal  $P(D)$  do tipo:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{\ln[D/D_{méd}]^2}{2\sigma^2} \quad (4.4)$$

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

### **Microscopia de Força Atômica**

No procedimento utilizado para estudar os nanofilmes, a sonda de AFM (*Atomic force microscopy*) foi utilizada para obter imagens da superfície dos nanocompósitos depositados sobre substratos de vidro. A técnica permite observar a morfologia superficial e a rugosidade dos filmes, bem como avaliar a espessura dos mesmos. [180,181]

A técnica de microscopia de força atômica mede as forças entre a sonda (*tip*) e a superfície da amostra. A sonda se encontra na ponta de uma haste flexível (cantiléver) que se move de acordo com um sistema de deflexão. O método é muito sensível às irregularidades da superfície da amostra, o cantiléver se move desviando a luz refletida de um laser, com o auxílio de um fotodetector acoplado a ele, de acordo com as alterações da topografia da amostra. As mudanças na reflexão do laser sentidas pelo fotodetector são utilizadas para ajustar o deslocamento da cerâmica piezoelétrica (scanner) na direção  $z$ , cujo valor é registrado em função das coordenadas  $(x,y)$  da varredura para construção da imagem de AFM. A Figura A.2 mostra um esquema dos principais componentes do microscópio de força atômica.

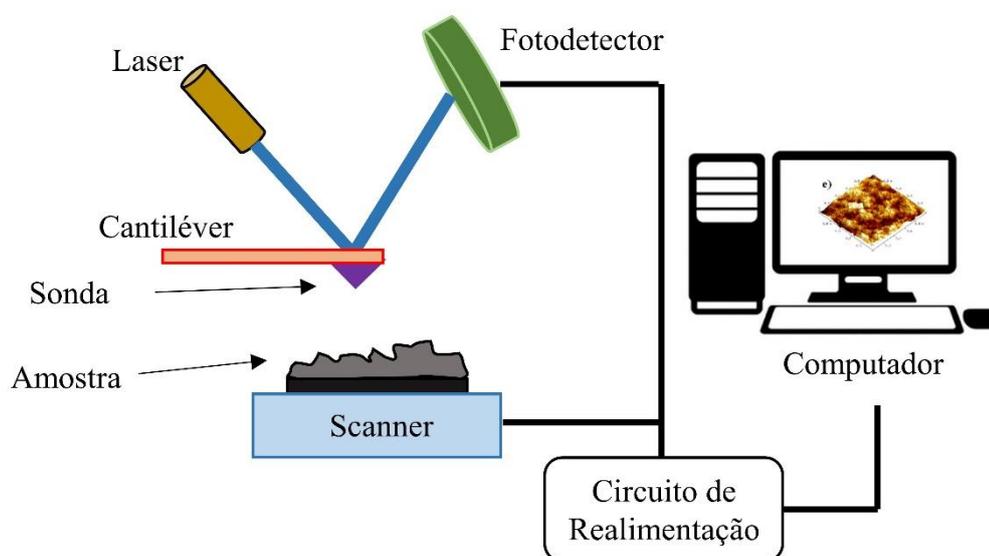


Figura A. 2 - Componentes básicos do sistema AFM, onde se observa uma sonda acoplada à haste flexível (cantiléver) que faz a varredura no plano xy, enquanto que o deslocamento no eixo z é feito por fotodetector que monitora o deslocamento de um feixe de laser provocado pela reflexão da superfície da amostra.

### Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para o estudo de materiais nanoestruturados [154]. O sinal Raman [182] está relacionado às características do material analisado, como o arranjo atômico, interações entre as moléculas, simetria cristalina, etc.. A espectroscopia Raman 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, [155] e tem sido empregada com sucesso para identificar a fase dos óxidos de ferro, incluindo-se os materiais nanoestruturados.

Quando uma amostra é irradiada por um feixe intenso de frequência  $\nu_0$ , 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 ( $\nu_0$ ). O espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, é extremamente fraco, com intensidade da ordem de  $10^{-5}$  da luz incidente. 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 (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ), estas bandas são tratadas coletivamente como espectro Raman [183]. As bandas que possuem frequências menores que as da radiação incidente, ( $\nu_0 - \nu_r$ ), são denominadas Stokes e estão associadas a um processo

de emissão de um fóton de frequência  $\nu_v$ . Enquanto as bandas com frequência maior que o da frequência incidente são denominadas bandas Anti-Stokes,  $\nu_0 + \nu_v$ , e estão associadas a um processo de absorção de um fóton de frequência  $\nu_v$ . A Figura A.3 mostra um esquema do efeito Raman.

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.

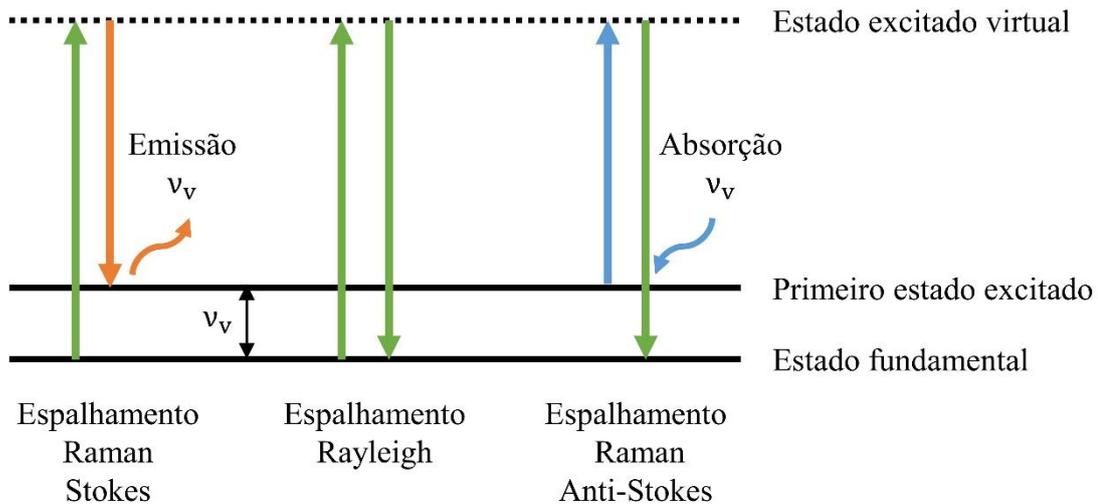


Figura A. 3 - Esquema do processo de espalhamento Raman do ponto de vista das transferências de energia entre os estados fundamental e excitado.

A intensidade do campo elétrico,  $E$ , da onda eletromagnética incidente sobre a amostra, neste caso o feixe do laser, varia com o tempo  $t$  [184]:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.5)$$

Em que  $E_0$  é a amplitude da onda e  $\nu_0$  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:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.6)$$

A constante de proporcionalidade  $\alpha$  é chamada de polarizabilidade. A coordenada normal de vibração devido à frequência de vibração  $\nu_v$  pode ser escrita como:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (4.7)$$

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,  $\alpha$  é uma função linear de  $q$ . Assim pode-se fazer uma expansão em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad (4.8)$$

Em que  $\alpha_0$  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 4.6, 4.7 e 4.8, e considerando-se que,  $2\pi\nu_0 = \omega_0$ , em que  $\omega_0$  é a frequência angular do feixe incidente, o momento de dipolo pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos \omega_0 t \\ &\approx \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q E_0 \cos(\omega_0 t) \\ &\approx \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_v t) \end{aligned} \quad (4.9)$$

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

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 E_0 q_0 \times \{\cos[(\omega_0 + \omega_v)t] \\ &\quad + \cos[(\omega_0 - \omega_v)t]\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência  $\nu_0$  (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  $\nu_0 + \nu_v$  (anti-Stokes) e  $\nu_0 - \nu_v$  (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.

### **Espectroscopia no UV-visível**

A partir dos espectros UV-vis, é possível estimar as concentrações das substâncias analisadas. Em adição é um procedimento muito simples, e portanto adequado para monitorar o crescimento de filmes automontados [162,163] que apresentam quantidade detectável do material adsorvido [32].

A técnica de espectroscopia na região UV-visível (UV-vis) fornece uma análise quantitativa, e consiste em detectar a absorbância ( $A$ ) ou transmitância ( $T$ ) de uma amostra quando esta é irradiada com luz monocromática na faixa do visível e do ultravioleta. Neste intervalo do espectro eletromagnético, os elétrons podem ser promovidos a níveis com maior energia mediante a absorção da luz monocromática irradiada. Essas transições eletrônicas geram uma banda de absorção na curva de absorbância ( $A$ ), que fornece uma relação com a concentração de material absorvedor que é dada pela lei de Beer-Lambert: [185]

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \zeta bc \quad (4.5)$$

Em que  $I_0$  é intensidade do feixe que incide na amostra e  $I$  é a intensidade após atravessar a amostra,  $\zeta$  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.

### **Espectroscopia no Infravermelho**

Essa técnica é utilizada para obter informações sobre a estrutura química da amostra, pois é capaz de identificar diferentes tipos de ligações químicas e coordenação de compostos orgânicos. [185] O espectro de infravermelho tem origem nas vibrações moleculares induzidas pela absorção de luz de comprimento de onda no infravermelho, de 2,5 a 5,5  $\mu\text{m}$ . Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim se o momento de dipolo (ou um de seus componentes) oscilar com a mesma frequência da radiação incidente, a molécula absorverá essa radiação. [183]

Para uma molécula não linear com  $N$  átomos, existem  $3N-6$  modos de vibração independentes, ou modos normais. Se a molécula é linear, existem  $3N-5$  modos vibracionais independentes. A escolha de uma combinação dos deslocamentos dos  $N$  átomos fornece uma descrição das vibrações. Os modos mais simples podem ser entendidos como estiramento (mudança nas distâncias interatômicas, ou tamanho da ligação) e flexão (mudança angular das ligações), os podem ser entendidos como combinação desses. [183]

### **Magnetômetro SQUID**

O estudo das propriedades magnéticas foi obtido por um magnetômetro baseado no sensor de dispositivo supercondutor de interferência quântica do inglês *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID), que é um tipo de sensor de fluxo magnético muito sensível [186]. Basicamente, um SQUID consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC. [187]

Fazem parte de um magnetômetro SQUID três sistemas: detecção, controle de temperatura e aplicação de campo magnético. A amostra é posicionada em cânulas não magnéticas que são introduzidas no centro de um conjunto de bobinas de detecção. Um ímã supercondutor gera um campo magnético na região da amostra. O princípio de funcionamento baseia-se na detecção de um sinal de tensão proporcional à variação de fluxo magnético resultante do deslocamento da amostra ao longo do sistema de detecção. As bobinas de detecção estão acopladas ao anel SQUID via um transformador. Deste modo as variações de fluxo induzidas pelo movimento da amostra são transmitidas ao anel supercondutor que por sua vez

está acoplado indutivamente a um circuito de radiofrequência [188]. A Figura A.4 apresenta um esquema dos principais componentes do magnetômetro SQUID.

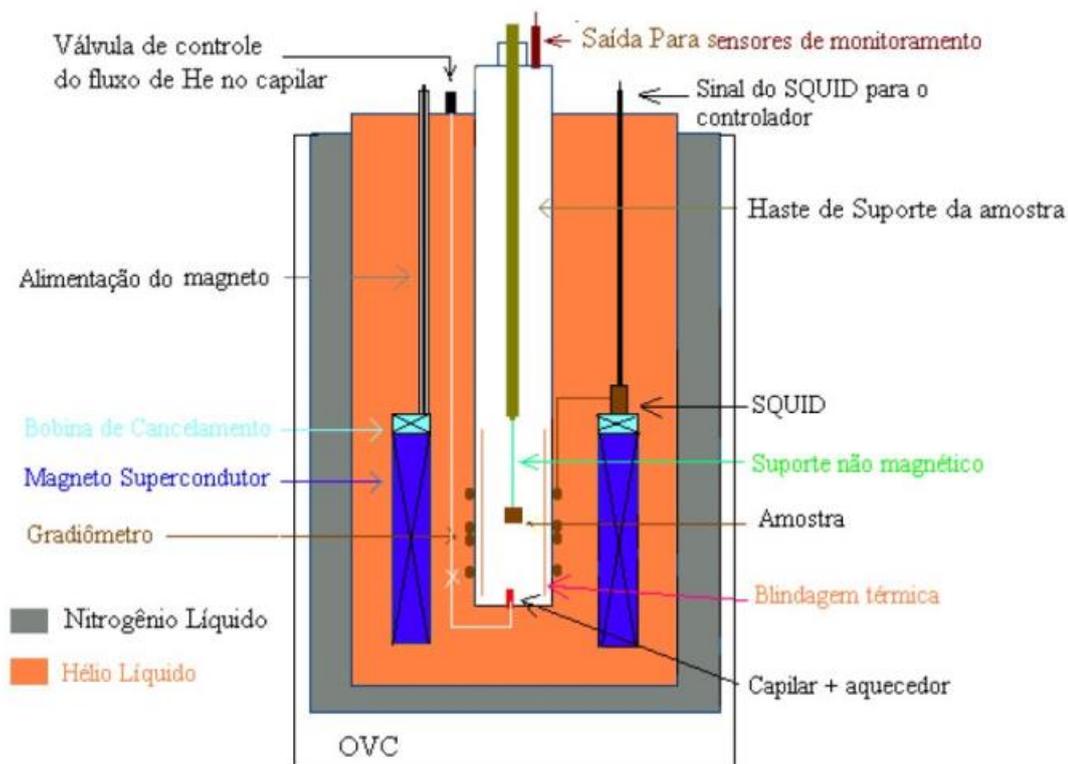


Figura A. 4 - Esquema do magnetômetro SQUID, reproduzido de ref [189].

### Ressonância Ferromagnética

Os princípios físicos envolvidos na técnica de ressonância ferromagnética já foram tratados no Capítulo 3. Na presente sessão são apresentados um esquema do aparato utilizado e o procedimento para obtenção dos dados. A Figura A.5 mostra o diagrama com os componentes principais do espectrômetro usado para as caracterizações por meio da técnica FMR [63]. Esses componentes são a ponte de micro-ondas, a cavidade ressonante, o eletroímã e o console, que serão discutidos a seguir. [190] [191]

A ponte de micro-ondas abriga o gerador de micro-ondas (diodo Gunn), o atenuador - responsável pelo controle da potência da micro-onda irradiada na amostra, o circulador - que impede que a micro-onda refletida retorne à fonte de micro-ondas, e o detector (diodo Schottky) da micro-onda refletida da cavidade.

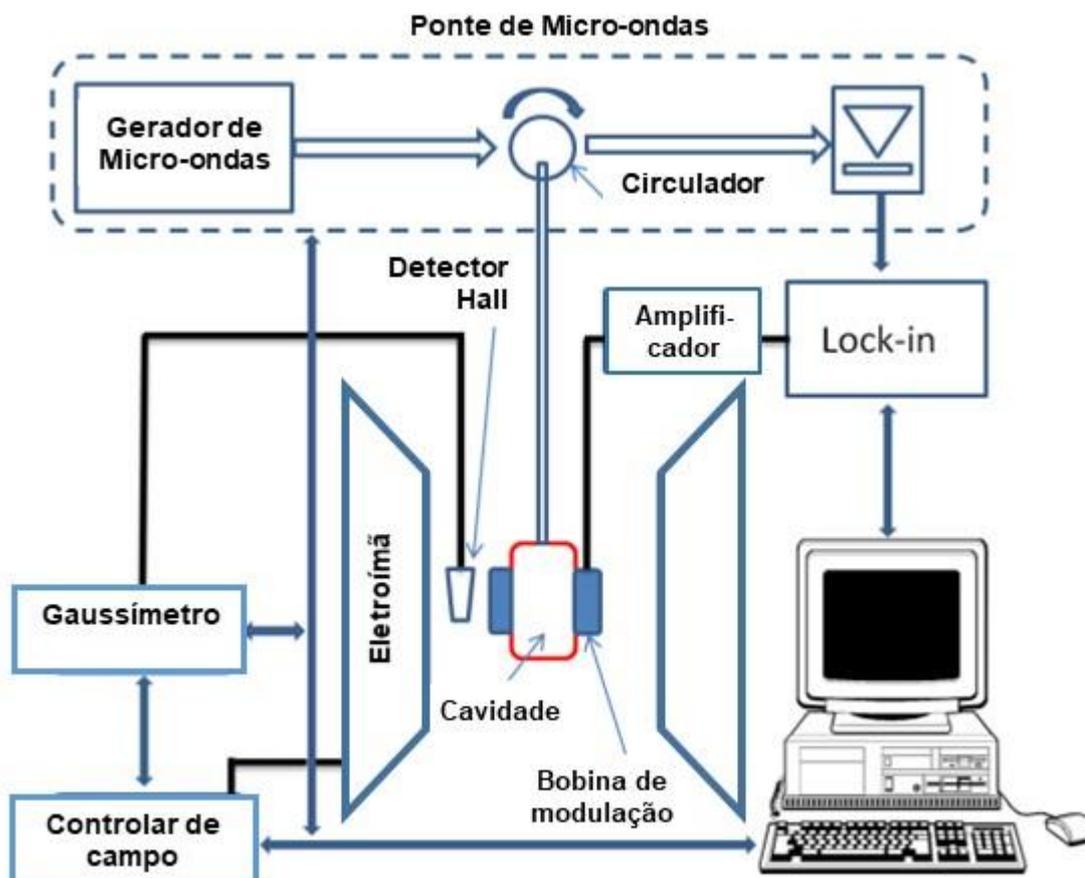


Figura A. 5 - Principais componentes do espectrômetro de ressonância ferromagnética. Figura rmodificada de [63].

A cavidade ressonante recebe a radiação de micro-onda por meio de guias de onda, e no seu interior é produzido um modo estacionário dessa radiação, uma vez que suas paredes internas metálicas formam nós da componente elétrica da micro-onda. Dessa forma no centro da cavidade, onde é posicionada a amostra, há um máximo da componente magnética, Figura A.6 (a), e um mínimo da componente elétrica da radiação de micro-ondas, Figura A.6 (b). Esse modo estacionário é acoplado por meio de uma abertura, a íris, regulável por um parafuso móvel, Figura A.6 (c).

O eletroímã produz um campo magnético estável e uniforme, com bom controle e precisão. A magnitude do campo elétrico é medida por um sensor de efeito Hall. O eletroímã é resfriado por fluxo de água. O eletroímã possibilita a varredura do campo magnético enquanto a potência da onda refletida pela cavidade ressonante é monitorada. Quando a condição de ressonância é atingida há um grande aumento da potência absorvida pela amostra.

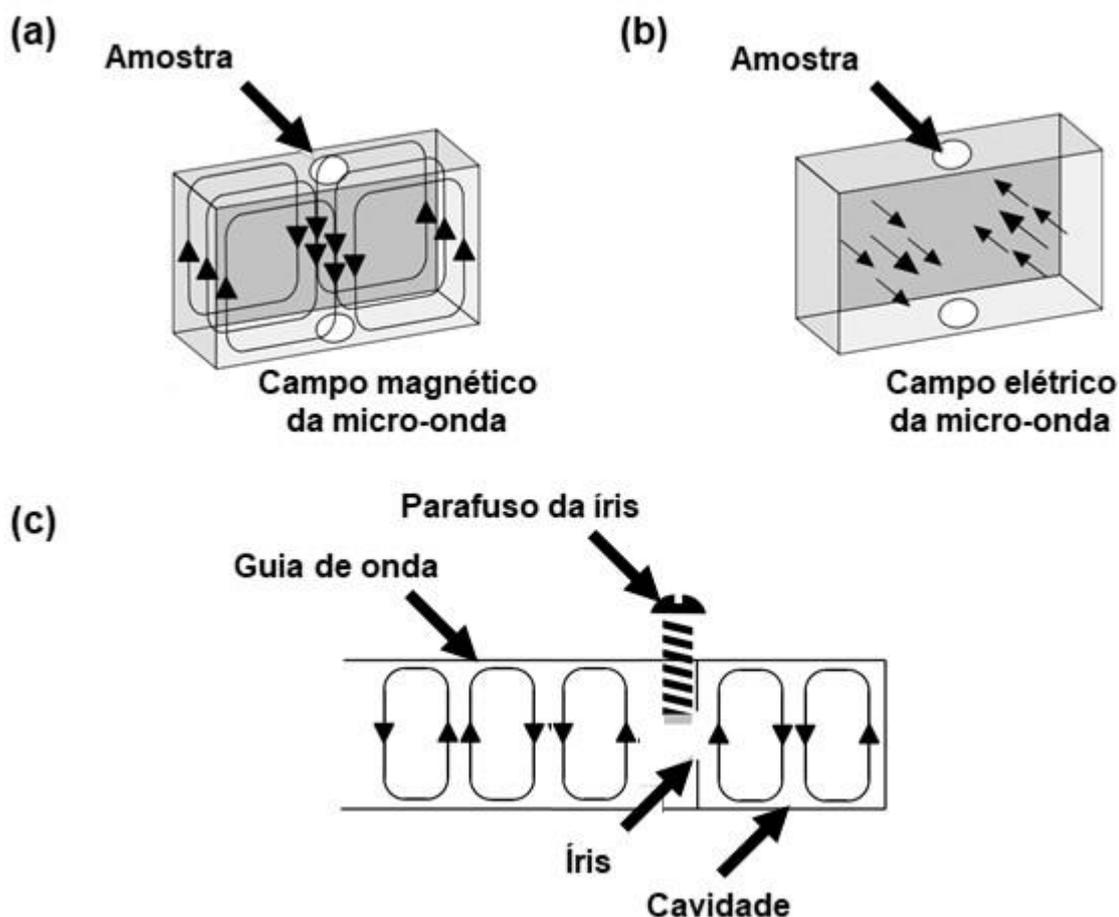


Figura A. 6 - (a) Sentido das linhas de campo magnético no interior da cavidade ressonante, em que no seu centro há um máximo de campo magnético. (b) Disposição das linhas de campo elétrico no interior da cavidade ressonante, em que no seu centro há um mínimo de campo elétrico. (c) Ajuste do acoplamento entre a micro-onda e a cavidade, por meio do ajuste do parafuso da íris, que controla a abertura da radiação da micro-onda na cavidade.

O console contém os processadores de sinal e os controles eletrônicos. Para melhorar a sensibilidade do espectrômetro, o processamento de sinal é feito usando-se um amplificador Lock-in. O funcionamento do esquema de detecção do sinal FMR pode ser descrito como: O campo magnético sentido pela amostra, é modulado de forma senoidal de acordo com a frequência de modulação. Se houver absorção de radiação pela amostra (um sinal FMR), a modulação do campo varre rapidamente a parte do sinal e as micro-ondas refletidas a partir da cavidade são moduladas em amplitude na mesma frequência. Para um sinal FMR que é aproximadamente linear em um intervalo tão grande quanto a amplitude de modulação, o sinal FMR é transformado em uma onda senoidal com uma amplitude proporcional à inclinação do sinal. O canal de sinal (mais conhecido como amplificador de bloqueio ou detector sensível à fase - *Lock In*) produz um sinal DC proporcional à amplitude do sinal FMR modulado. Ele

compara o sinal modulado com um sinal de referência com a mesma frequência que a modulação de campo e é sensível apenas a sinais que tenham a mesma frequência e fase que a modulação de campo. Quaisquer sinais que não satisfaçam esses requisitos (ou seja, ruído e interferência elétrica) são suprimidos.

## 8 Bibliografia

- [1] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, Feb. 1996.
- [2] BRUCHEZ, M. et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. **Science**, v. 281, n. 1, p. 2013-1016, Sep. 1998.
- [3] GRASSIAN, V. H. When Size Really Matters : Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal Oxide nanoparticles in Gaz and Liquid Phase Enviroments. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 1, p. 18303–18313, Aug. 2008.
- [4] JUN, Y.; SEO, J.; CHEON, J. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences. **Accounts Chem. Res.**, v. 41, n. 2, p. 179-189, Mar. 2009.
- [5] SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G. Nanociência e Nanotecnologia: Aplicações, Princípios e Nanoestruturas. In: LEITE, F.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR, O. N. **Nanomateriais Magnéticos**. São Paulo: Elsevier, v. 1, 2015. p. 175-221.
- [6] DE SALES, F. V. et al. Indications of amplified spontaneous emission in the energy transfer between InAs self-assembled quantum dots. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 235318 (5), Dec. 2004.
- [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, n. 3, p. 1787, May 2003.
- [8] TRIPATHI, A. K. et al. Structural, optical and photoconductivity of Sn and Mn doped TiO<sub>2</sub>. **J. Alloy Compd.**, v. 622, p. 37–47, Sep. 2015.
- [9] RIBEIRO, E. B. et al. Design and Development of Nanoemulsion Systems Containing Interferon Gamma. **Protein Peptide Lett.**, v. 23, n. 7, p. 626-38, May 2016.
- [10] PY-DANIEL, K. R. et al. Highly efficient photodynamic therapy colloidal system based on chloroaluminum phthalocyanine/pluronic micelles. **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, v. 103, p. 23-31, Jun 2016.
- [11] GRZELCZAK, M. et al. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3591–3605, 2010.
- [12] SOLER, M. A. G. Hybrid Nanoscale Magnetic Composites. In: F., M. **Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing**. Waikoloa, Kona, Hawaii: Springer, 2013. p. 1709-1721.

- [13] AYYAPPAN, S. et al. Influence of  $\text{Co}^{2+}$  Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 14, p. 6334–6341, Mar. 2010.
- [14] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **J. Phys. D Appl. Phys.**, v. 42, n. 1, p. 013001 (28pp), 2009.
- [15] SOLER, M. A. G. et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. **Langmuir**, v. 23, n. 19, p. 9611-7, 2007.
- [16] SOLER, M. A. G. et al. Spectroscopic study of maghemite nanoparticles surface-grafted with DMSA. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, n. 6, p. 1003–1008, Jan. 2011.
- [17] HILGER, I.; HERGT, R.; KAISER, W. A. Towards breast cancer treatment by magnetic heating. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 293, n. 1, p. 314-319, Mar. 2005.
- [18] JING HUANG, J. et al. Improving the Magnetic Resonance Imaging Contrast and Detection Methods with Engineered Magnetic Nanoparticles. **Theranostics**, v. 2, n. 1, p. 86-102, Jan. 2012.
- [19] ROSS, C. A. Patterned Magnetic Recording Media. **Annu. Rev. Matter. Res.**, v. 2, n. 1, p. 203-235, Aug. 2001.
- [20] 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.
- [21] SHI, D.; BEDFORD, N. M.; CHO, H. Engineered multifunctional nanocarriers for cancer diagnosis and therapeutics. **Small**, v. 7, n. 18, p. 2549-2567, Sep. 2011.
- [22] DA SILVA, S. W. et al. Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol–gel method. **J Non-Cryst Solids**, v. 352, n. 1, p. 1602–1606, Apr. 2006.
- [23] WANG, X. et al. Uniform  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ –PANi/PS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres. **J Nanopart. Res.**, v. 11, n. 4, p. 923-929, Aug. 2009.
- [24] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 1, p. 1232-1236, Aug. 1997.
- [25] PATERNO, L. G.; SOLER, M. A. G. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. **JOM**, v. 65, n. 6, p. 709-719, Abr. 2013.
- [26] SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G.; MORAIS, P. C. Layer-by-Layer Assembly of Magnetic Nanostructures. **JON**, v. 1, n. 2, p. 101–119, Dec. 2013.
- [27] GROSS, M. A. et al. Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing. **RSC Adv.**, v. 4, n. 34, p. 17917-17924, 2014.
- [28] HAMMOND, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. **Adv. Mater.**, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, Aug. 2004.

- [29] LVOV, Y. et al. Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass. **J. Phys. Chem.**, v. 97, n. 49, p. 12835–1284, Dec. 1993.
- [30] PATERNO, L. G. et al. Layer-by-Layer Assembly of Bifunctional Nanofilms: Surface-Functionalized Maghemite Hosted in Polyaniline. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 13, p. 5087-5095, Mar. 2009.
- [31] SHAO, M. et al. Magnetic-Field-Assisted Assembly of Layered Double Hydroxide/Metal Porphyrin Ultrathin Films and Their Application for Glucose Sensors. **Langmuir**, v. 27, n. 1, p. 8233–8240, Jun. 2011.
- [32] 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. 21233-42, Dec. 2011.
- [33] ALCANTARA, G. B. et al. Morphology of cobalt ferrite nanoparticle–polyelectrolyte multilayered nanocomposites. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 323, n. 10, p. 1372–1377, May 2011.
- [34] DINCER, I. et al. Effect of the number of iron oxide nanoparticle layers on the magnetic properties of nanocomposite LbL assemblies. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 324, n. 19, p. 2958–2963, Sep. 2012.
- [35] GRIGORIEV, D. et al. Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers: Preparation and Structure Characterization. **Langmuir**, v. 23, n. 24, p. 12388–12396, Oct. 2007.
- [36] KIM, H. S. et al. Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 419, n. 1-2, p. 173–177, Nov. 2002.
- [37] MAMEDOV, A. et al. Stratified Assemblies of Magnetite Nanoparticles and Montmorillonite Prepared by the Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 16, n. 1, p. 3941-3949, jan. 2000.
- [38] SANTOS, J. G. M. et al. Iron Oxide Nanostructured Electrodes for Detection of Copper ( II ) Ions. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 14, n. 9, p. 1 -10, Sep. 2014.
- [39] 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. ISSN 10.1021/cm201139s.
- [40] PATERNO, L. G. et al. Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1753–1758, Jan. 2009.
- [41] PATERNO, L. G. et al. Magnetic Nanocomposites Fabricated via the Layer-by-Layer Approach. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 10, n. 4, p. 2679-2685, Apr. 2010.
- [42] 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, Aug. 2012. ISSN 10.1166/jnn.2012.4554.

- [43] NEUMANN, R. F. et al. Morphology and magnetism of multifunctional nanostructured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Simulation and experiments. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 347, p. 26-32, Dec. 2013. ISSN 10.1016/j.jmmm.2013.07.054.
- [44] SOLER, M. A. G. et al. Assembly of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, n. 3, p. 653 (14), Feb. 2012.
- [45] ALCANTARA, G. B. et al. Layer-by-Layer assembled cobalt ferrite nanoparticles for chemical sensing. **JON**, v. 2, n. 3, p. 175-183, Sep. 2013. ISSN doi.org/10.1166/jon.2013.1053.
- [46] ALCANTARA, G. B. et al. Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 45, Dec. 2013. ISSN 10.1039/C3CP53602E.
- [47] 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, Sep. 2007. ISSN 10.1002/adma.200602971.
- [48] YASHCHENOK, A. M. et al. Impact of magnetite nanoparticle incorporation on optical and electrical properties of nanocomposite LbL assemblies. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 35, p. 10469-10475, Jul. 2010. ISSN 10.1039/C004242K.
- [49] LETTI, C. J. et al. Synthesis, Morphology and Electrochemical Applications of Iron Oxide Based Nanocomposites. **Adv. Nano Res.**, v. 5, n. 3, 2017. ISSN 10.12989/anr.2017.5.3.000.
- [50] PAPAETHYMIU, G. C. Nanoparticle magnetism. **Nano Today**, v. 4, n. 5, p. 438–447, Oct. 2009. ISSN 10.1016/j.nantod.2009.08.006.
- [51] REBOLLEDO, A. F. et al. Signatures of clustering in superparamagnetic colloidal nanocomposites of an inorganic and hybrid nature. **Small**, v. 4, n. 2, p. 254-261, Feb. 2008. ISSN 10.1002/sml.200700515.
- [52] BAHIANA, M. et al. Ordering effects of the dipolar interaction in lattices of small magnetic particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 281, n. 2-3, p. 372–377, Oct. 2004. ISSN 10.1016/j.jmmm.2004.04.127.
- [53] CHANTRELL, R. W. et al. Modelling of interaction effects in fine particle systems. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 157-158, p. 250-255, May 1996. ISSN 10.1016/0304-8853(95)01039-4.
- [54] DORMANN, J. L. et al. Effect of interparticle interactions on the dynamical properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 183, n. 3, p. L255–L260, Mar 1998. ISSN 10.1016/S0304-8853(97)01123-2.
- [55] IGLESIAS, O.; LABARTA, A. Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 14, p. 144401 (10), Oct. 2004.

- [56] BUJÁN-NÚÑEZ, M. C. et al. Influence of the nanoparticle size on the blocking temperature of interacting systems: Monte Carlo simulations. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, n. 47-51, p. 5222–5223, Dec. 2008. ISSN 10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.031.
- [57] HOPPE, C. E. et al. Effect of Submicrometer Clustering on the Magnetic Properties of Free-Standing Superparamagnetic Nanocomposites. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 34, p. 13099–13104, Aug. 2008. ISSN 10.1021/jp8039548.
- [58] LAMBA, S.; ANNAPOORNI, S. Single domain magnetic arrays: role of disorder and interactions. **Eur. Phys. J. B**, v. 39, n. 19, p. 19-25, Jun. 2004. ISSN 10.1140/epjb/e2004-00165-2.
- [59] SHI, W. et al. Layer-by-Layer Self-Assembly: Toward Magnetic Films with Tunable Anisotropy. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 23, p. 13215–13223, Apr. 2015.
- [60] SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G.; MORAIS, P. C. Layer-by-Layer Assembly of Magnetic Nanostructures. **JON**, v. 1, n. 2, p. 101–119, Dezembro 2012.
- [61] ALIEV, F. G. et al. Layer-By-Layer Assembly of Core-Shell Magnetite Nanoparticles: Effect of Silica Coating on Interparticle Interactions and Magnetic Properties. **Adv. Mater.**, v. 11, n. 12, p. 1006 - 1010, Aug. 1999.
- [62] MAMEDOV, A. A.; KOTOV, N. A. Free-Standing Layer-by-Layer Assembled Films of Magnetite Nanoparticles. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5530-5533, May 2000.
- [63] YALÇIN, O. **Ferromagnetic Resonance: Theory and Applications**. 1. ed. Croatia: InTech, 2013.
- [64] MORAIS, P. C.; LARA, M. C. L.; SKEFF NETO, K. Electron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix. **Phil. Mag. Lett.**, v. 55, n. 4, p. 181-183, Dec. 1986. ISSN 10.1080/09500838708207553.
- [65] MORAIS, P. C. et al. Magnetic particle–particle interaction in frozen magnetic fluids. **J. Appl. Phys.**, v. 79, n. 10, p. 7931, Feb. 1996.
- [66] MORAIS, P. C.; LARA, M. C. F. L.; TOURINHO, F. A. A Resonance Study of Magnetic Interaction in Single-Particle Systems and Agglomerates. **J. Magn. Reson. Ser. A**, v. 121, n. 1, p. 70-73, Jul. 1996. ISSN 10.1006/jmra.1996.0138.
- [67] PRODAN, D. et al. Electron spin resonance in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed in a polymer matrix. **Meas. Sci. Technol.**, v. 10, n. 9, p. L41-L43, Sep. 1999.
- [68] NIKIFOROV, V. N. et al. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. **J. Alloy Compd.**, v. 569, p. 58-61, Feb. 2013.
- [69] SALADO, J. et al. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: An Electron Magnetic Resonance Study. **Chem. Mater.**, v. 23, n. 11, p. 2879–2885, May 2011. ISSN 10.1021/cm200253k.
- [70] GORIN, D. A. et al. Fabrication of planar iron oxide nanocomposite films and investigation of their optical and magnetic properties. **Proceedings of SPIE**, v. 6536, p. 653607 (8), Jun. 2007. ISSN 10.1117/12.753437.

- [71] GORIN, D. A. et al. Surface morphology and optical and magnetic properties of polyelectrolyte/magnetite nanoparticles nanofilms. **Tech. Phys.**, v. 54, n. 11, p. 1675–1680, Nov. 2009. ISSN 10.1134/S1063784209110206.
- [72] CULITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2<sup>a</sup>. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.
- [73] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **J. Appl. Phys.**, v. 30, n. 4, p. 120-129, Apr. 1959. ISSN 10.1063/1.2185850.
- [74] HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 3<sup>a</sup>. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2009.
- [75] AQUINO, R. et al. Size control of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, p. 23-25, Nov. 2002.
- [76] MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 225, n. 1-2, p. 37-40, Apr. 2001.
- [77] LU, A.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 46, n. 8, p. 1222 – 1244, Feb. 2007. ISSN 10.1002/anie.200602866.
- [78] KANG, Y. S. et al. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 9, p. 2209-2211, 1996.
- [79] SOLER, M. A. G. et al. **Superparamagnetic Iron Oxides**. Valencia: Publishers, American Scientific, v. 23, 2011. 513 – 532. p.
- [80] ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. 1<sup>a</sup>. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [81] MASSART, R.; DUBOIS, E. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 149, n. 1-2, p. 1-5, Aug. 1995. ISSN 10.1016/0304-8853(95)00316-9.
- [82] SEYMOUR, R.; CARRAHER, J. C. E. **Polymer Chemistry**. 6<sup>a</sup>. ed. New York: Marcel Dekke, 2003.
- [83] YOUNG, R. J. **Introduction to Polymers**. London: Chapman and Hall, 1981.
- [84] SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4<sup>a</sup>. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley & Sons, 2006.
- [85] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Quim. Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, Jul. 1996.
- [86] ALONSO, T. et al. Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH. **Soft Matt.**, v. 9, p. 1920–1928, Nov. 2013.

- [87] LUTKENHAUS, J. L.; HAMMOND, P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors. **Soft Matt.**, v. 3, n. 7, p. 804–816, Apr. 2007.
- [88] PATROCINIO, A. O. T.; PATERNO, L. G.; ILHA, N. Y. M. Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO<sub>2</sub> films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 41, p. 17954–17959, Sep. 2010.
- [89] 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, Dec. 2000.
- [90] 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, Aug. 2004.
- [91] LVOV, Y.; YAMADA, S.; KUNITAKE, T. Non-linear optical effects in layer-by-layer alternate films of polycations and an azobenzene-containing polyanion. **Thin Solid Films**, v. 300, n. 1-2, p. 107-112, May 1997.
- [92] BRAGA, G. S. et al. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 28, n. 4, p. 555-562, May 2008.
- [93] FENG, Z.; YAN, F. Preparation and tribological studies of nanocomposite films fabricated using spin-assisted layer-by-layer assembly. **Surf. Coat. Technol.**, v. 202, n. 14, p. 3290-3297, Apr. 2008.
- [94] HU, X. et al. Fabrication, Characterization, and Application in SERS of Self-Assembled Polyelectrolyte–Gold Nanorod Multilayered Films. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 41, p. 19385–19389, Sep. 2005.
- [95] KIEL, M. et al. Structural characterization of a spin-assisted colloid-polyelectrolyte assembly: stratified multilayer thin films. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18499-18502, Dec. 2010.
- [96] WANG, F. et al. Layer-by-Layer Assembly of Aqueous Dispersible, Highly Conductive Poly(aniline-co-o-anisidine)/Poly(sodium 4-styrenesulfonate)/MWNTs Core–Shell Nanocomposites. **Langmuir**, v. 24, n. 11, p. 5825-5831, Apr. 2008.
- [97] ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 21, n. 6, p. 569–594, Jun. 1966. ISSN 10.1016/0095-8522(66)90018-3.
- [98] LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II Liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 39, n. 9, p. 1848–1906, Sep. 1917. ISSN 10.1021/ja02254a006.
- [99] BLODGETT, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 57, n. 2, p. 1007–1022, Jun. 1935. ISSN 10.1021/ja01309a011.

- [100] 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. ISSN 10.1002/masy.19910460145.
- [101] PATERNO, L. G.; MATTOSO, H. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, v. 24, n. 2, p. 228-235, Apr. 2001. ISSN 10.1590/S0100-40422001000200013.
- [102] SOLER, M. A. G. et al. Assembly of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, p. 653 (10), Mar. 2012.
- [103] DALLAS, P. et al. Characterization, electrical and magnetic properties of polyaniline/maghemite nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 5019-5026, Sep. 2006. ISSN 10.1088/0957-4484/17/19/041.
- [104] GASS, J. et al. Superparamagnetic Polymer Nanocomposites with Uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Dispersions. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, n. 1, p. 71-75, Nov. 2005. ISSN 10.1002/adfm.200500335.
- [105] HSIEH, T. et al. Electromagnetic properties of polyaniline/maghemite nanocomposites. **Synthetic Met.**, v. 156, n. 21-24, p. 1355-1361, Dec. 2006. ISSN 10.1016/j.synthmet.2006.10.005.
- [106] 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, Oct. 1994. ISSN 10.1016/0304-8853(94)90207-0.
- [107] SINGH, K. et al. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, Oct. 2007. ISSN 10.1002/pat.1003.
- [108] 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, Jan. 2000. ISSN 10.1351/pac200072010157.
- [109] 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.
- [110] WANG, Z. et al. Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 320, n. 16, p. 2132-2139, Aug. 2008. ISSN 10.1016/j.jmmm.2008.03.043.
- [111] JOO, J.; EPSTEIN, A. J. Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 65, n. 18, p. 2278-2280, oct. 1994. ISSN 10.1063/1.112717.

- [112] MAKEIFF, D. A.; HUBER, T. Microwave absorption by polyaniline–carbon nanotube composites. **Synthetic Met.**, v. 156, n. 7-8, p. 497-505, Apr. 2006. ISSN 10.1016/j.synthmet.2005.05.019.
- [113] 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, May 2008. ISSN 10.1109/JSEN.2008.922687.
- [114] LEE, G.; KIM, J.; LEE, J. Development of magnetically separable polyaniline nanofibers for enzyme immobilization and recovery. **Enzyme Microb. Technol.**, v. 42, n. 6, p. 466–472, May 2008. ISSN dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.12.006.
- [115] SCHMOOL, D. S. et al. The role of dipolar interactions in magnetic nanoparticles: Ferromagnetic resonance in discontinuous magnetic multilayers. **J. Appl. Phys.**, v. 101, n. 10, p. 103907 (9), Mar. 2007.
- [116] CHAPERT, C. et al. Ferromagnetic resonance studies of very thin cobalt films on a gold substrate. **Phys. Rev. B**, v. 34, n. 5, p. 3192-3197, Sep. 1986.
- [117] KOPYL, S. et al. FMR study of carbon nanotubes filled with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **J. Magn. Magn. Matter.**, v. 358-359, p. 44–49, May 2014.
- [118] SMIT, J.; BELJERS, H. G. Ferromagnetic Resonance Absorption In BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, A Highly Anisotropic Crystal. **Philips Res. Rep.**, v. 10, p. 113-130, Feb. 1955.
- [119] FARLE, M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. **Rep. Prog. Phys.**, v. 61, n. 7, p. 755–826, Sep. 1998.
- [120] VONSOVSKII, S. V. **Ferromagnetic Resonance**. 1<sup>a</sup>. ed. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [121] LANDAU, L.; LIFSHITS, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. **Phys. Z. Sowjet.**, v. 8, p. 153-169, 1935.
- [122] SALIKHOV, K. M.; ZAVOISKAYA, N. E. Zavoisky and the Discovery of EPR. **Resonance**, v. 20, n. 11, p. 963–968, Nov. 2015.
- [123] GRIFFITHS, J. H. E. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. **Nature**, v. 158, p. 670-671, Oct. 1946.
- [124] SNOEK, J. L. Gyromagnetic resonance in ferrites. **Nature**, v. 160, p. 90, Jul. 1947.
- [125] KITTEL, C. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption. **Physica**, v. 73, n. 2, p. 155-161, Jan. 1948.
- [126] POLDER, D. VIII. On the theory of ferromagnetic resonance. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 40, n. 300, p. 99-115, Aug. 1948.
- [127] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnético em Sólidos**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Edusp, 2009.

- [128] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. New York: Oxford University Express, 2001.
- [129] SPALDIN, N. **Magnetic Materials**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [130] STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. **Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics**. Heidelberg: Springer, v. 152, 2006 - (Springer Series in Solid-State Sciences).
- [131] AHARONI, A. **Introduction to the theory of ferromagnetism**. 2<sup>a</sup>. ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [132] JACOBI, D. M. et al. Angular and frequency dependence of standing spin waves in FePt films. **J. Appl. Phys.**, v. 111, p. 033911(5), Jan. 2012.
- [133] NÉEL, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. **J. Phys. Radium**, v. 15, n. 4, p. 225-239, Avr. 1954.
- [134] CHU-BING, C.; DAO-SHENG, D. Ferromagnetic resonance line width studies of Au/Co multilayers. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 114, n. 3, p. 249-251, Aug. 1992.
- [135] GESHEV, J.; PEREIRA, L. G.; SCHMIDT, J. E. Angular dependence of the exchange bias obtained from magnetization and ferromagnetic resonance measurements in exchange-coupled bilayers. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 184411 (5 pp), Oct. 2001.
- [136] MARKO, D. **Magnetostatics and Dynamics of Ion Irradiated NiFe/Ta Multilayer Films Studied by Vector Network Analyzer Ferromagnetic Resonance**. Dresden: Faculdade de Matemática e Ciências Naturais da Universidade de Tecnologia de Dresden., 2010.
- [137] GILBERT, T. L. A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials. **IEEE Trans. on Magn.**, v. 40, n. 6, p. 3443 - 3449, Nov. 2004.
- [138] POLDER, D. On the Quantum Theory of Ferromagnetic Resonance. **Phys. Rev.**, v. 73, n. 1, p. 1116 - 1116, May 1948.
- [139] SUHL, H. Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite Between One and Two Kilomegacycles. **Phys. Rev.**, v. 97, n. 2, Jan. 1955.
- [140] GIENIUSZ, R. et al. Magnetic anisotropy FMR studies of Co films grown between Mo or Au buffer and Mo or Au overlayers. **J. Magn. Magn. Matter.**, v. 310, p. 2198–2200, Mar. 2007.
- [141] GROSS, M. A. **Propriedades Eletroquímicas de Filmes de Óxido de Grafeno com Nanopartículas de ZnO**. Brasília: DISSERTAÇÃO DE MESTRADO , 2017.
- [142] SOLER, M. A. G. et al. Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 272, p. 2357-2358, May 2004.

- [143] DA SILVA, S. W. et al. Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation. **IEEE Trans. Magn.**, v. 39, n. 5, p. 2645-2647, Sep. 2003.
- [144] LETTI, C. J. et al. The role of polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles. **J. Solid. State Chem.**, v. 246, n. 1, p. 57-64, Feb. 2017.
- [145] DEGIORGI, L.; BLATTER-MORKE, I.; WACHTER, P. Magnetite - Phonon Modes and the Verwey Transition. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 35, n. 11, p. 5421-5424, Apr. 1987.
- [146] MALVERN. **Zetasizer**: nano series user manual. [S.l.]: Malvern, v. 1.1, 2013.
- [147] SOLER, M. A. G. et al. **Superparamagnetic Iron Oxides**. Valencia: American Scientific Publishers, v. 23, 2011.
- [148] SOUZA, A. R. C. **Nanocompósitos Biopoliméricos com Nanopartículas de Óxido de Ferro Obtidos por Automontagem**. [S.l.]: Dissertação: Universidade de Brasília, 2016.
- [149] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [150] CASILLAS, P.E.G.; GONZALEZ, C. A. R.; PÉREZ, C. A. M. Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles. In: T., T. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. [S.l.]: InTech, 2012. Cap. 21.
- [151] TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 36, n. 1, p. R182–R197, Jun. 2003.
- [152] LI, Y. S.; CHURCH, J. S.; WOODHEAD, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. **J. Magn. Mater.**, v. 324, n. 1, p. 1543-1550, Dec. 2012.
- [153] FARIMANI, M. H. R. et al. Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites synthesized with hydrophilic citrate-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seeds via a sol-gel approach. **Physica A**, v. 53, n. 1, p. 207-216, May 2013.
- [154] SOLER, M. A. G.; FANYAO, Q. Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles. In: KUMAR, C. S. S. R. **Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Berlin: Springer, 2012. p. 379-416.
- [155] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Sol. Stat. Chem.**, v. 174, n. 2, p. 424-430, Set. 2003.
- [156] 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, 2005.

- [157] SOLER, M. A. G.; FANYAO, Q. Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles. In: \_\_\_\_\_ **Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Berlin: Springer-Verlag, 2012. p. 379-417.
- [158] DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; OLIVEIRA, M. T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. **J. Raman Spectrosc.**, v. 28, n. 11, p. 873-878, Nov. 1997.
- [159] VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. et al. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **J. Nanopart. Res.**, v. 13, n. 4, p. 1663–1676, Apr. 2011. ISSN 10.1007/s11051-010-9920-7.
- [160] GUBIN, S. P. (Ed.). **Magnetic Nanoparticles**. Moscow: Wiley-CVH, 2009.
- [161] SAUO, C.-N. et al. Magnetic and Optical Properties of Isolated Magnetite Nanocrystals. **Mat. Trans.**, v. 48, n. 5, p. 1143-1148, Apr. 2007.
- [162] 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, Fevereiro 2002.
- [163] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- [164] MAMMA, K.; SIRAJ, K.; MEKA, N. Synthesis and effect of secondary dopant on the conductivity of conducting polymer polyaniline. **J. Polym. Eng.**, v. 33, n. 9, p. 785-792, Nov. 2013.
- [165] MALIKOVA, N. et al. Layer-by-Layer Assembled Mixed Spherical and Planar Gold Nanoparticles: Control of Interparticle Interactions. **Langmuir**, v. 18, p. 3694-3697, Mar. 2002.
- [166] SILVA, S. W. et al. Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation. **IEEE T. Magn.**, v. 39, n. 5, p. 2645-2647, Sep. 2003.
- [167] TRCHOVÁ, M. et al. Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. **Electrochim. Acta**, v. 122, p. 28-38, Mar. 2014.
- [168] MORAIS, P. C. et al. Raman spectroscopy in magnetic fluids. **Biomol Eng.**, v. 17, n. 2, p. 41-9., Jan. 2001.
- [169] LETTI, C. J. **Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman**. Brasília: Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2013.
- [170] 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, Dec. 1999.
- [171] HUANG, W.-S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **J. Chem. Soc. Faraday Trans 1**, v. 82, n. 1, p. 2385-2400, 1986.

- [172] PEDDIS, D. et al. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 21, n. 12, p. 125705, Mar. 2010.
- [173] CHEN, X. et al. Superparamagnetism versus superspin glass behavior in dilute magnetic nanoparticle systems. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 21, p. 214436, Dec. 2005.
- [174] BARNAKOV, Y. A. et al. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 65, n. 1, p. 1005-1010, Oct. 2004.
- [175] TOULEMON, D. et al. Enhanced Collective Magnetic Properties Induced by the Controlled Assembly of Iron Oxide Nanoparticles in Chains. **Adv. Funct. Mater.**, v. 26, p. 2454–2462, Apr. 2016.
- [176] MORRISH, A. H. **The Physical Principles of Magnetism**. 1. ed. New York: IEEE Press, 2001.
- [177] MCGUIGAN, L. et al. In-plane magnetic anisotropies in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films on vicinal MgO(100). **Phys. Rev. B**, v. 77, n. 1, p. 174424, May 2008.
- [178] BERNE, B. J.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering - With Applications To Chemistry, Biology, And Physics**. New York: Dover Publications, 2000.
- [179] POPPLEWELL, J.; SAKHNINI, L. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 149, n. 1-3, p. 72-78, Aug. 1995.
- [180] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. H. Atomic Force Microscope. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, n. 9, p. 930-933, Mar. 1986.
- [181] PEREIRA-DA-SILVA, M. A. **Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica**. Universidade de São Paulo, São Carlos: Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, v. Tese (Doutorado), 2001.
- [182] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501–502, Mar. 1928.
- [183] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Unesp, 2008.
- [184] FERRARO, J.; NAKAMOTO, O. K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2<sup>a</sup>. ed. San Diego: Academic Press, 2002.
- [185] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy**. 3<sup>a</sup>. ed. Bellingham: Thomson Learning, 2001.
- [186] FAGALY, R. L. Superconducting quantum interference device instruments. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 77, p. 101101 (44), Oct. 2006.
- [187] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 22, n. 3, p. 406-410, Aug. 2000.

- [188] TUMANSKI, S. **Handbook of magnetic measurements**. Warsaw: CRC Press, 2011.
- [189] ARAUJO, A. E. P. **Propriedades magnéticas de manganitas, fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidirecional**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, v. Tese de doutorado, Março de 2002.
- [190] SOUSA, M. A. **Estudo do fenômeno de exchange bias em bicamadas NiFe/IrMn e tricamadas NiFe/IrMn/Co**. Goiania: Universidade Federal de Goiás, v. Tese de Doutorado., 2013.
- [191] WEBER, R. T. **Xenon users guide**. 1.3. ed. Billerica: Brucker Biospin Corporation, 2011.

## **Anexo - Artigos publicados**

## Iron Oxide Nanostructured Electrodes for Detection of Copper(II) Ions

J. G. M. Santos<sup>1</sup>, J. R. Souza<sup>1</sup>, C. J. Letti<sup>2</sup>, M. A. G. Soler<sup>2</sup>, P. C. Morais<sup>2,3</sup>,  
M. A. Pereira-da-Silva<sup>4,5</sup>, and L. G. Paterno<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília DF 70910-900, Brazil

<sup>2</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF 70910-900, Brazil

<sup>3</sup>School of Automation, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

<sup>4</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos SP 13560-970, Brazil

<sup>5</sup>Centro Universitário Central Paulista—UNICEP, São Carlos SP 13563-470, Brazil

Iron oxide nanostructured (ION) electrodes were assembled layer-by-layer onto ITO-coated glass substrates and their structure, morphology, and electrochemical properties were investigated, the latter aiming at the development of a chemical sensor for  $\text{Cu}^{2+}$ . The electrodes were built by immersing the substrate alternately into an aqueous colloidal suspension of positively charged magnetite nanoparticles ( $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$ , 8 nm) and an aqueous solution of anionic sodium sulfonated polystyrene (PSS). The adsorption of both materials was monitored *ex-situ* by UV-vis spectroscopy and it was found that their amount increase linearly with the number of deposition cycles. The resulting films feature a densely-packed structure of magnetite nanoparticles, as suggested by AFM and Raman spectroscopy, respectively. Cyclic voltammograms of electrodes immersed in acetate buffer (pH 4.6) displayed three electrochemical events that were tentatively ascribed to the reduction of Fe(III) oxy-hydroxide to magnetite, reduction of maghemite to magnetite, and finally oxidation of magnetite to maghemite. The effect of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$  bilayers on the ION electrode performance was to increase the anodic and cathodic currents produced during electrochemical oxidation-reduction of the  $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$  redox couple. With more bilayers, the ION electrode provided higher anodic/cathodic currents. Moreover, the redox couple exhibited a quasi-reversible behavior at the ION electrode as already observed with other working electrode systems. Fitting of voltammetry data have provided the apparent electron transfer constants, which were found to be higher in ION electrodes for both redox couples ( $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$  and  $\text{Cu}^{2+/0}$ ). By means of differential pulsed anodic stripping voltammetry, the ION electrodes were found to respond linearly to the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous samples in the range between  $1.0$  and  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and displayed a limit of detection of  $0.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The sensitivity was  $\sim 0.6 \mu\text{A}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . In standard addition and recovery experiments performed with tap water the recovery was about 102%–119%. In similar experiments conducted with ground and instant coffee samples the recovery was 92.5% and 103%, respectively. Furthermore, the ION electrodes were almost insensitive to the presence of common interfering ions, such as  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ , even at concentrations ten times higher than that of  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Keywords:** Iron Oxide Electrodes, Magnetite Nanoparticles, Layer-by-Layer Deposition, Cu(II), Chemical Sensor.

### 1. INTRODUCTION

The electrochemistry of iron oxide nanoparticles (ION) has been playing a main role in energy conversion, storage and chemical sensing devices. ION ally easy and

low cost preparation to a wide range of nanostructures and (photo)electrochemical properties. Photoelectrodes of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles have taken advantage on their enhanced surface area and semiconducting behavior to reach, via water splitting, a 2.1% conversion efficiency of solar light into molecular hydrogen.<sup>1</sup> The perspective

\* Author to whom correspondence should be addressed.

of a 16.8% theoretical efficiency for such electrodes has attracted the attention of several research groups worldwide and has established itself as an exciting new research field. In chemical sensing, ION have been employed to improve the properties of nanostructured electrodes towards detection of some biochemical analytes, including hydrogen peroxide, dopamine (DA), urea, and glucose.<sup>2–10</sup> In this type of devices, ION may act in different ways such as an electro catalyst, anchoring matrix for enzymes or hemoglobin, or even in the improvement of the electrode's life-time. ION have also been used as active elements for sensing of reducing gases and metal cations in solution.<sup>11–14</sup>

Adekunle et al.<sup>2</sup> have employed magnetite nanoparticles (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ~30 nm) electrochemically deposited onto single-walled carbon nanotubes (SWCNT)-modified electrodes to improve DA detection. They have found that these nanoparticles are responsible for an electrocatalytic effect enabled by the electronic interaction with SWCNT as well as by their specific interaction (chelate formation via Fe<sup>3+</sup>) with DA molecules. Cao and Hu<sup>5</sup> and Zhao et al.<sup>6</sup> have observed that np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> can act on the direct electron transfer between hemoglobin and pyrolytic graphite electrodes, thus improving the biocatalytic activity towards the reduction of oxygen, hydrogen peroxide, trichloroacetic acid, and nitrite. They have also found that np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provide a more compatible matrix for proteins such as hemoglobin while preventing their denaturation. Cummings et al.<sup>7</sup> have found that an ITO-coated electrode modified with maghemite nanoparticles ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ~10 nm) may exhibit Fe(IV) surface species that are reactive towards oxidation of glucose to gluconolactone in carbonate buffer medium. McKenzie et al.<sup>8</sup> have shown that hydrous ferric oxide nanoparticles adsorbed onto boron-doped diamond electrodes act as an efficient electrocatalyst in a heterogenous Fenton-type process that drives the oxidation of hydroxide to dioxygen.

Electrodes based on ION can be made by different deposition procedures. Among them, the layer-by-layer (LbL) assembly of colloidal ION with different polyelectrolytes has proven to be a quite simple yet very effective strategy for the production of multilayered nanocomposite films with predefined volume fraction and spatial distribution of ION.<sup>15</sup> The LbL deposition procedure consists on transferring one-by-one colloidal ION and polyelectrolyte layers to a solid substrate that is immersed alternately into their respective solutions/dispersions. The electrostatic mode of adsorption implies that a same amount of material is adsorbed per layer (deposition cycle) so that film thickness and mass loading can be controlled by setting the number of layers at a previously defined value.<sup>15,16</sup> In previous contributions, we have observed that the LbL assembly permits one to control the volume fraction and, consequently, inter-particle distances in nanocomposite films made of polyaniline or sodium sulfonated polystyrene (PSS) with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.<sup>17–19</sup>

This feature made it possible to tune the electrical conductivity and the strength of magnetic dipolar interactions (in a wide range of energy) within the nanocomposite. The LbL assembly has also been used to control of the ion sensitivity of chemical sensors based on nanocomposite films made with cobalt ferrite nanoparticles and conducting polyelectrolytes.<sup>12</sup>

In the present contribution, we have engineered iron oxide nanostructured electrodes for detection of Cu<sup>2+</sup>. The electrodes were built on top of ITO-coated glass substrates by LbL depositing nanocomposite films of positively-charged np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (8 nm) and anionic PSS, or else (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>n</sub>, where *n* stands for the number of deposited bilayers. The structure of electrodes was assessed by UV-vis and Raman spectroscopy whereas the morphology was investigated by atomic force microscopy. Cu<sup>2+</sup> is known for its importance as a micronutrient as well as an active component in fungicides for the protection of crops from fungal attacks.<sup>20,21</sup> For example, coffee trees are rather susceptible to fungal diseases, such as coffee berry disease (*Colletotrichum coffeanum*) and leaf rust (*Hemileia vastatrix*), which are protected with Cu-based fungicides.<sup>22</sup> Nonetheless, the spraying of such fungicides in coffee plantation contaminates the upper soil as well as coffee berries and leaves.<sup>23</sup> Indeed, higher concentration of Cu<sup>2+</sup> ions may pose serious risk to human consumers. Measuring of Cu<sup>2+</sup> contents in coffee also determines its geographical growing location.<sup>24</sup> Therefore, detection and quantification of Cu<sup>2+</sup> ions in coffee, either in coffee leaves or berries and ground coffee are key issues for the improvement of food safety and tracking of this food product. As far as we know, ION-based electrodes have never been tested for this purpose. The use of LbL ION-based electrodes in chemical sensing is potentially promising once they are easily produced at low cost and can have their performance tuned by the electrode's supramolecular assembly.

The electrochemical parameters of the ITO-(np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>n</sub> electrodes, including  $\Delta E_p$  and apparent electron transfer constants as a function of the number of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS bilayers (*n*) were assessed by cyclic voltammetry (CV). Their analytical application was evaluated by differential pulsed anodic stripping voltammetry (DPASV) with artificially contaminated water samples as well as ground and instantaneous coffee.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Materials

Sodium sulfonated polystyrene (PSS, *M<sub>w</sub>* 70,000 g mol<sup>-1</sup>), FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, NaOH, HClO<sub>4</sub>, and 3-mercapto propanesulfonic acid sodium salt (3-MPS) were purchased from Sigma-Aldrich (Brazil). K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, acetic acid, nitric acid, hydrogen peroxide 30%, and sodium acetate were purchased from Merck (Germany) and Vetec (Brazil). All chemicals were

analytical grade or better and used as received. Standard solutions of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  at  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  purchased from Fluka were employed as source of interfering ions. Optical (BK7 type) and ITO-coated ( $30 \text{ ohm} \cdot \text{sq}$ ) glass slides ( $1 \times 10 \times 25 \text{ mm}$ ) were employed as substrates for nanocomposites film depositions, and for UV-vis spectroscopy characterization and electrochemical measurements, respectively. BK7 slides with a gold-sputtered coating layer (Au-coated) were used to prepare samples for Raman spectroscopy. All experiments (nanoparticle synthesis, solutions preparation, and substrate cleaning) used exclusively ultra-pure water ( $18 \text{ Mohm} \cdot \text{cm}$ ) provided by a Milli-Q Millipore water purification system.

Preparation of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  was carried out by co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) ions with NaOH.<sup>25</sup> In a typical run, an aqueous solution containing iron ions in a 1:2 mole ratio of Fe(II)/Fe(III) was added drop wise to a solution of NaOH kept stirred by a magnet bar at room temperature. After the complete addition of the iron ions solution, the reaction mixture was kept stirring for additional 30 minutes at the same temperature. The black precipitated of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  was then isolated from the supernatant reaction mixture by decantation and washed (3 times) with ultra-pure water. The stoichiometry for the co-precipitation reaction synthesis is as follows:<sup>25</sup>



The isolated particles were dispersed in aqueous  $\text{HClO}_4$  solution (pH 3) with magnetic stirring for 18 h. After the stirring step, the as-obtained colloidal dispersion was sonicated for more 10 min. and then centrifuged (4500 rpm, 10 min.) to remove insoluble and aggregated particles. This final colloidal dispersion of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  was employed as source of nanoparticles for film depositions. The acidic medium protonates nanoparticles' surface and thus ensures the colloidal stability through electrostatic repulsion forces. The iron concentration (in  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) of colloidal dispersions was determined by combining atomic and UV-vis absorption spectroscopies.

## 2.2. Nanocomposites Film Depositions

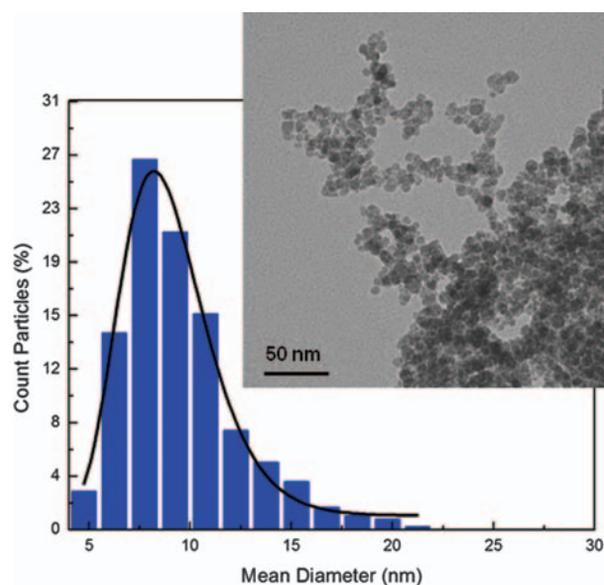
The optical glass slides were previously cleaned in a two-step cleaning procedure with piranha solution and RCA solution, as described elsewhere.<sup>26</sup> ITO-coated slides were gently rubbed with neutral detergent soap and left soaked into diluted detergent solution for 20 min in an ultrasonic bath. The detergent was removed with plenty of water. The substrates were then soaked into ultra-pure water and left in ultrasonic bath for more 20 min. Au-coated slides were functionalized with sulfonic groups by soaking them into a 3-MPS aqueous solution ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) overnight. A colloidal suspension of positively-charged  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  ( $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) and the anionic PSS solution ( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , pH 3.0  $\text{HClO}_4$ ) were used for all nanocomposites' depositions. The depositions were performed via the LbL procedure in which the substrate was alternately immersed

into the  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  suspension and the PSS solution, followed by washing and drying steps in between. The time of immersion of substrates (adsorption time) was set in 3 min. for both materials with a washing step of 20 s. Drying was performed with a  $\text{N}_2$ -gas flow. The deposition cycles resulted in multilayered nanocomposites with the repeating unit  $(\text{np-Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS})_n$  where  $n$  stands for the number of deposition cycles (= number of bilayers). The conditions here employed for depositions followed those used in previous studies.<sup>19</sup> This deposition procedure was equally employed for all types of substrates (optical glass, ITO-coated, and Au-coated glass slides). All depositions were performed by hand at  $25^\circ \text{C}$ .

## 2.3. Characterization

The size and morphology of the as synthesized  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  was evaluated by TEM (Jeol Jim 1011, 80 kV). TEM samples were prepared by dropping a highly diluted suspension of positively charged  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  onto copper grids (TedPela) and allowing them to dry in a silica-filled borosilicate glass desiccator. The  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  were approximately spherical with a diameter of  $8.7 \pm 0.1 \text{ nm}$  according to the log-normal fitted size distribution presented in Figure 1. The co-precipitation route invariably leads to polydisperse samples. A typical micrograph of the  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  sample is shown as the inset of Figure 1.

The zeta potential of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  in the colloidal suspension was measured with a Malvern Zetasizer Nanoseries Nano Z590 and the value found was  $+46 \text{ mV}$ . The adsorption of each  $(\text{np-Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS})$  bilayer was measured *ex situ* by UV-vis spectroscopy (Varian Cary 5000). The vibrational structure of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  in the nanocomposites was



**Figure 1.** TEM micrograph of  $\text{np-Fe}_3\text{O}_4$  (from colloidal suspension sample, inset) and the particle's size distribution (histogram) accompanied by the curve fitting (solid line) with a log-normal distribution function.

evaluated by Raman spectroscopy (Jobin Yvon T 64000, laser line at 514 nm). The morphology of nanocomposites was assessed by AFM (Digital MultiMode Nanoscope IIIa, tapping mode).

The electrochemical characterizations (CV and DPASV) of ION electrodes were all conducted in a Autolab potentiostat system (EcoChimie, PGSTAT 30) with a three electrode configuration cell comprised by a Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter-electrode and the working electrode being the ITO-coated glass modified with the (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>n</sub> bilayers. ION electrodes with  $n = 1, 3, 5, 7,$  and  $10$  bilayers were built and characterized. The electrolyte was an acetate buffer solution (pH 4.6), which was chosen to ensure Cu<sup>2+</sup> solubility and nanocomposites' stability. Before each measurement run, the electrochemical cell was purged with N<sub>2</sub>-gas flow for 300 s and then followed by a rest period of 120 s. CV scans were performed at different scan rates in pure acetate (to identify working potential window) and in Fe(CN)<sup>-3/-4</sup> redox pair solution (1 mmol·L<sup>-1</sup>). From these measurements the thermodynamic and kinetic parameters of ION electrodes were determined; the formal reduction potential ( $E^0$ ), the apparent electron-transfer rate constant ( $k_{app}^o$ ), separation peak potentials ( $\Delta E_p$ ), and electron transfer coefficient ( $\alpha$ ).

The analytical application of ION electrodes was evaluated by DPASV in Cu<sup>2+</sup> aqueous solutions (0.49; 0.98; 2.0; 3.9 and 7.9  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and coffee samples. Ground (GC) and instant coffee (IC) samples were purchased in the local market and digested according to the following procedure before Cu<sup>2+</sup> determinations were performed. One gram ( $\pm 1$  mg) of coffee sample was suspended in a mixture of 10.0 mL of concentrated nitric acid and 3.0 mL of hydrogen peroxide, and then digested in a microwave oven (Provecto Analitica, DGT 100 Plus) according to a programmed heating ramp: (1) 6 min. at 450 W; (2) 4 min. at 650 W; (3) 6 min. at 850 W; (4) 5 min. at 800 W. After this treatment, the sample was transferred to a volumetric flask (25.0 mL) to which 10.0 mL of sodium acetate 2.0 mol·L<sup>-1</sup> was added. The remaining volume was completed with ultrapure water. In a typical DPASV measurement run, the working electrode was initially (and before each measurement step) conditioned at +0.3 V for 90 s, followed by an accumulation step at -0.4 V for 180 s, and finally, the determination step was performed by applying a differential pulse from -0.4 V to +0.3 V (pulse amplitude: 50 mV; scan rate: 5 mV·s<sup>-1</sup>; pulse time: 40 ms). Standard addition and recovery experiments were performed with tap water and coffee samples. These experiments allowed estimation of the sensitivity and the limit of detection (LD) of ION electrodes to Cu<sup>2+</sup>. The LD was determined from the analytical curve, according to Eq. (1):

$$LD = 2 \frac{s_y t}{a_1} \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) + 1 + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{a_1^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (1)$$

where  $s_y$  is the standard deviation,  $t$  is the Student distribution,  $a_1$  is the slope for the linear regression of the

analytical curve,  $N$  is the number of measurements,  $y_c$  is the superior limit of the confidence interval,  $y$  is the analytical signal, and  $x_i$  is the analyte concentration.

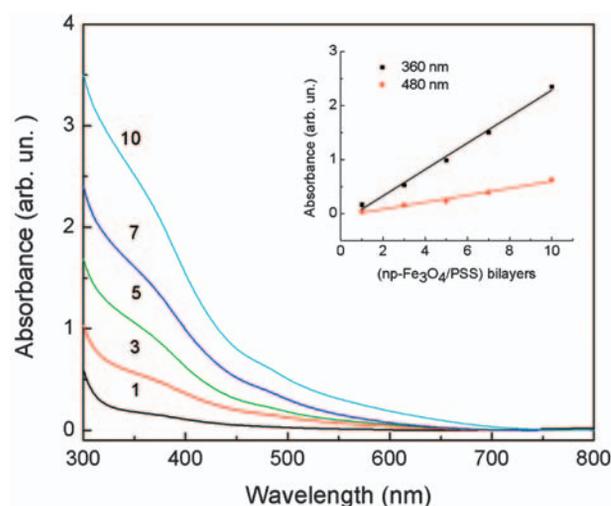
The amount of Cu<sup>2+</sup> in tap water and coffee samples was also determined by atomic absorption spectroscopy (Varian, model AA240FS) performed under the following conditions: air/acetylene flame (air flow 13.5 L·min<sup>-1</sup>; acetylene flow: 2.0 L·min<sup>-1</sup>); Cu<sup>2+</sup> concentration range: 7.9 to 94.1  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; UV detection at 324.8 nm.

The influence of some interfering ions was also investigated. For that purpose, standards of Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup> were separately added to a 2.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Cu<sup>2+</sup> aqueous solution. The standards were added at three concentration levels of interference: 0.25, 2.5, and 25.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The analytical signal (height peak) was calculate as relative to the analytical signal of pure Cu<sup>2+</sup> solution (2.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in the absence of the interfering ion).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Deposition, Structure and Morphology of Nanocomposites

The deposition of nanocomposites (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) onto BK7 glass slides was monitored *ex situ* by UV-vis spectroscopy. The spectra were recorded after every deposited (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayer. As shown in Figure 2, spectra of nanocomposites are rather structureless and display two subtle shoulders at 480 nm and 360 nm. These features are typical of magnetite and are ascribed to the Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> electron transfer process in the inversed spinel crystal structure.<sup>27</sup> Those bands have been also referred to as the indirect band gap transition. PSS absorbs only at 270 nm due to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of its sulfonated

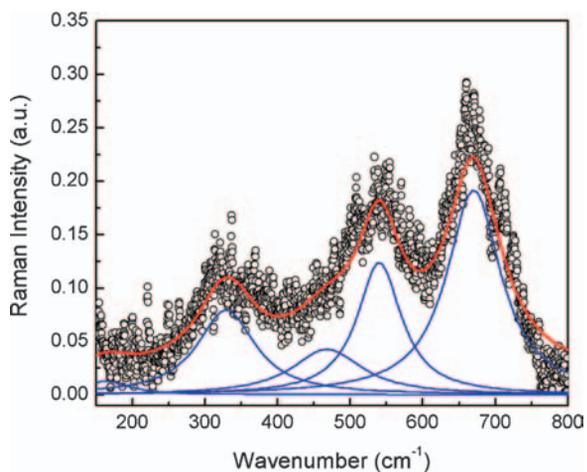


**Figure 2.** UV-vis spectra of nanocomposites with different numbers ( $n$ ) of bilayers (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS), as indicated ( $n = 1, 3, 5, 7,$  and  $10$ ). The inset graphic shows the dependence of nanocomposite's absorbance with the number of adsorbed bilayers, measured at 360 nm and 480 nm. The straight lines represent the best curve fitting ( $r^2 = 0.990$  for 360 nm and  $r^2 = 0.978$  for 480 nm).

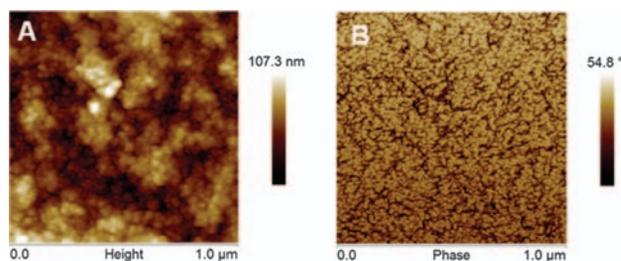
benzene rings and, therefore, it does not contribute to the nanocomposites' absorption in the measured wavelength range (from 800 to 300 nm). After inspecting the inserted graphic in Figure 2 it is clearly noted that the absorbances of these two shoulders increase linearly with the number of bilayers. Therefore, it can be concluded that each bilayer contributes with a constant amount of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as already reported for similar systems.<sup>12, 18, 19, 26, 28</sup> Since the adsorption process is electrostatically driven, it depends on the mutual charge compensation between depositing electrolyte materials. Therefore, it can be assumed that the amount of adsorbed of PSS is also constant at each bilayer.

As pointed out previously,<sup>29</sup> Raman as well as FT-IR spectra<sup>30</sup> give unique fingerprints for each iron oxide phase so that discrimination and identification of phases can be accomplished unequivocally. The Raman spectrum of a (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> nanocomposite film, recorded under 0.3 mW power excitation intensity, is presented in Figure 3. The spectrum displays three main bands that are then adjusted by five lorentzians ascribed to magnetite vibration modes, as follows:<sup>31</sup>  $T_{2g}^1$  (193 cm<sup>-1</sup>);  $E_g$  (328 cm<sup>-1</sup>);  $T_{2g}^2$  (470 cm<sup>-1</sup>);  $T_{2g}^3$  (540 cm<sup>-1</sup>); and  $A_{1g}$  (670 cm<sup>-1</sup>). It is worth mentioning that the maghemite phase, indicated by a vibrational mode at 720 cm<sup>-1</sup>, is absent in the nanocomposite.

The AFM images (topography and phase) of the (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> nanocomposite film are shown in Figure 4. The topography image (Fig. 4(a)) shows a densely-packed layer of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The featured sizes in AFM images corroborate the sizes of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the colloidal suspension as measured by TEM. Some np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aggregates are also present. The phase image (Fig. 4(b)) reveals that np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (lighter features) are surrounded by a softer PSS layer (darker contours). As already observed in previous investigations, in the LbL assembly the ION readily adsorb onto the plain substrate as well as onto already adsorbed bilayers.<sup>17, 32</sup> They prefer to adsorb into the voids left



**Figure 3.** Raman spectrum of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> nanocomposite film. Laser line: 514 nm; power excitation intensity: 0.3 mW.



**Figure 4.** Topographic (a) and phase (b) AFM images of a (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> nanocomposite film.

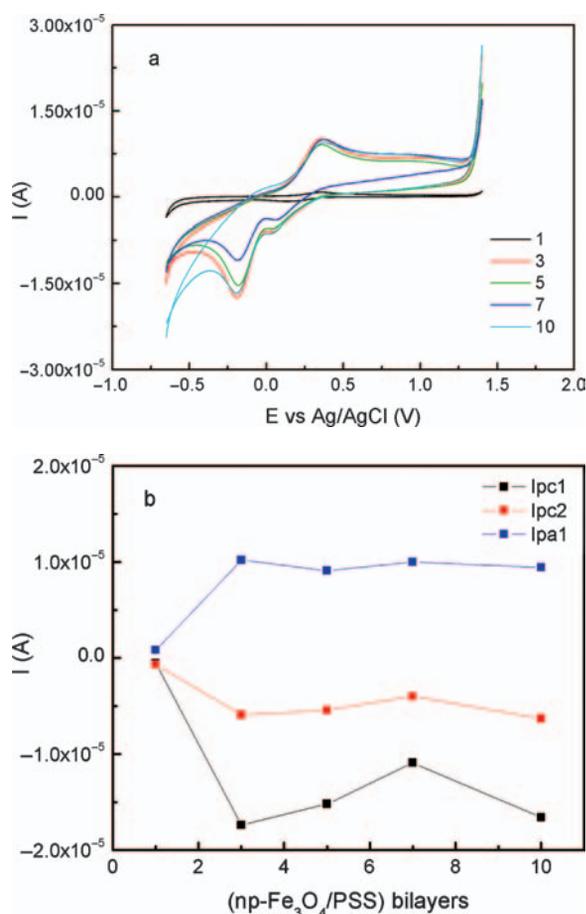
between particles of the underneath layer to form more compact layers instead of adsorbing on top of them. These voids, as well as the nanoparticles' surfaces, are coated with polyelectrolyte that serves as an anchoring site for the upcoming nanoparticles. In fact, the rms surface roughness of nanocomposite films increased from 7.5 nm for the very first np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single layer to 12.1 nm (5 np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS bilayers) and finally to 15 nm for 10 bilayers. Thereafter, the roughness remained constant what corroborates the assumption made before that upcoming nanoparticles set into the voids left around nanoparticles from the previous layers.

### 3.2. Electrochemical Properties

The electrochemical properties of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) electrodes were studied by CV. The CV enables one the observation of redox reaction dynamics and provides data for determination of the electrochemical window and the kinetics and thermodynamics parameters of electrodes, such as electron transfer rate constants and formal potentials. Figure 5 shows the electrochemical behavior of electrodes with different number of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers investigated in acetate buffer (pH 4.6) at 50 mV · s<sup>-1</sup> scan rate. The voltammograms shown in Figure 5(a) share similar features, including two cathodic waves set at -192 mV and +41 mV and an anodic one at +360 mV, all for the three bilayer electrode. For the electrodes with different number of bilayers, the potentials are slightly different from the previous ones, as quoted in Table I. According to the literature, the first cathodic wave is ascribed to the reduction of Fe(III) oxy-hydroxide to magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).<sup>33, 34</sup> These Fe(III) containing species are located at the nanoparticles' surface as a result of oxidation.

**Table I.** Electrochemical potentials for redox processes occurring in electrodes with different number of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers. Electrolyte: acetate buffer, pH 4.6. Scan rate: 50 mV · s<sup>-1</sup>.

(np-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PSS) bilayers	1st cathodic wave (mV)	2nd cathodic wave (mV)	1st anodic wave (mV)
1	-173	68	357
3	-192	41	360
5	-189	41	360
7	-185	59	373
10	-196	32	372



**Figure 5.** (a) Cyclic voltammograms and (b) peak currents for the three redox events of ION-based electrodes as a function of the number of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers.  $I_{pc1}$  and  $I_{pc2}$  correspond to peak currents for the first and second cathodic waves, respectively.  $I_{pa1}$  corresponds to the peak current for the first anodic wave. Electrolyte: acetate buffer pH 4.6; scan rate: 50 mV · s<sup>-1</sup>.

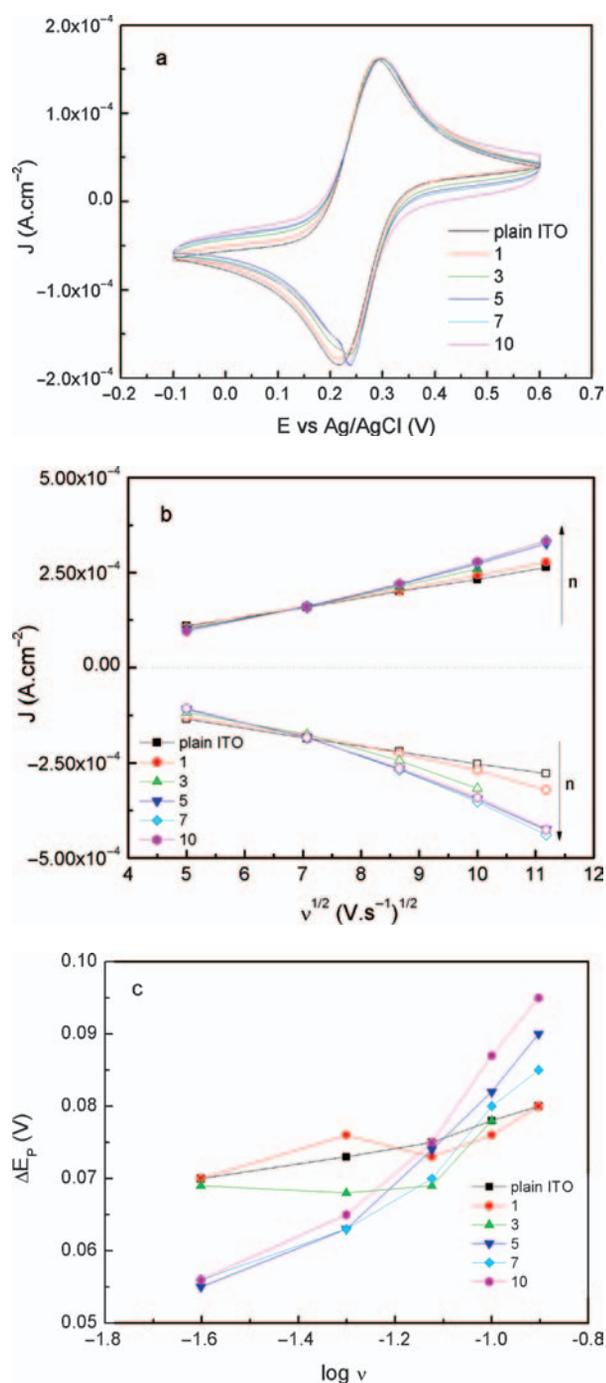
Oxidation of ION is hardly avoided, especially because of their great reactivity due to the enhanced surface to volume ratio. On the other hand, these oxidized surface groups are readily protonated in acidic medium (or deprotonated in basic medium) and in this way they are key for the preparation of colloidal dispersions as stabilized by repulsive electrostatic forces.<sup>35</sup> The second cathodic wave at +41 mV for the three bilayer electrode (for other number of bilayers please refer to Table I) is ascribed to the reduction of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The respective oxidation reaction (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is related to the anodic wave peak at +360 mV. The process is itself practically irreversible. In Figure 5(b) one can see that the peak currents for the three redox events ( $I_{pc1}$ ,  $I_{pc2}$ , peak currents for the first and second cathodic waves;  $I_{pa1}$ , peak current for the first anodic wave) in the ION-based electrodes change as a function of the number of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers. It is interesting to note that in all electrochemical events, the current reaches a maximum at about three bilayers and thereafter remains almost constant. This behavior is due

to the densification of ION electrodes as more bilayers are being deposited, which limits electron transfer between ION film surface and the underlying ITO substrate.

The electrochemical kinetics and thermodynamics of ION electrodes was investigated with the ferricyanide/ferrocyanide system, which is widely used as a model probe to evaluate surface electrochemical reactivities. Figure 6 provides cyclic voltammetry data concerning the electrochemical reactions of ferricyanide/ferrocyanide conducted with the ION electrodes made with different numbers of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers. The electroactive area of ION electrodes was determined by the Randles-Sevcik equation.<sup>36</sup> Table II collects thermodynamic and kinetics parameters of electrodes determined from fitting the voltammetry data with the model proposed by Nicholson.<sup>37</sup>

In Figure 6(a), cyclic voltammograms recorded at a scan rate of 50 mV · s<sup>-1</sup> show the well-defined pair of oxidation-reduction waves regarding the Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> + e<sup>-</sup> ↔ Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> reaction. The current density is slightly increased by the deposition of (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers (Table II, 3rd column). This effect is more pronounced for the very first bilayer, which increases the electroactive surface area of the working electrode in about 32%. This is reflected on the substantial increase of the electron transfer rate, which for the ION electrode with one bilayer is about four times greater than that measured with the plain ITO electrode (Table II, 5th column, 2nd row). However, for the subsequent bilayers, the current density reaches a maximum and remains constant. The electron transfer rate after three bilayers is even smaller than that determined by the plain ITO electrode. By one hand, the increase on the electrode's surface area with (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS) bilayers enhances the adsorption of ferricyanide/ferrocyanide ions and thus increases the concentration of electrons near the electrode. However, more bilayers block the electron path between the electrolytic solution and the ITO substrate underneath. Despite the semiconducting behavior of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> they are still much less conducting than the plain ITO substrate, so that only those ferricyanide/ferrocyanide ions closest to the electrode are detected. Cao and Hu also observed that electrodes based on hemoglobin/np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multilayers reached a current limit after few bilayers were deposited on top of pyrolytic graphite substrates.<sup>5</sup>

In Figure 6(b) it is seen that the current density (anodic and cathodic) increases, but not linearly with the square root of the scan rate ( $\nu^{1/2}$ ), except for the plain ITO and for ION electrodes with few bilayers. In fact, it is commonly observed that the ferricyanide/ferrocyanide couple is quasi-reversible at many different working electrodes. Figure 6(c) corroborates this observation, since  $\Delta E_p$  increases with the scan rate as well. The first and third bilayer reduce the irreversibility in comparison to plain ITO, but for more bilayers the quasi-reversible regime is reestablished.



**Figure 6.** Cyclic voltammetry of  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$  electrolyte as measured with ION electrodes with different number ( $n$ ) of (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers. (a) voltammograms recorded at  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  scan rate, (b) cathodic and anodic peak currents as a function of  $v^{1/2}$ , and (c)  $\Delta E_p$  versus  $\log v$ .

Despite that (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers have been slightly more effective than the plain ITO in driving the electrochemical oxidation-reduction of the ferri/ferrocyanide couple, these ION based bilayers have considerably improved in all electrochemical parameters the electrodes' response to  $\text{Cu}^{2+}$ , which is indeed our target analyte. According

**Table II.** Cyclic voltammetry data of apparent heterogeneous electron-transfer constants ( $k_{\text{app}}^0$ ) for redox systems at ION electrodes with different number of (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers and plain ITO.

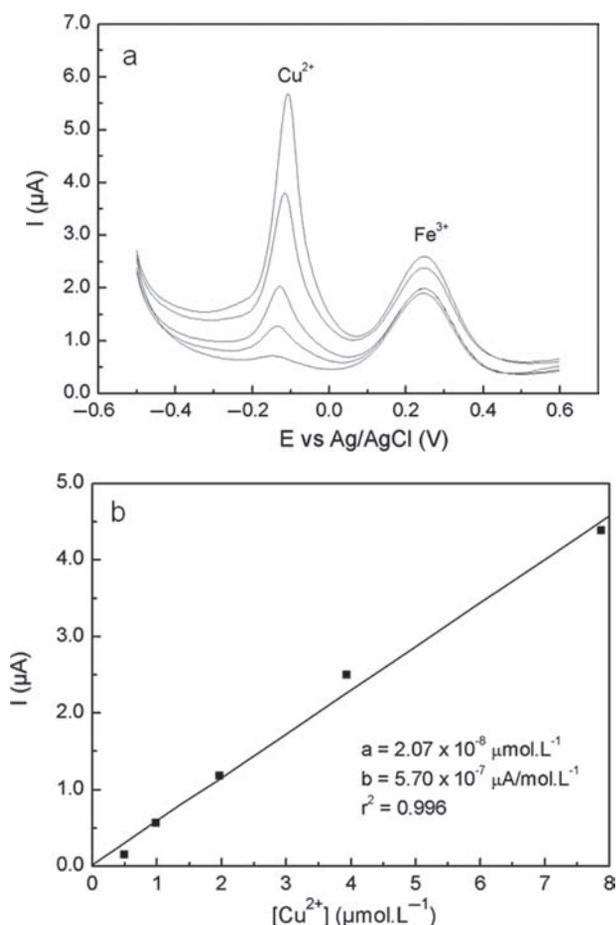
(np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$^a J_{\text{pa}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$E^o$ (mV)	$k_{\text{app}}^0$ ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$^b \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$				
ITO	72	157	253	0.26
1	62	163	253	1.10
3	69	161	256	0.34
5	80	162	263	0.15
7	74	162	262	0.16
10	87	162	262	0.12
$^c \text{Cu}^{2+/0}$				
ITO	300	93.5	-110	< 0.026
3	268	148.8	-56.0	0.026

*Notes:* Obs. All redox analyte concentrations were  $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Supporting electrolyte for  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  and  $\text{Cu}^{2+/0}$  was  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$  and ammonium acetate  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 4.6), respectively. Data shown are for the fifth scan. (a) Oxidation peak were normalized to the electrodes' geometric area according to Randles-Sevcik equation. The electron transfer coefficient ( $\alpha$ ) was 0.950, as attained from the slope of  $E$  versus  $\log v$ ; (b) Scan rate,  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (c) Scan rate  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

to data collected in Table II (second to last line), the ION electrode with three (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers simultaneously reduced  $\Delta E_p$  and  $E^o$ , while increasing the current density ( $\sim 50\%$ ) as well as the electron transfer rate constant for the reaction  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ . Because the (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers are always terminated with PSS, which provides negatively-charged sites ( $-\text{SO}_3^-$  groups) for anchoring  $\text{Cu}^{2+}$  ions, they improve the electrode response in comparison to the plain ITO.

### 3.3. Analytical Application

The analytical application of ION electrodes was evaluated by DPASV in  $\text{Cu}^{2+}$  aqueous solutions ( $0.49$ ;  $0.98$ ;  $2.0$ ;  $3.9$  and  $7.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and coffee samples. The idea was to verify the possibility of using ION electrodes to detect copper, since its relevance for agricultural activities and food safety. The experimental conditions are described in the experimental section. Figure 7 displays the DPASV data attained with an ION electrode made with three (np- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayers. This electrode was chosen because it is homogeneous (three bilayers were sufficient to coat the ITO substrate with a compact ION layer), displays a steady value for cathodic/anodic currents due to np- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (see Fig. 6(b)) and it is stable during voltammetry measurements. Moreover, it is produced at lower cost and shorter time than ION electrodes made with more bilayers. According to Figure 7(a), DP voltammograms exhibit two well-defined and separated anodic peaks regarding the  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$  and  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$  oxidation reactions. When the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  is increased, the anodic current at  $-104 \text{ mV}$  has a significant increase. Also, a current due to  $\text{Fe}^{3+}$  appears, which is associated to a slight shift on the measurement background. As quoted in Figure 7(b), the ION electrode responds linearly ( $r^2 = 0.996$ ) to the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  in the range between  $1.0$  and  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and presents a limit



**Figure 7.** (a) Differential pulse voltammograms for Cu<sup>2+</sup> solutions at different concentrations (in μmol · L<sup>-1</sup>) recorded with the (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> ION electrode and (b) analytical curve. Adjusting data for the linear fitting (solid line) are included in the plot.

of detection (LD) of  $0.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (or else  $\sim 0.2$  ppm). The sensitivity is  $5.7 \times 10^{-7} \text{ } \mu\text{A}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The detection precision exhibited by the ION electrode (three bilayers) was evaluated by means of the standard deviation

**Table III.** Recovery experiments for determination of Cu<sup>2+</sup> in tap water and coffee using the (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS)<sub>3</sub> ION electrode.

Sample	[Cu <sup>2+</sup> ] (μmol · L <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	Reference (μmol · L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Recovery (%)
A1	–	0.60	–
A1.1 <sup>a</sup>	6.36	6.25	102
A1.2 <sup>b</sup>	3.75	3.15	119
GC1.0	–	0.45	–
GC1.1 <sup>c</sup>	0.98	1.06	92.5
IC2.0	–	0.11	–
IC.2.1 <sup>d</sup>	1.37	1.33	103

Notes: (a) sample prepared by adding  $6.25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of Cu<sup>2+</sup> to sample A1. The concentration was estimated in  $6.96 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  while subtracting  $0.60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of A1 resulting  $6.36 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de Cu(II). (b) sample prepared by adding  $3.15 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of Cu<sup>2+</sup> to sample A1. The concentration was estimated in  $4.35 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  while subtracting  $0.60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of A1 and resulting in  $3.75 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . (c) sample prepared by adding  $0.61 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of Cu<sup>2+</sup> to sample GC1.0. (d) sample prepared by adding  $1.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  of Cu<sup>2+</sup> to sample IC2.0. (e) determined by DPASV. (f) determined by atomic absorption spectrometry.

**Table IV.** Effect of interfering ions on the analytical signal of Cu<sup>2+</sup> ( $2.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in ultrapure water) as measured with the ION electrode (three bilayers) by DPV.

Interfering ion	Level of interference/remaining signal		
	$0.25 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (%)	$2.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (%)	$25 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (%)
Zn <sup>2+</sup>	81	80	69
Mn <sup>2+</sup>	92	86	83
Ni <sup>2+</sup>	93	87	83
Fe <sup>3+</sup>	93	93	93

(sd) calculation of ten consecutive DPASV measurements of a  $2.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cu<sup>2+</sup> solution. The variation coefficient ( $\text{sd}/\text{Ip}_{(\text{average})} \times 100$ ) was about 3.6%.

The LD exhibited by the ION electrode is quite promising since it is comparable to values reported in the literature for specific electrodes. For example, gold electrodes modified by cysteine, which is recognized for its ability to form a stable complex with Cu<sup>2+</sup>, exhibited LD ranging from ppm to ppt.<sup>38–40</sup> Other approaches for attaining specific electrodes for copper, including molecular imprinting with EDTA,<sup>41</sup> Schiff bases<sup>42</sup> or peptides fragments<sup>43,44</sup> have also reached the same range of LD. More recently, Mahendran and Philp,<sup>13</sup> and Philip et al.<sup>14</sup> have proposed an elegant approach for detection of metallic cations, including Cu<sup>2+</sup>, in which the color of an iron oxide nanoparticle based magnetic fluid is changed by the presence of the ion. The metallic ion shifts the diffraction Bragg peak of the magnetic fluid and the shift linearly scales with Cu<sup>2+</sup> in the range between 1.5 to 12.0 ppm.

For the ION electrode we have performed standard addition and recovery experiments. According to data presented in Table III, the recovery of Cu<sup>2+</sup> for tap water sample was about 102%–119%. For ground (GC) and instant coffee (IC) samples, the recovery was 92.5% and 103%, respectively.

The response of ION electrodes to Cu<sup>2+</sup> was also tested in presence of possible interfering ions in ultrapure water. According to data collected in Table IV, all interfering ions tested (Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup>) have reduced the sensitivity of the ION electrode (three bilayers) to Cu<sup>2+</sup>. However, this reduction is significantly solely when the interfering ion concentration is ten times higher than that of Cu<sup>2+</sup>, with Zn<sup>2+</sup> being the most important. In that case, the interfering ion reduces the electrochemical signal to 69% of its original value (in solution absent of interfering ion). For the other ions at this interference level, the electrochemical signal of the ION electrode to Cu<sup>2+</sup> is reduced less than 20%. In fact, the matrix effect can be suppressed by the standard addition method. Therefore, it is possible to conclude that the ION electrode suffer very little influence of common interfering ions and can be applied to detect Cu<sup>2+</sup> with great confidence.

#### 4. CONCLUSIONS

The layer-by-layer assembly of magnetite nanoparticles (np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and sulfonated polystyrene (PSS) on top of ITO substrates enabled the construction of iron oxide nanostructured (ION) electrodes. The electrodes detected Cu<sup>2+</sup> in tap water as well as in commercially available coffee samples. The assembly of ION electrodes was made possible by the electrostatic attraction between positively-charged np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and anionic PSS after the alternated dipping of the ITO substrate into their respective colloidal suspension/solution. The amount of adsorbed np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> increased linearly with the number of immersion cycles, which thus ensured the stepwise growth of ION electrode and, therefore, permitted a great control of the electrode fabrication process.

The presence of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reflected on the electrochemical behavior of ION electrodes. They exhibited the main redox reactions involving Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and hydrous iron oxide surface layers, which corroborated the presence of magnetite phase as earlier evidenced by Raman spectroscopy. The effect of np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS bilayers on the ION electrode performance was to increase slightly the anodic and cathodic currents produced during electrochemical oxidation-reduction of the ferricyanide/ferricyanide redox couple. Moreover, the redox couple exhibited a quasi-reversible behavior on the ION electrode as already observed with other working electrode system. The apparent electron transfer coefficients for both ferricyanide/ferricyanide and Cu<sup>2+/0</sup> redox couples were greater with ION electrodes, although current densities reached a maximum after deposition of three np-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PSS bilayers. This behavior was ascribed to densification and thickening of ION electrodes that decrease the electron transfer across the electrode/electrolyte interface. Finally, ION electrodes presented a linear response to Cu<sup>2+</sup> with a limit of detection (LD) of 0.3 × 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup>, which can be considered very promising in comparison to values reported in the literature for other electrodes including specific ones. In fact, the ION electrodes appeared almost insensitive to the presence of common interfering ions such as Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Fe<sup>3+</sup>. Moreover, the ION electrodes could detect Cu<sup>2+</sup> in both ground and instant coffee samples with good precision and accuracy.

**Acknowledgments:** The financial support of Brazilian agencies MCT-CNPq, CAPES, FAP-DF and FINATEC is gratefully acknowledged.

#### References and Notes

1. K. Sivula, F. LeFormal, and M. Graetzel, *ChemSusChem* 4, 432 (2011).
2. A. S. Adekunle, B. O. Agboola, J. Pillay, and K. I. Ozoemena, *Sens. Actuators B* 148, 93 (2010).
3. T. T. Baby and S. Ramaprabhu, *Talanta* 80, 2016 (2010).
4. A. Kaushik, P. R. Solanki, A. A. Ansari, G. Suman, S. Ahmad, and B. D. Malhotra, *Sens. Actuators B* 138, 572 (2009).
5. D. Cao and N. Hu, *Biophys. Chem.* 121, 209 (2006).
6. G. Zhao, J.-J. Xu, and H.-Y. Chen, *Electrochem. Commun.* 8, 148 (2006).
7. C. Y. Cummings, M. J. Bonné, K. J. Edler, M. Helton, A. McKee, and F. Marken, *Electrochem. Commun.* 10, 1773 (2008).
8. J. McKenzie, D. Asogan, and F. Marken, *Electrochem. Commun.* 4, 820 (2002).
9. R. Krishna, S. Chandra, N. Bardhan, M. Salimian, Y. Y. Yang, E. Titus, J. Gracio, and D. Bahadur, *Sci. Adv. Mater.* 5, 333 (2013).
10. X. You, J. Kim, Y. K. Pak, and J. J. Pak, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 7349 (2013).
11. C. J. Belle, A. Bonamin, U. Simon, J. S. Salazar, M. Pauly, S. Bégin-Colin, and G. Pourroy, *Sens. Actuators B* 160, 942 (2011).
12. G. B. Alcantara, L. G. Paterno, F. J. Fonseca, M. A. Pereira-da-Silva, P. C. Morais, and M. A. G. Soler, *J. Nanofluids* 2, 175 (2013).
13. V. Mahendran and J. Philip, *Langmuir* 29, 4252 (2013).
14. J. Philip, V. Mahendran, and L. J. Felicia, *J. Nanofluids* 2, 112 (2013).
15. M. A. G. Soler, L. G. Paterno, and P. C. Morais, *J. Nanofluids* 1, 101 (2012).
16. L. G. Paterno and M. A. G. Soler, *JOM* 65, 709 (2013).
17. M. A. G. Soler, L. G. Paterno, J. P. Sinnecker, J. G. Wen, E. H. C. P. Sinnecker, R. F. Neumann, M. Bahiana, M. A. Novak, and P. C. Morais, *J. Nanopart. Res.* 14, 653 (2012).
18. L. G. Paterno, E. H. C. P. Sinnecker, M. A. G. Soler, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, and P. C. Morais, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 6672 (2012).
19. L. G. Paterno, M. A. G. Soler, F. J. Fonseca, J. P. Sinnecker, E. H. C. P. Sinnecker, E. C. D. Lima, S. N. Bão, M. A. Novak, and P. C. Morais, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 2679 (2010).
20. J. C. Tan, D. L. Burns, and H. R. Jones, *J. Parent. Enter. Nutr.* 30, 446 (2006).
21. C. P. D'Alessandro, S. Padin, M. I. Urrutia, and C. C. L. Lastra, *Biocontr. Sci. Technol.* 21, 189 (2011).
22. N. W. Lepp and N. M. Dickinson, *Toxic metals, Soil-Plant Systems*, edited by S. Ross, John Wiley and Sons Inc., New York (1994), p. 367.
23. J. O. Loland and B. R. Singh, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 69, 203 (2004).
24. M. J. Martin, F. Pablos, and A. G. Gonzalez, *Food Chem.* 66, 365 (1999).
25. Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, *Chem. Mater.* 8, 2209 (1996).
26. L. G. Paterno, M. A. G. Soler, F. J. Fonseca, J. P. Sinnecker, E. H. C. P. Sinnecker, E. C. D. Lima, M. A. Novak, and P. C. Morais, *J. Phys. Chem. C* 113, 5087 (2009).
27. U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH Publishers, New York (1991).
28. G. B. Alcantara, L. G. Paterno, A. S. Afonso, R. C. Faria, M. A. Pereira-da-Silva, P. C. Morais, and M. A. G. Soler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 21233 (2011).
29. M. A. G. Soler and Q. Fanyao, *Raman spectroscopy of iron oxide nanoparticles, Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, edited by C. S. S. R. Kumar, Springer, Berlin (2012), p. 379.
30. P. Tartaj, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R182 (2003).
31. O. N. Shebanova and P. Lazor, *J. Sol. Sta. Chem.* 174, 424 (2003).
32. G. B. Alcantara, L. G. Paterno, F. J. Fonseca, P. C. Morais, and M. A. G. Soler, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 1372 (2011).
33. G. V. M. Jacintho, P. Corio, and J. C. Rubim, *J. Electroanal. Chem.* 603, 27 (2007).
34. E. Dubois, J. Chevalet, and R. Massart, *J. Mol. Liq.* 83, 243 (1999).
35. J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* 85, 27 (1990).
36. C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press Inc., New York (1993), p. 177.

37. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37, 1351 (1965).
38. W. Yang, J. J. Gooding, and D. B. Hibbert, *J. Electroanal. Chem.* 516, 10 (2001).
39. A. C. Liu, D. C. Chen, C. C. Lin, H. H. Chou, and C. H. Chen, *Anal. Chem.* 71, 1549 (1999).
40. D. W. M. Arrigan and L. Le Bihan, *Analyst* 124, 1645 (1999).
41. M. Heitzmann, C. Bucher, J. C. Moute, E. Pereira, B. L. Rivas, G. Royal, and E. S. Aman, *Electrochim. Acta* 52, 3082 (2007).
42. L. P. Singh and J. M. Bhatnagar, *Talanta* 64, 313 (2004).
43. M. Lin, M. S. Cho, W. S. Choe, and Y. Lee, *Biosens. Bioelectron.* 25, 28 (2009).
44. C. S. P. Castro, J. R. Souza, M. P. Bemquerer, and W. P. O. Filho, *Polyhedron* 28, 4131 (2009).

Received: 5 September 2013. Accepted: 27 October 2013.



# The role of polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles



C.J. Letti<sup>a</sup>, L.G. Paterno<sup>b</sup>, M.A. Pereira-da-Silva<sup>c,d</sup>, P.C. Morais<sup>a</sup>, M.A.G. Soler<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Física, 70910-000 Brasília, DF, Brazil

<sup>b</sup> Universidade de Brasília, Instituto de Química, 70910-000 Brasília, DF, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física de São Carlos, USP, 13560-9700 São Carlos, SP, Brazil

<sup>d</sup> Centro Universitario Central Paulista – UNICEP, 13563-470 São Carlos, SP, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Polymer films  
Iron oxide thin films  
Magnetite nanoparticles  
Oxidation process  
Layer-by-layer  
Raman spectroscopy

## ABSTRACT

A detailed investigation about the role of polymer films on the oxidation process of magnetite nanoparticles (~7 nm diameter), under laser irradiation is performed employing micro Raman spectroscopy. To support this investigation, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np are synthesized by the co-precipitation method and assembled layer-by-layer with sodium sulfonated polystyrene (PSS). Polymer films (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np/PSS)<sub>n</sub> with n=2,3,5,7,10 and 25 bilayers are employed as a model system to study the oxidation process under laser irradiation. Raman data are further processed by principal component analysis. Our findings suggest that PSS protects Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np from oxidation when compared to powder samples, even for the sample with the greater number of bilayers. Further, the oxidation of magnetite to maghemite occurs preferably for thinner films up to 7 bilayers, while the onset for the formation of the hematite phase depends on the laser intensity for thicker films. Water takes part on the oxidation processes of magnetite, the oxidation/phase transformation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np is intensified in films with more bilayers, since more water is included in those films. Encapsulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-np by PSS in layer-by-layer films showed to be very efficient to avoid the oxidation process in nanosized magnetite.

## 1. Introduction

Iron oxide nanoparticle (ION) systems are of significant interest due to their size- and surface-related magnetic properties [1,2]. Controlled tailoring of these morphological features enables ION for a myriad of technological applications, ranging from nanocatalysis [3–6] to rotating sealings and magnetorheological vibration dampers [7], chemical and biological sensors [8–10], battery and capacitor electrodes [11–13], insulating oil for improvement of transformer's cooling efficiency [14], thin film [15], multifunctional nanocomposite [16], SERS probe [17], and biomedical applications [18,19]. Only in the biomedical field, ION can play a variety of roles such as contrast agent to improve magnetic resonance imaging [20], theranostic element for diagnosis and therapy [21–23], and gene transfection [24].

ION systems comprise an iron oxide nanoparticle core, few nanometers in diameter, with a functionalized surface that promotes long term colloidal stability and allows one for the anchoring/binding of a payload designed for targeted application [25]. Among different types of ION, magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) is no doubt one of the most investigated. It exhibits a cubic -spinel structure (space group *Fd3m*) above the Verwey transition temperature (120 K) and ferrimagnetic ordering. According to its cation distribution, magnetite is described by

the chemical formula Fe<sub>A</sub><sup>3+</sup> [Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]<sub>B</sub> (O<sup>2-</sup>)<sub>4</sub>, which indicates an inverse spinel structure, where the A sites are occupied by Fe<sup>3+</sup> ions, whereas the B sites are occupied by equal numbers of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> [26]. Further, magnetite is predicted to have a half-metallic character with a large spin polarization at the Fermi level, high Curie temperature (850 K), and electrical resistivity of the same order displayed by common semiconductors. The latter feature makes magnetite a key material in conventional microelectronics and more advanced spintronics technologies [27]. In most of the abovementioned applications, control of partial or complete oxidation level is mandatory, since properties drastically change with the Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio as well as the crystalline structure. Even at low temperature, magnetite easily oxidizes to maghemite (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [28], while at higher temperatures is converted to hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [29]. Nanoparticulated magnetite systems can be oxidized even at room temperature due to the enlarged surface area. Therefore, stabilization and identification of ION phases are essential for enabling one the design of technological applications.

Raman spectroscopy is probably the most powerful analytical tool for identifying phase and the environmental stability of bulky and nanosized iron oxide systems. This specific use dates back to the 1970 decade [30] since the Raman spectrum of iron oxides in general is very sensitive to the sample preparation, and it depends on stoichiometry,

\* Corresponding author.

E-mail address: [soler@unb.br](mailto:soler@unb.br) (M.A.G. Soler).

cation distribution, and crystal defects. For example, Raman spectroscopy is able to differentiate oxidation levels in single crystal and powder (approximate grain size 0.3–1  $\mu\text{m}$ ) magnetite samples as a consequence of the laser excitation power. The laser power threshold for the oxidation of powdered magnetite is significantly lower than that for the single crystal one [31]. Regarding ION systems, Raman spectroscopy has been intensively employed to investigate structural features of colloidal suspensions and solid samples [32–36]. Some studies have been concerned about the oxidation levels of ION prepared by co-precipitation [37], the influence of different oxidation process on the effective coating of maghemite nanoparticles [14]. Also, some attention has been paid on the oxidation process of nanocrystalline magnetite films [38–40].

In particular, our interest lies on the use of micro Raman spectroscopy to detect oxidation and phase transformation of ION in ultrathin films assembled onto solid surfaces via the layer-by-layer (LbL) technique [41]. Besides the unique opportunity that the LbL technique offers to study the adsorption of ION at the liquid-solid interfaces, it also enables one the realization of low-cost nanodevices for chemical and biological sensing [8,9,42,43]. The present contribution provides a systematic investigation performed with micro Raman spectroscopy about the role played by sodium sulfonated polystyrene (PSS) on the oxidation of magnetite nanoparticles assembled via LbL onto glass substrates. In previous contributions, it has been found that the polyelectrolyte used in the film assembly encapsulates the nanoparticles individually instead of forming stratified layered films. As a consequence, the polyelectrolyte controls interparticle separation distances, influences the spatial distribution of nanoparticles within the films, and most importantly, tailors dipolar interactions and oxidation degree [12,44]. For the purpose of providing a realistic picture of the role played by PSS on the oxidation of magnetite nanoparticles, LbL films assembled with a variable number of magnetite/PSS bilayers (1–25) were characterized by tapping mode atomic force microscopy (AFM), UV–vis absorption and micro-Raman spectroscopies. Raman data obtained to probe magnetite nanoparticle oxidation process under laser irradiation were further processed by principal component analysis (PCA) in order to give a more quantitative view of magnetite oxidation as a function of laser power irradiation and films' nanoarchitecture.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Sodium sulfonated polystyrene (PSS,  $M_w$  70,000  $\text{g mol}^{-1}$ ),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , NaOH,  $\text{HClO}_4$ , and 3-mercapto propanesulfonic acid sodium salt (3-MPS) were purchased from Sigma-Aldrich (Brazil). All chemicals were analytical grade or better and used as received. Films were deposited onto plain and gold plated (200 nm) optical glass slides ( $25 \times 10 \times 1$  mm). The plain substrates were cleaned in piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1, v/v) and RCA ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1:1, v/v) solutions as described elsewhere [45]. Gold plated substrates were soaked overnight into an aqueous 3-MPS solution (20  $\text{mmol L}^{-1}$ ). In both treatments, substrates become negatively-charged as required for the electrostatic driven film assembly. All experiments used exclusively ultra-pure water (18 M  $\text{ohm.cm}^{-1}$ ) provided by a Milli-Q Millipore water purification system.

### 2.2. Synthesis of magnetite nanoparticles

Magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ ) were synthesized at room temperature by chemical co-precipitation of Fe(II) and Fe(III) with NaOH, according to procedure described elsewhere [46]. The procedure consisted on adding, dropwise, a mixed solution of Fe(II) (0.05  $\text{mol L}^{-1}$ ) and Fe(III) (0.1  $\text{mol L}^{-1}$ ) to a magnetically stirred NaOH (0.4  $\text{mol L}^{-1}$ ) solution. After addition of the iron ions solution, the

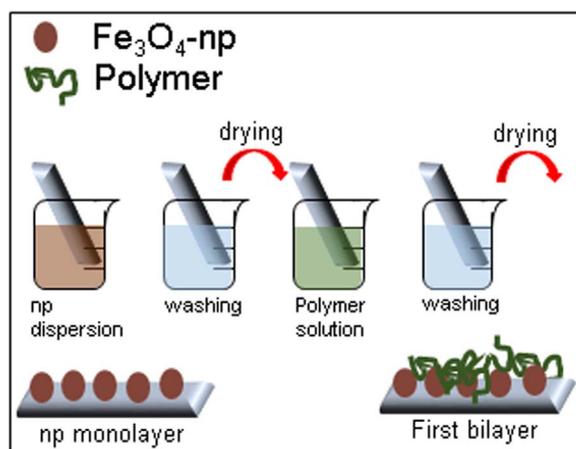
reaction mixture was magnetically stirred for more 30 min. The black precipitate of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  formed thereafter was washed several times with water and separated with a magnet. A colloidal dispersion was prepared by dispersing the washed  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  in  $\text{HClO}_4$  aqueous solution (pH 3). Eventual aggregates of particles were eliminated by centrifugation (4500 rpm, 10 min). At this pH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  become positively charged. The zeta potential and hydrodynamic diameter ( $D_H$ ) of samples were determined with a Malvern Zetasizer instrument (nanoseries Nano Z590). A second colloidal sample was prepared by dispersing the as-synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  in sodium citrate solution (pH 5.5 adjusted with NaOH) in order to obtain dispersions with final citric acid concentration of 0.05  $\text{mol L}^{-1}$ , followed by dialysis against ultra-pure water. The citrate anions adsorbed at the nanoparticles' surface render them negatively charged forming stable colloidal dispersion at pH 7. This sample is named  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit}$ .

### 2.3. Film deposition

The films were equally deposited onto plain glass and gold-plated, 3-MPS functionalized substrates via the LbL technique. All depositions were performed at 25  $^\circ\text{C}$ . PSS (1  $\text{g L}^{-1}$ ; pH=6.5) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  (1  $\text{g L}^{-1}$ ; pH=3) solutions were used as source of anions and cations, respectively, for the film assembly. A deposition scheme (Scheme 1) was performed as follows: (1) the chosen substrate was first immersed in the cationic  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  dispersion; (2) rinsed in aqueous  $\text{HClO}_4$  solution (pH 3.0); (3) dried with  $\text{N}_2$  flow; (4) immersed in the PSS solution; (5) rinsed in ultrapure water (pH=5.5), and, finally (6) dried with  $\text{N}_2$  flow again [47]. At the end of this cycle, a one ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}/\text{PSS}$ )<sub>n</sub> “bilayer” film is produced. The subscript n stands for the number of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}/\text{PSS}$  bilayers. The immersion time in the deposition solutions (3 min) and the rinsing step (30 s) were the same for both materials. Film samples with n=1, 2, 3, 5, 7, 10, and 25, were prepared. A second type of film sample, exclusively made of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  (absence of PSS) was deposited by immersing the substrates alternately into the cationic  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  and anionic  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit}$  dispersions. The resulting film ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit}$ )<sub>10</sub> was used as reference.

### 2.4. The films structure

The adsorption of each ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PSS}$ ) bilayer onto plain glass substrates was monitored *ex situ* by UV–vis spectroscopy (Varian Cary 5000). Raman spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ , as powder, and ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}/\text{PSS}$ ) films were recorded at room temperature using a commercial Jobin-Yvon Model T64000 triple micro-Raman spectrometer equipped with a liquid-nitrogen cooled CCD (charge coupled device) detector. The 514 nm line of an Argon ion laser was used to illuminate the



**Scheme 1.** Illustration of the LbL assembly and internal structure of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  monolayer and the first deposited bilayer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}/\text{PSS}$ )<sub>1</sub>.

samples with intensity ranging between 0.3 mW and 25 mW.

Images of surface topography, as well as roughness and thickness of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np /PSS films, were assessed by AFM (Digital MultiMode Nanoscope IIIa, tapping mode), using silicon tips attached to a cantilever with a spring constant of  $40 \text{ N m}^{-1}$ . All images were recorded in the tapping mode, and the surface root-mean-square roughness ( $R_{\text{rms}}$ ) was calculated using the software provided by the instrument. Values measured at three different spots on the sample surface were used to calculate the average  $R_{\text{rms}}$ . Further, the AFM tip was used to scratch and peel out a small spot of the nanocomposite film deposited onto the solid substrate in order to create a step allowing estimation of the film thickness [48].

### 2.5. Multivariate analysis of Raman data

Raman data of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$  film samples obtained under different conditions of laser illumination were further processed by principal component analysis (PCA) [49,50]. The main goal of this approach is to ascertain, the discrimination amongst assigned Raman modes to each iron oxide phase (magnetite, maghemite or hematite) as a function of laser intensity and number of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np/PSS bilayers. Biplot PCA graphics were plotted in which scores stand for different laser intensities (or number of bilayers) and loadings refer to wavenumbers.

## 3. Results and discussion

### 3.1. The properties of magnetite nanoparticles

The as prepared colloidal dispersions were employed as source of nanoparticle for film deposition. The ionic dispersion comprising  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np positively charged presented zeta potential and hydrodynamic diameter ( $D_{\text{H}}$ ) of +46 mV and 76 nm, respectively. Additionally, zeta potential, and  $D_{\text{H}}$  values of -47 mV, and 75 nm, were found for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np-cit dispersion. The high zeta potential values suggest dispersions are very stable.

The size and morphology of synthesized nanoparticles was evaluated by transmission electron microscopy (TEM, Jeol 1011, 80 kV). A typical TEM image of the above mentioned sample is displayed in Fig. 1a. The particle size histogram obtained from the TEM micrographs is shown in Fig. 1b, where vertical bars represent the experimental data, whereas the solid line results from the curve fitting of the data using the log-normal distribution function. According to data, the

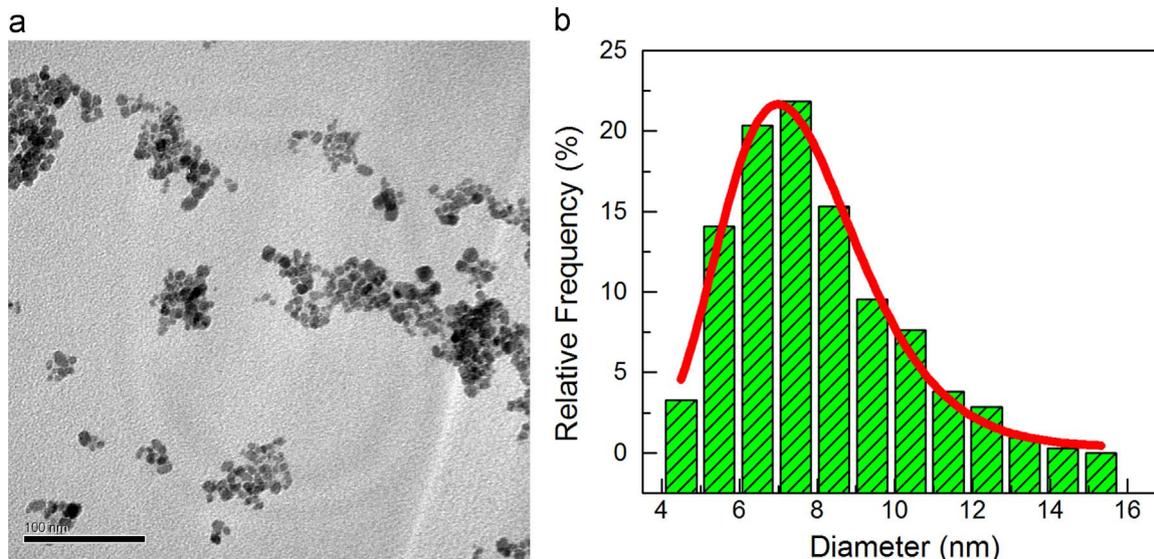


Fig. 1. (a) TEM micrograph of magnetite nanoparticles (scale bar 100 nm); (b) the particle's size distribution curve fitted with a log-normal distribution function.

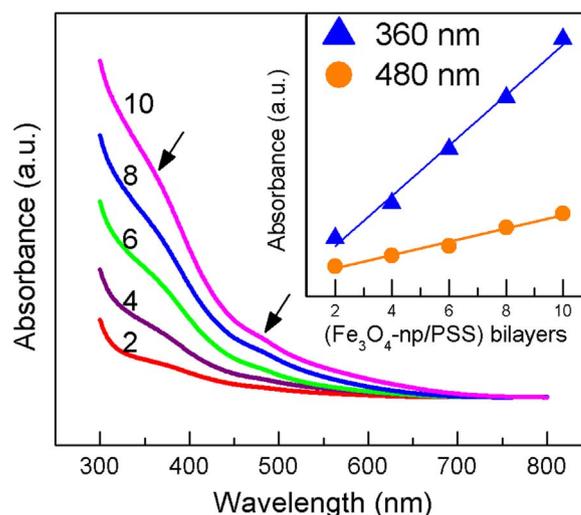


Fig. 2. UV-Vis spectra acquired after each deposited  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$  ( $n=2,4,6,8$  and 10 bilayers). The inserted graphic exhibits the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np absorbance at 360, and 480 nm, as a function of deposited bilayers.

nanoparticles are approximately spherical with average particle diameter ( $D_{\text{TEM}}$ ) and standard diameter deviation ( $\sigma$ ) values of  $7.4 \pm 0.1$  and  $0.25 \pm 0.01$ , respectively.

### 3.2. Film deposition and morphology characterization

The film deposition onto plain glass substrates was monitored *ex-situ* by UV-vis spectroscopy and results are displayed by Fig. 2. As observed, spectra of the films with different number  $n$  of bilayers, from  $n=2$  to 10, have an identical feature, with subtle absorption peaks in 360 nm and 480 nm, ascribed to indirect band gap transition in inversed spinel structures [51]. In the same range PSS does not show any absorption. In addition, in the inset of Fig. 2, the absorbance at these wavelengths are linearly dependent on the number of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np/PSS bilayers. Therefore, the amount of magnetite in the film can be precisely controlled by the number of adsorbed bilayers.

The surface morphology of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_5$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$  film samples is represented by the AFM images presented in Fig. 3. The topography images of film samples with 5 and 10 bilayers, Fig. 3, parts(a) and (b), are practically identical and show spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -np distributed over the entire substrate, arranged as a densely packed

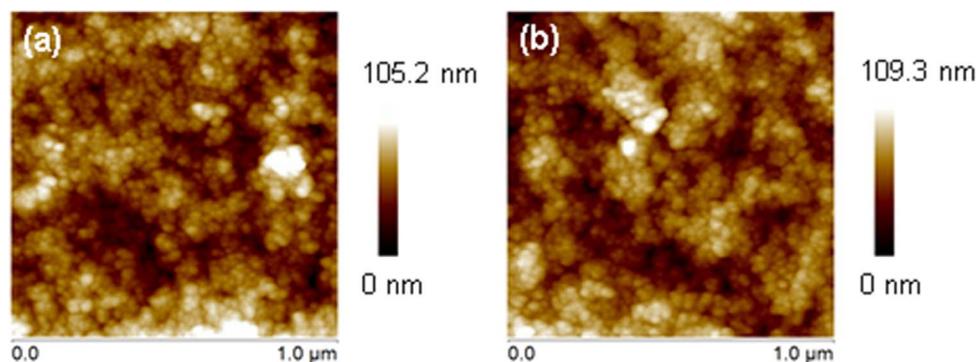


Fig. 3. Topography (a and b) AFM images of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np /PSS})_5$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np /PSS})_{10}$  nanocomposite films, respectively.

layer. The presence of PSS cannot be detected by topographic AFM images. Nonetheless, as reported elsewhere [44], this type of film consists on the spherical particles evenly distributed into the polyelectrolyte matrix in all three directions so that the film has no interlayer boundaries. Moreover, polyelectrolyte chains tend to interpenetrate along the film-stacking axis, which decreases the interparticle distance. The thickness and surface roughness (root-mean square,  $R_{\text{rms}}$ ) of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_5$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$  film samples also determined by AFM were 109 and 211 nm (thickness) and 12 and 15 nm (roughness), respectively. The close values of surface roughness are in accordance with the identical topographies of film samples with 5 and 10 bilayers as shown by the AFM images in Fig. 3.

### 3.3. Magnetite oxidation process

#### 3.3.1. Raman analysis

In this study, Raman spectra of films were recorded to follow changes in the iron oxide phase, as a function of film architecture (number of bilayers) and laser intensity. The study was also carried out with the dried, powder form of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  ( $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ ), and the  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$  film comprising only ION. Raman modes were identified from data available in the literature considering the characteristic vibrational modes of the cubic spinel:  $T_{2g}^1$  for  $193\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g$  for  $306\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{2g}^2$  for  $450\text{--}490\text{ cm}^{-1}$ , and  $T_{2g}^3$  for  $538\text{ cm}^{-1}$ , and  $A_{1g}$  for  $668\text{ cm}^{-1}$ , for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  single crystal, describing normal mode motions of the  $\text{FeO}_4$  tetrahedron, and bands at around  $350$ ,  $500$ , and  $700\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bulk [52]. The latter, (around  $700\text{ cm}^{-1}$ ) can be assigned to oxidation of Fe(II) centers at octahedral sites [53]. In addition, for hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) the following vibrations modes are ascribed:  $A_{1g}$  ( $228$  and  $447\text{ cm}^{-1}$ ), and five  $E_g$  modes ( $200$ ,  $294$ ,  $327$ ,  $391$ , and  $466$ ) [52].

The effect of assembling  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  in solid films with PSS on their oxidation degree is shown in Fig. 4, which provides Raman spectra, of the dehydrated ( $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ ) and the  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  film, recorded at the lowest laser excitation,  $0.3\text{ mW}$  to minimize degradation [54]. As a general observation, the spectra of both samples are quite similar with three major vibration peaks ascribed to the cubic spinel group. However, the spectra fitting procedure performed with Lorentzian-like components, suggests that the powder  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  sample contains a small oxidized fraction, which is ascribed to maghemite. Meanwhile, the film sample is almost exclusively composed by the magnetite phase. The fitting procedure of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  spectrum (Fig. 4a) shows the presence of five peaks, at  $189$  ( $T_{2g}^1$ ),  $328$  ( $E_g$ ),  $470$  ( $T_{2g}^2$ ),  $540$  ( $T_{2g}^3$ ) and  $670$  ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  (blue dots), characteristics of magnetite phase. The black line represents the best fitting. The spectrum of  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  sample (Fig. 4b) displays Raman bands characteristic of magnetite and of maghemite phase at  $364$  and  $714\text{ cm}^{-1}$  (red dashed lines). The introduction of PSS in the nanofilm was meant to respond for the heat dissipation, since it fills the empty spaces left around  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  [44], indicating the LbL assembly with PSS somehow prevents the oxidation of the magnetite phase in comparison to the powder form. In addition, the Raman spectrum of the assembled nanofilm shows that we can get a fingerprint of magnetite nanoparticles from the nanostructured films without further treatment, as annealing [55].

In order to ascertain the role of the architecture of film on the oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ , we registered Raman spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$  films with  $n=2, 3, 5, 7, 10$  and  $25$ , at the lowest laser intensity,  $0.3\text{ mW}$  (Fig. 5). The most intense band at  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ , highlighted by the line and common to all films, is assigned to the  $A_{1g}$  mode of the magnetite phase, as mentioned earlier. It is observed that, as the film becomes thicker ( $n$  value increasing), a second band at  $\sim 714\text{ cm}^{-1}$

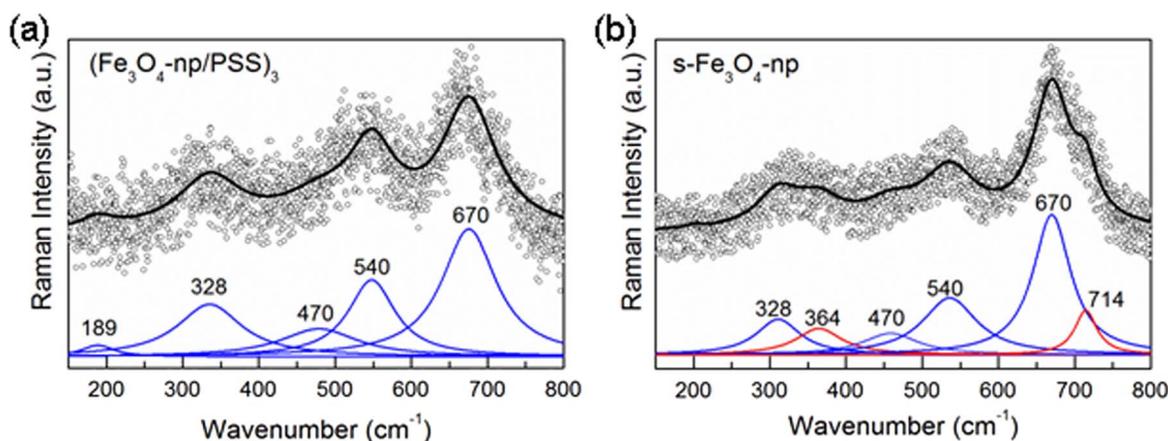
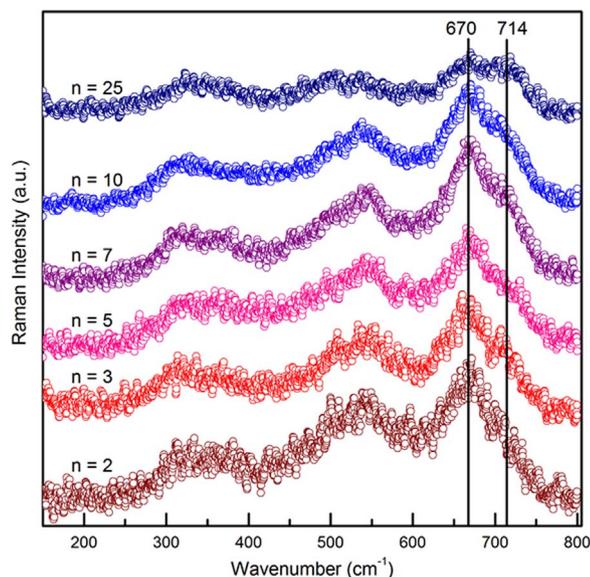
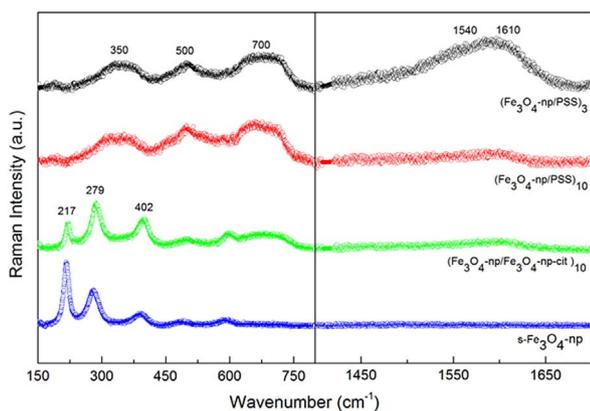


Fig. 4. Raman spectra of a)  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  nanocomposite, and b) nanoparticle powder sample ( $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ ), performed at the laser intensity of  $0.3\text{ mW}$ . The spectra fitting procedure performed with Lorentzian-like components showing bands assigned to magnetite (blue with Raman features at  $189$ ,  $318$ ,  $470$ ,  $540$  and  $670\text{ cm}^{-1}$ ) and maghemite (red with Raman features at  $364$  and  $714\text{ cm}^{-1}$ ).

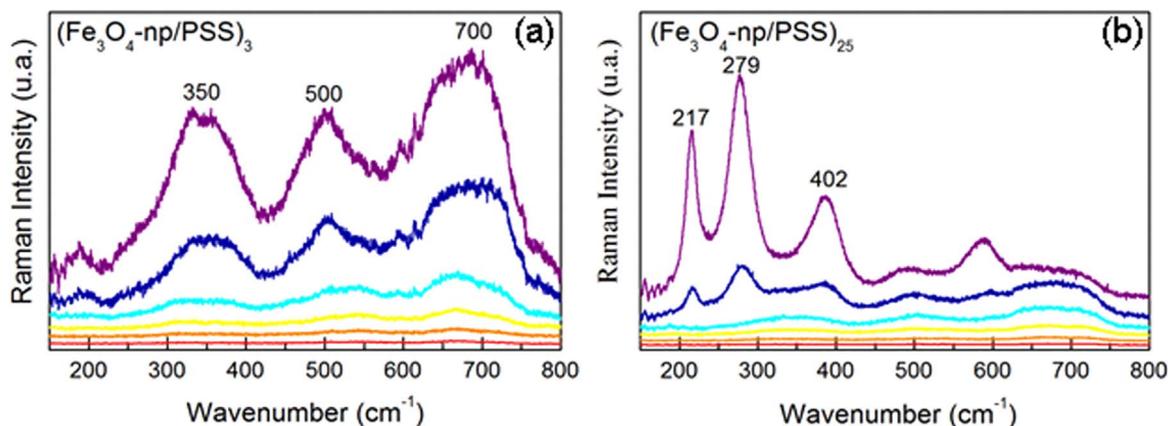


**Fig. 5.** Raman spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$ , where (from bottom to top)  $n=2, 3, 5, 7, 10$  and  $25$ , performed at a laser excitation intensity of  $0.3 \text{ mW}$ . Line at  $670 \text{ cm}^{-1}$  refers to the most intense Raman mode of magnetite phase, and at  $714 \text{ cm}^{-1}$  ascribed to the maghemite phase.



**Fig. 6.** Raman spectra of nanocomposite iron oxide/polymer  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$ , and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$ ; nanocomposite iron oxide/iron oxide  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$ , and  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  powder, as indicated, performed at  $1.6 \text{ mW}$  laser intensity.

appears (also highlighted by the line), which is ascribed to the maghemite phase. The intensity of this second band increases as  $n$  increases. This behavior is quite surprising since it was argued before

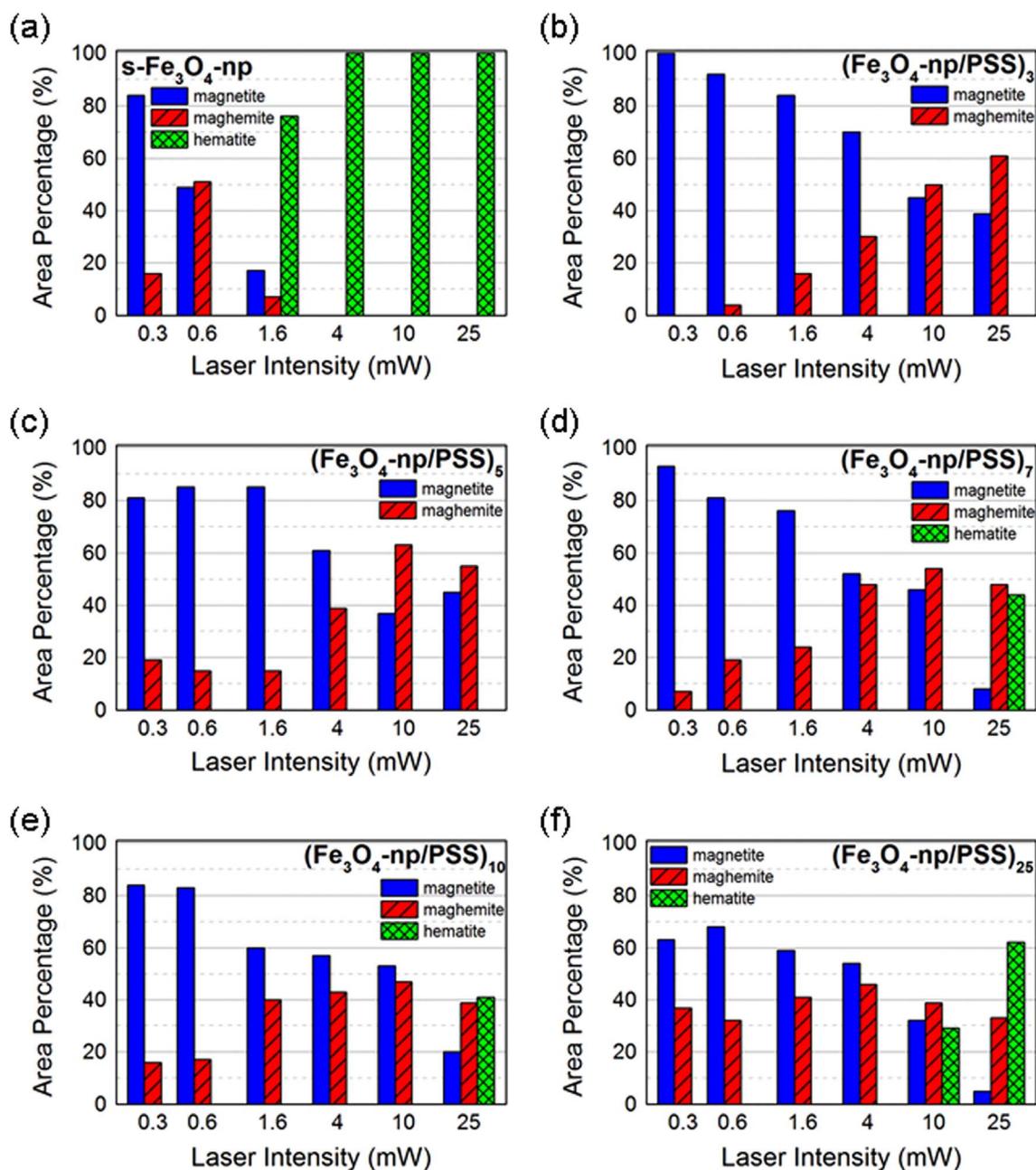


**Fig. 7.** Raman spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  (a) and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{25}$  nanocomposite films, performed at a laser excitation intensity of (from bottom to top)  $0.3, 0.6, 1.6, 4, 10$ , and  $25 \text{ mW}$ .

that PSS and the LbL assembly prevent the oxidation. Obviously, all film samples we have tested contain water to some extent, because films were deposited by successive immersion of substrates into these aqueous solutions/dispersions. To probe the presence of water in the investigated samples, Raman spectra (Fig. 6) of films  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$ ,  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$ , and  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  powder were recorded also in the typical intra-molecular OH bending mode region (around  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ), which is characteristic of water [56]. All spectra were recorded with the same acquisition time and laser intensity ( $1.6 \text{ mW}$ ).

In the region comprised between  $200\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  (left panel of Fig. 6) the spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$  film samples reveal the presence of oxidized, maghemite phase, as indicated ( $350, 500$  and  $700 \text{ cm}^{-1}$ ) while the spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$ , and  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  powder samples present characteristic Raman modes of the hematite phase, at  $217, 279$ , and  $402 \text{ cm}^{-1}$ . For samples without PSS  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$  and  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ , the transformation caused by the laser irradiation in the same laser intensity is even stronger as confirmed by the presence of the hematite phase. In the right part of spectra, comprised between  $1400$  and  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , the  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$  Raman signal of OH bending modes ascribed to the hydrogen bonding OH bending ( $\nu_2$ ), non-hydrogen bonding OH bending ( $\nu_2$ ), are observed at  $1540$  and  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, in agreement with previous reports [57]. These modes are also present in the spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$ , but at very low intensity and is not present for the powder  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ . By comparing the intensity of these OH bending modes, it is possible to infer that, the amount of water is greater in films comprising PSS with the higher number of bilayers. Despite that both types of films ( $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/Fe}_3\text{O}_4\text{-np-cit})_{10}$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$ ) were deposited in the same manner, in the films with PSS the water molecules have more sites to anchor due to the macromolecular and hydrophilic features of PSS. A quick estimation reveals that the ratio between the intensities of OH bendings (around  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) and Fe-O stretching ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ) bands, increases when going from  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  to  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{10}$ . These findings indicated that PSS itself protects  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  against oxidation and phase transformation. Nonetheless, PSS also accumulates much more water as the number of bilayers increases. In addition, when the effect of laser intensity is evaluated, more evidences for the pivotal role of PSS are gathered.

We have acquired Raman spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$ ,  $n=2, 3, 5, 7, 10$ , and  $25$  film samples in the range of  $0.3\text{--}25 \text{ mW}$  of laser power intensity. Spectra of each sample were recorded at the same optical power with samples arranged side by side and at the same y-axis scale, as  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  and  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{25}$  spectra displayed in Fig. 7. Further, the relative contribution of maghemite/magnetite/hematite spectral signatures in these spectra of all samples were

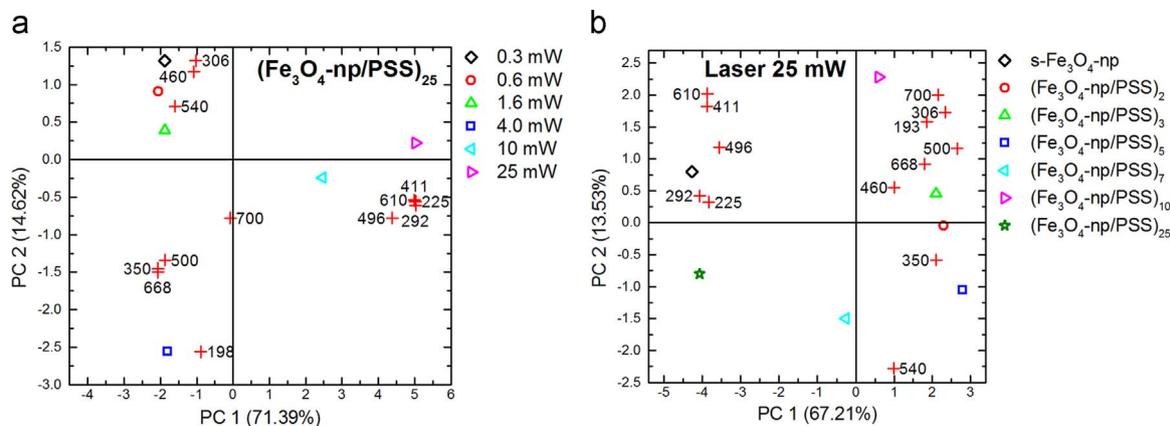


**Fig. 8.** Vertical bars representing the relative maghemite/magnetite/hematite spectral contributions to the total spectrum area, quantified via fitting of their characteristic bands with Lorentzian profiles, as a function of the laser intensity (0.3, 0.6, 1.6, 4.0, 10.0 and 25 mW) for  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_n$ , where  $n=2, 3, 5, 7, 10$  and 25, and  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  samples. Note that the x-axis values are not scaled.

quantified via fitting of their characteristic bands with Lorentzian profiles. The results are shown in Fig. 8 as graphics of bars, each of which stands for the relative amount of a specific ION phase. The values in the x-axis are not scaled.

It is observed in Fig. 7 that, while on the range between 0.3 and 4.0 mW, samples behave identically, at 4.0 mW the first oxidation step, magnetite to maghemite, occurs beyond this limit, oxidation/phase transformation are more extensive in the film with more bilayers. As discussed earlier, as more  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  bilayers are deposited a greater amount of water is added to the film. As a matter of fact, at 10 mW, only the spectra of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{25}$  sample displays Raman modes typical of hematite, more specifically at 217, 279, and 402  $\text{cm}^{-1}$ . On the other hand, the spectrum of  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_3$  film acquired at the highest optical excitation (25 mW) still displays only the characteristic peaks of maghemite structure.

It is observed in Fig. 8 that at the lowest laser intensity (0.3 mW), magnetite phase is predominant in all samples. While for the powder  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  (Fig. 8a) the relative proportion of magnetite to maghemite is about 1 when the laser intensity is 0.6 mW, for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  film samples this composition is reached only after 4 mW. Moreover, the powder sample shows hematite characteristics after 1.6 mW. These two observations show the effect of PSS protection very clearly. The effect of film thickness (number  $n$  of bilayers) is seen as follows. For films with 2, 3, and 5 bilayers, the increase of laser intensity leads only to oxidation of magnetite to maghemite. For films with 7, 10, and 25 bilayers, the oxidation of magnetite to maghemite competes with the oxidation of magnetite to hematite. Our findings indicate that in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  films: i) PSS protects  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  from oxidation to maghemite and hematite, when compared with powder  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  and films comprising only ION; ii) PSS retains water during film deposition,



**Fig. 9.** PCA plot (a) the effect of laser intensity is evaluated for  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{25}$  nanocomposite film; (b)  $s\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  and nanocomposite samples with different number of bilayers (2,5,7,10 and 25) inspected at the same laser intensity (25 mW).

so that when more bilayers are deposited, more susceptible to oxidation  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  are.

### 3.3.2. Principal component analysis

Data plotted in graphics of Fig. 8 were further processed by PCA. PCA biplot provided in Fig. 9a show the effect of laser intensity on the oxidation and/or phase transformation of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  phase for a fixed number of bilayers,  $(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS})_{25}$ . Loads (red crosses) stand for wavenumbers of Raman modes typical of each magnetite, maghemite, and hematite phases, while scores stand for the laser intensity. It is possible to see that the second and third quadrants embrace wavenumbers ascribed to vibration Raman modes of the magnetite (198, 306, 460, 540, and  $668\text{ cm}^{-1}$ ) and maghemite ( $350$ ,  $500$  and  $700\text{ cm}^{-1}$ ) phases as well as scores of laser intensity ranging from 0.3 to 4 mW. Meanwhile, the first and fourth quadrants include the scores at 10 and 25 mW to wavenumbers ascribed to vibration Raman modes of the hematite phase. As already seen in Fig. 7, magnetite and maghemite phases are predominant in this sample until 4 mW, while the hematite phase appears at higher laser intensities, which agrees quite well to the PCA plot. Although the PCA plot of Fig. 9a enables one the discrimination of samples in two groups in accordance to Fig. 8f. The PCA biplot of Fig. 9b was constructed with data of films of different number of bilayers inspected at the same laser intensity (25 mW). The score of powder  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  sample, represented by the blue dot, is also included. As in Fig. 9a, the PCA plot of Fig. 9b is capable of discriminating two main groups of samples. The first one, located in the first and fourth quadrant, is composed by films with  $n=2$  to 10. In those samples, the magnetite and maghemite phase are predominant. In the plot, this is confirmed by the presence of loads with wavenumbers typical of these two phases in the same region. When the number of bilayers increases, the scores move to second quadrant along with the loads referred to wavenumbers of the hematite phase. In the extreme case, the powder sample is located at the fourth quadrant. There is no direct dependence of phase amount and any PC. Nonetheless, Both PCA plots clearly show the dependence of oxidation/phase transformation on the number of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  bilayers and laser intensity.

## 4. Conclusion

Magnetite nanoparticles,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$ , are highly susceptible to oxidation and phase transformation into maghemite and hematite. These transformations can be prevented by immobilizing them in layer-by-layer films with sodium sulfonated polystyrene (PSS). The PSS component responds for dissipation of local heat caused by the laser irradiation of samples during Raman spectra acquisition. This effect is clearly seen when the Raman spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  films and

powder  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  acquired at the same laser intensity are compared. While in the film with a certain number of bilayers only the oxidation of magnetite to maghemite is observed, in the powder sample a more profound transformation is seen, with the formation of the hematite phase. However, the beneficial role of PSS is limited by the number of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np/PSS}$  bilayers. Because films are prepared by successive dipping of the film substrate into aqueous solutions of both materials, the amount of water retained in the films increase with the number of bilayers. Since water takes part on the oxidation processes of magnetite, the oxidation/phase transformation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-np}$  is intensified in films with more bilayers.

## Acknowledgements

The financial support from the Brazilian agencies CNPq (485007/2012-6 and 310953/2013-8) FINEP, FAP-DF, (0193.000829/2015) and CAPES (4410-08-4) is gratefully acknowledged.

## References

- [1] M.J. Bonder, Y. Huang, G.C. Hadjipanayism, Magnetic nanoparticles, in: Sellmyer, R. Skomski (Eds.), *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer, New York, NY, 2006, pp. 183–206.
- [2] W.A. de Heer, *Nanomagnetism*, in: Z.L. Wang (Ed.) *Characterizaion of Nanophase Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001, pp. 289–314.
- [3] R. Dalpozzo, Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts, *Green. Chem.* 17 (2015) 3671–3686.
- [4] D. Wang, C. Deraedt, J. Ruiz, D. Astruc, Magnetic and dendritic catalysts, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1871–1880.
- [5] X. Marset, J.M. Pérez, D.J. Ramón, Cross-dehydrogenative coupling reaction using copper oxide impregnated on magnetite in deep eutectic solvents, *Green. Chem.* 18 (2016) 826–833.
- [6] C.W. Lim, I.S. Lee, Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions, *Nano Today* (5) (2010) 412–434.
- [7] O. Marinic, D. Susan-Resiga, F. Bălănean, D. Vizman, V. Socoliuc, L. Vékás, Nanomicrocompositemagnetic fluids: magnetic and magnetorheological evaluation for rotating seal and vibration damper applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 406 (2016) 134–143.
- [8] J.G. Santos, J.R. Souza, C.J. Letti, M.A.G. Soler, P.C. Morais, M.A. Pereira-da-Silva, L.G. Paterno, Iron oxide nanostructured electrodes for detection of copper(II) ions, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 6614–6623.
- [9] G.B. Alcantara, L.G. Paterno, F.J. Fonseca, M.A. Pereira-da-Silva, P.C. Morais, M.A.G. Soler, Layer-by-layer assembled cobalt ferrite nanoparticles for chemical sensing, *J. Nanofluids* 2 (2013) 175–183.
- [10] Y. Wang, H. Ma, X. Wang, X. Pang, D. Wu, B. Du, Q. Wei, Novel signal amplification strategy for ultrasensitive sandwich-type electrochemical immunosensor employing Pd- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GS as the matrix and  $\text{SiO}_2$  as the label, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 59–65.
- [11] Y.H. Kwon, M.M. Huie, D. Choi, M. Chang, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, E. Reichmanis, Toward uniformly dispersed battery electrode composite materials: characteristics and performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 3452–3463.
- [12] G.B. Alcantara, L.G. Paterno, F.J. Fonseca, M.A. Pereira-da-Silva, P.C. Morais, M.A.G. Soler, Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19853–19861.
- [13] X. Tang, R. Jia, T. Zhai, H. Xia, Hierarchical  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe}_2\text{O}_3$  core-shell nanorod

- arrays as high-performance anodes for asymmetric supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 27518–27525.
- [14] W.R. Viali, G.B. Alcantara, P.P.C. Sartoratto, M.A.G. Soler, E. Mosiniewicz-Szablewska, B. Andrzejewski, P.C. Morais, P. C, Investigation of the molecular surface coating on the stability of insulating magnetic oils, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 179–188.
- [15] Er Liu, W. Zhang, J.-G. Zheng, X. Hu, H. Ou, R. Du, C. Kou, Y. Zhai, Q. Xu, J. Du, Y. Xu, H. Zhai, Inverse magnetoresistance in textured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film, *J. Alloy. Compd.* 649 (2015) 239–243.
- [16] D. Maiti, S. Mukhopadhyay, S.C. Mohanta, A. Saha, P.S. Devi, A multifunctional nanocomposite of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mesoporous fluorescent ZnO, *J. Alloy. Compd.* 653 (2015) 187–194.
- [17] Z. Sun, J. Du, L. Yan, S. Chen, Z. Yang, C. Jing, Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Au satellite structured SERS probe for charge selective detection of food dyes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016), 2016, pp. 3056–3062.
- [18] D. Ling, N. Lee, T. Hyeon, Chemical synthesis and assembly of uniformly sized iron oxide nanoparticles for medical applications, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1276–1285.
- [19] L. Trahms, Biomedical applications of magnetic nanoparticles, in: S. Odenbach (Ed.) *Colloidal Magnetic Fluids*, Berlin Weidelberg, Verlag, 2010, pp. 328–358.
- [20] Z. Gao, T. Ma, E. Zhao, D. Docter, W. Yang, R.H. Stauber, M. Gao, Small is smarter: nano MRI contrast agents – advantages and recent achievements, *Small* 12 (2016) 556–576.
- [21] A. Zarrin, S. Sadighian, K. Rostamizadeh, O. Firuzi, M. Hamidi, S. Mohammedi-Samani, R. Miri, Design, preparation, and in vitro characterization of a trimodally-targeted nanomagnetic onco-theranostic system for cancer diagnosis and therapy, *Int. J. Pharm.* 500 (2016) 62–76.
- [22] X. Guo, Z. Wu, W. Li, Z. Wang, Q. Li, F. Kong, H. Zhang, X. Zhu, Y.P. Du, Y. Jin, Y. Du, J. You, Appropriate size of magnetic nanoparticles for various bioapplications in cancer diagnostics and therapy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 3092–3106.
- [23] D. Ho, X. Sun, S. Sun, Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 875–882.
- [24] H.H.P. Yiu, S.C. McBain, Z.A.D. Lethbridge, M.R. Lees, J. Dobson, Preparation and characterization of polyethylene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-48 nanocomposite particles as a novel agent for magnetic-assisted transfection, *J. Biomed. Mater. Res. A* 92A (2010) 386–392.
- [25] S. Begin-Colin, D. Felder-Flesch, Functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles, in: N.T.K. Thank (Ed.) *Magnetic Nanoparticles from Fabrication to Clinical Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2012, pp. 151–191.
- [26] H.-T. Jeng, G.Y. Guo, First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 094429.
- [27] M. Opel, Spintronic oxides grown by laser-MBE, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 033001.
- [28] G.A. Ferguson Jr., M. Hass, Magnetic structure and vacancy distribution in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by neutron diffraction, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1130–1131.
- [29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner, First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165107.
- [30] W.B. White, B.A. De Angelis, Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochim. Acta* 23A (1967) 985–995.
- [31] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), laser-induced thermal effects and oxidation, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 845–852.
- [32] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, Raman investigation of uncoated and coated magnetic fluids, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2894–2896.
- [33] T.F.O. Melo, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, E.C.D. Lima, P.C. Morais, Investigation of surface passivation process on magnetic nanoparticles by Raman spectroscopy, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3642–3645.
- [34] S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, J. Philip, B. Raj, Influence of Co<sup>2+</sup> ion concentration on the size, magnetic properties, and purity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6334–6341.
- [35] L. Wan, K. Shi, X. Tian, H. Fu, Facile synthesis of iron oxide with wormlike morphology and their application in water treatment, *J. Solid. State Chem.* 181 (2008) 735–740.
- [36] M.C. Schnitzler, A.J.G. Zarkin, Utilization of iron oxide film obtained by CVD process as catalyst to carbon nanotubes growth, *J. Solid. State Chem.* 182 (2009) 2867–2872.
- [37] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J.-F. Fouquet, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, H. Marchais, P. Dubois, Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microscopy, *Analyst* 130 (2005) 1395–1403.
- [38] F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevier, C. Leclere, G. Feuillet, Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 013510.
- [39] S. Park, Preparation of iron oxides using ammonium iron citrate precursor: thin films and nanoparticles, *J. Solid. State Chem.* 182 (2009) 2456–2460.
- [40] S. Trudel, E.D. Crozier, R.A. Gordon, P.S. Budnik, R.H. Hill, X-ray absorption fine structure study of amorphous metal oxide thin films prepared by photochemical metalorganic deposition, *J. Solid. State Chem.* 184 (2011) 1025–1035.
- [41] L.G. Paterno, E.H.C.P. Sinnecker, M.A.G. Soler, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, P.C. Morais, Tuning of magnetic dipolar interactions of maghemite nanoparticles embedded in polyelectrolyte layer-by-layer films, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 6672–6678.
- [42] M.A.G. Soler, L.G. Paterno, P.C. Morais, Layer-by-layer assembly of magnetic nanostructures, *J. Nanofluids* 1 (2012) 101–119.
- [43] L.G. Paterno, M.A.G. Soler, Layer-by-layer enabled nanomaterials for chemical sensing and energy conversion, *JOM* 65 (2013) 709–719.
- [44] M.A.G. Soler, L.G. Paterno, J.P. Sinnecker, J.G. Wen, E.H.C.P. Sinnecker, R.F. Neumann, M. Bahiana, M.A. Novak, P.C. Morais, Assembly of c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction, *J. Nanopart. Res* 14 (2012) (653–10).
- [45] L.G. Paterno, M.A.G. Soler, F.J. Fonseca, J.P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, E.C.D. Lima, M.A. Novak, P.C. Morais, Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms: surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5087–5095.
- [46] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, Synthesis and characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2209–2211.
- [47] L.G. Paterno, M.A.G. Soler, J.P. Sinnecker, E.H.C.P. Sinnecker, S.N. Bao, E.C.D. Lima, M.A. Novak, P.C. Morais, Magnetic nanocomposites fabricated via layer by layer approach, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 2679–2685.
- [48] R.F.M. Lobo, M., A. Pereira-da-Silva, M. Raposo, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy, *Nanotechnology* 10 (1999) 389–393.
- [49] G.S. Braga, L.G. Paterno, F.J. Fonseca, Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples, *Sens. Actuators B Chem.* 171 (2012) 181–189.
- [50] K.R. Beebe, R. Peel, M.B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [51] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH Publishers, New York, 1991.
- [52] M.A.G. Soler, Q. Fanyao, *Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer-Verlag, Berlin, 2012, pp. 379–417.
- [53] G.V.M. Jacintho, A.G. Brolo, P. Corio, P.; P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, Structural investigation of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M Fe, Co) magnetic fluids, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7684–7691.
- [54] S.W. Silva, T. Melo, T., M.A.G. Soler, M.F. Da Silva, E.C.D. Lima, P.C. Morais, Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 2645–2647.
- [55] L.B.M. Lopez, J.D. Pasteris, P. Biswas, Sensitivity of micro-Raman spectrum to crystallite size of electrospray-deposited and post-annealed films of iron-oxide nanoparticle suspensions, *Appl. Spectrosc.* 63 (2009) 627–635.
- [56] J.R. Scherer, M.K. Go, S. Kint, Raman spectra and structure of water from –10 to 90°, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1304–1313.
- [57] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, Raman spectroscopy in magnet, *Biomol. Eng.* 17 (2001) 41–49.

## Synthesis, morphology and electrochemical applications of iron oxide based nanocomposites

Camila J. Letti<sup>1</sup>, Karla A.G. Costa<sup>2</sup>, Marcos A. Gross<sup>2</sup>, Leonardo G. Paterno<sup>2</sup>,  
Marcelo A. Pereira-da-Silva<sup>3,4</sup>, Paulo C. Morais<sup>1,5</sup> and Maria A.G. Soler<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70910-900, Brazil

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70910-900, Brazil

<sup>3</sup> Instituto de Física de São Carlos USP, São Carlos-SP 13560-970, Brazil

<sup>4</sup> Centro Universitario Central Paulista – UNICEP, São Carlos-SP 13563-470, Brazil

<sup>5</sup> Schol of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

(Received December 06, 2016, Revised July 10, 2017, Accepted July 29, 2017)

**Abstract.** The development of hybrid systems comprising nanoparticles and polymers is an opening pathway for engineering nanocomposites exhibiting outstanding mechanical, optical, electrical, and magnetic properties. Among inorganic counterpart, iron oxide nanoparticles (IONP) exhibit high magnetization, controllable surface chemistry, spintronic properties, and biological compatibility. These characteristics enable them as a platform for biomedical applications and building blocks for bottom-up approaches, such as the layer-by-layer (LbL). In this regard, the present study is addressed to investigate IONP synthesised through co-precipitation route (average diameter around 7 nm), with either positive or negative surface charges, LbL assembled with sodium sulfonated polystyrene (PSS) or polyaniline (PANI). The surface and internal morphologies, and electrochemical properties of these nanocomposites were probed with atomic force microscopy, UV-vis and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, cross-sectional transmission electron microscopy, and electrochemical measurements. The nanocomposites display a globular morphology with IONP densely packed while surface dressed by polyelectrolytes. The investigation of the effect of thermal annealing (300 up to 600°C) on the oxidation process of IONP assembled with PSS was performed using Raman spectroscopy. Our findings showed that PSS protects IONP from oxidation/phase transformation to hematite up to 400°C. The electrochemical performance of nanocomposite comprising IONP and PANI were investigated in 0.5 mol×L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. Our findings indicate this structure as promising candidate for potential application as electrodes for supercapacitors.

**Keywords:** nanocomposite; iron oxide nanoparticles; nanostructured electrodes; oxidation; layer-by-layer; polyaniline; sulfonated polystyrene; supercapacitors

### 1. Introduction

The assembly of nanoobjects or “building blocks” already displaying useful functions, such as nanomagnets or nanosemiconductors, leads to new generations of multifunctional nanomaterials with interesting fundamental properties as well as promising applications, the latter running from spintronics to nanomedicine (Balazs *et al.* 2006, Alivisatos 1996, Bruchez *et al.* 1998, Grassian

---

\*Corresponding author, Professor, E-mail: [soler@unb.br](mailto:soler@unb.br)

2008, Toulemon *et al.* 2016). Moreover, bottom-up approaches with advantages of cost effective, large area fabrication, simple processes and automation facilities, such as the layer-by-layer (LbL) (Decher 1997), allow designing of all-organic and organic–inorganic hybrid multilayers with nanometric control over morphology and architecture. Resulting nanohybrid structures not only combine attractive functionalities of each component but also show synergetic characteristics, as for instance nanohybrids comprising iron oxide superparamagnetic particles and polymers can display collective magnetic properties arising from inter-particle interactions (Soler *et al.* 2012a). In addition, the interface nanoparticle-polymer influences the electric properties (Alcantara *et al.* 2013a). Nanoparticle (NP) interactions depend on particle and polymer characteristics as well as particle spatial distribution and self-organization inside the matrix. Fine control of the film thickness and average particle-particle distance within the structure can be accomplished by varying the number of bilayers (iron oxide/polymer) or via changing the concentration of particles within the colloidal dispersion used for film fabrication (Paterno *et al.* 2009a). Indeed, post-treatment of the as-deposited NP layer with appropriated solutions can trigger layer self-organization in a well-controllable way (Xiang *et al.* 2016).

Among inorganic counterpart, iron oxide nanoparticles (IONP) have received a great deal of attention due to their unique characteristics such as superparamagnetism, biocompatibility and very controllable surface chemistry. Iron-based cubic ferrites present chemical composition  $MFe_2O_4$ , where M is a divalent transition-metal as for instance Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, and Cd (Soler and Paterno 2017). On the other hand, maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is an iron-deficient cubic ferrite, which in addition to magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and cobalt-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) is among the most investigated iron oxides. The crystal symmetry is cubic and corresponds to the space group  $O_h^7(Fd3m)$ . Further, magnetite is predicted having a half-metallic character with a large spin polarization at the Fermi level, displaying a high Curie temperature (850 K) and electrical resistivity of the same order of magnitude as a semiconductor, thus being a promising candidate for spintronic applications. In addition, IONP systems can be synthesized through easy up-scaling and cost-effective chemical routes allowing fine size control, size distribution, shape, crystallinity, and stability.

IONP systems can be exploited in a variety of applications (Philip and Laskar 2012), such as biomolecular separation (Magnani *et al.* 2006), nanocatalysis (Dalpozzo 2015), rotating seals and magnetorheological vibration dampers (Marinică *et al.* 2016), SERS probe (Sun *et al.* 2016), insulating oil for improvement of transformer's cooling efficiency (Viali *et al.* 2010), sensors (Chen *et al.* 2013, Alcantara *et al.* 2013a, Santos *et al.* 2014, Wang *et al.* 2015, Aroutiounian *et al.* 2015), and biomedical applications (Trahms 2010, Ho *et al.* 2011, Thuy 2012, Gao *et al.* 2016, Zarrin *et al.* 2016). Very often, applications require spherical IONP core with diameter below 20 nm and functionalized with molecular coatings to promote the required colloidal stability, biocompatibility, and biological site targeting capability (Begin-Colin and Felder-Flesch 2012). Highly stable colloidal dispersions of IONP in a hosting carrier liquid are known as magnetic fluids (MF) or ferrofluids (Blums *et al.* 1985).

LbL assembly of magnetic nanofilms has been successfully prepared from colloidal IONP (magnetite, maghemite, or cobalt ferrite) and different polyelectrolytes, including conducting ones such as doped-polyaniline. Reported results accomplished fundamental studies regarding experimental and simulation of NP adsorption, NP oxidation, morphology, structure, optical, dielectric and magnetic properties of iron oxide based nanocomposites. (Correa-Duarte *et al.* 1998, Mamedov *et al.* 2000, Kim *et al.* 2002, Suda *et al.* 2005, Grigoriev *et al.* 2007, Paterno *et al.* 2009a, b, 2010, 2012, Pereira *et al.* 2010, Dey *et al.* 2010, Pichon *et al.* 2011, Alcantara *et al.*

2011a, b, Soler *et al.* 2012a, Neumann *et al.* 2013, Ko *et al.* 2015, Letti *et al.* 2017). In addition, the superparamagnetic behavior of the iron oxide nanoparticles is maintained when they are assembled layer-by-layer with either PANI or PSS polymer matrixes (Paterno *et al.* 2010). Indeed, the magnetic saturation displayed by nanofilms are similar to that measured in the powder samples of iron oxide employed as source of nanoparticle in the layer-by-layer assembly (Soler *et al.* 2012b). Moreover, recent reports have emphasized LbL-assembled iron oxide structures for potential applications beyond the superparamagnetic behavior. The presence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions enables iron oxide nanoparticles for a variety of electrochemical devices, including capacitor electrodes (Alcantara *et al.* 2013a) and chemical sensors (Santos *et al.* 2014, Alcantara *et al.* 2013b).

In the present contribution, we report on the preparation of two types of nanocomposites comprising IONP and sodium sulfonated polystyrene (PSS) or polyaniline (PANI). These nanocomposites were characterized by atomic force microscopy (AFM), UV-vis and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). PSS-based nanocomposites were employed as a model system to study the oxidation process of IONP embedded into the PSS matrix, under air atmosphere, in the temperature range from 300 to 600°C. Moreover, the electrochemical behavior of (PANI/IONP@cit) nanocomposite films was investigated aiming to probe its supercapacitive performance.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , NaOH,  $\text{HClO}_4$ , 3-mercapto propanesulfonic acid sodium salt (3-MPS), sodium sulfonated polystyrene PSS ( $M_w$  70,000  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ ), and PANI ( $M_w$  10,000  $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (Brazil). All chemicals were analytical grade or better and used as received. Nanocomposite films were deposited onto plain and Gold-plated (200 nm) optical glass slides ( $25 \times 10 \times 1$  mm) and Indium-doped tin oxide (ITO) substrates ( $25 \times 10 \times 1$  mm; sheet resistance: 15 ohm-square). The plain substrates were cleaned in piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1, v/v) and RCA ( $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1:1, v/v) solutions as described elsewhere (Paterno *et al.* 2009a). Gold-plated substrates were soaked overnight into 3-MPS aqueous solution (20  $\text{mmol} \times \text{L}^{-1}$ ) (Alcantara *et al.* 2011a). In both treatments, substrates become negatively-charged as required for the electrostatic driven film assembly. All experiments used exclusively ultra-pure water (18  $\text{M}\Omega \times \text{cm}^{-1}$ ) provided by a Milli-Q Millipore water purification system.

### 2.2 Synthesis of iron oxide nanoparticles

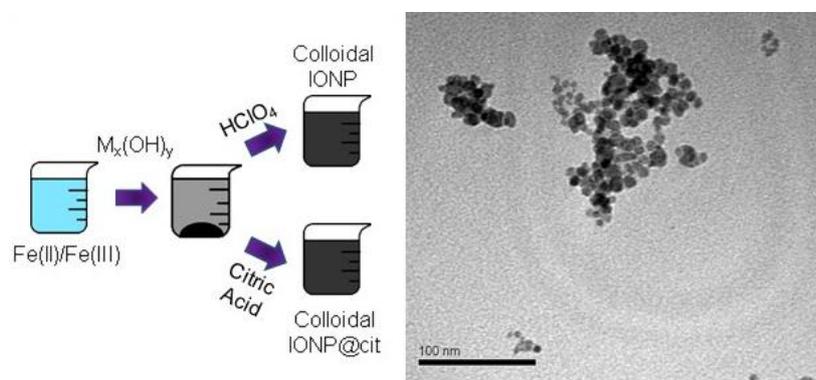
Hydrothermal (Kurtinaitienė *et al.* 2016) and co-precipitation (Soler *et al.* 2007, Butt and Jafri 2015) are the most employed methods to synthesize IONP. The co-precipitation method for synthesizing  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -based nanoparticles usually employs acid aqueous solutions of  $\text{M}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions for further reaction with a selected alkaline aqueous solution, as for instance  $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) if cobalt ferrite (magnetite) is aimed to be produced. In both cases, the molar  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) ratio is fixed at 1:2 (Kang *et al.* 1996, Soler *et al.* 2005). Shortly, the mechanism proposed for this reaction is that the alkaline hydrolysis is responsible for the formation of hydroxylated metal ion complexes. Then, individual hydroxylated complexes are connected via condensation reactions, which lead to the formation of iron oxide solid networks. Since the hydroxylation step is pH

dependent, the size and shape of the solid is extremely sensitive to pH conditions (Jolivet *et al.* 2010). In aqueous-based media the IONP surface is stabilized and terminated with oxyhydroxyl groups (Schwertmann and Cornell 1991) and therefore protonation-deprotonation equilibrium is easily shifted by varying pH conditions in the media (Massart *et al.* 1995). The stability of aqueous-based IONP suspensions is higher in low or high pH values; the nanoparticle's surface becomes positively-charged (low pH) or negatively-charged (high pH) due to protonation or deprotonation, respectively (Qu and Morais 2000) and colloidal stability is achieved through interparticle electrostatic repulsion. In low pH condition, IONP behave as cations and can thus be assembled with several polyanions via the LbL technique. Colloidal stabilization can also be achieved by steric repulsion when the suspended nanoparticles are surface-coated with molecules having high affinity with the carrier liquid. Likewise, electrostatic plus steric repulsion may work together against nanoparticle clustering when IONP surface complexation is realized using a molecular polyfunctional ligand, allowing dispersion of the IONP in aqueous medium (Soler and Paterno 2017). These systems, comprising an IONP core surface-functionalized with positively- or negatively-ionized functional groups are able to attach to a pay load, and can be dispersed in adequate pH to be employed as a platform for biomedical applications and building blocks for bottom-up approaches such as the LbL assembly (Soler *et al.* 2011).

Nanosized magnetite was synthesized according to the procedure described elsewhere (Kang *et al.* 1996). In short, the procedure consisted on adding, dropwise, a mixed solution of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.05 \text{ mol}\times\text{L}^{-1}$ ) and  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.1 \text{ mol}\times\text{L}^{-1}$ ) to a magnetic stirred NaOH ( $0.4 \text{ mol}\times\text{L}^{-1}$ ) solution. After addition of the iron-containing ions solution into the alkaline solution, the reaction mixture was magnetically stirred for 30 min more. The black solid precipitate of magnetite nanoparticles formed thereafter was washed several times with water and separated with a magnet. A colloidal dispersion was prepared by dispersing the washed magnetite nanoparticles into  $\text{HClO}_4$  aqueous solution (pH 3) (See scheme 1). At this low pH, the aqueous-suspended IONP become positively charged, due to the protonation of the hydroxylated groups at the surface of the nanoparticle. Eventual aggregates of particles were eliminated by centrifugation (4500 rpm, 10 min). Zeta potential ( $\xi$ ) and hydrodynamic average diameter ( $D_H$ ) were assessed using a Malvern Zetasizer instrument (nanoseries Nano Z590), providing  $\xi = +46 \text{ mV}$  and  $D_H = 76 \text{ nm}$ . A second colloidal sample was prepared by dispersing the as-synthesized magnetite nanoparticles in sodium citrate solution (pH 5.5 adjusted with NaOH), following dialysis against ultrapure water to obtain dispersions with final citrate concentration of  $0.05 \text{ mol}\times\text{L}^{-1}$ . For the citrate-functionalized sample (IONP@cit) we found  $\xi = -47 \text{ mV}$  and  $D_H = 75 \text{ nm}$ . The citrate anions adsorbed onto the nanoparticles' surface render them negative charge forming stable colloidal dispersion at pH 7. The high zeta potential values account for the high colloidal stability of the as-prepared suspensions. These two colloidal suspensions were employed as a source of IONP in the assembly of LbL multilayers. TEM was employed to evaluate the morphology of the IONP samples using a JEOL 1011 transmission electron microscope. Scheme 1 exhibits a typical TEM image of the as prepared IONP, that are from the same synthesis process of the investigation published in Letti *et al.* (2017), displaying the same average particle diameter,  $D_m = 7.4 \pm 0.1 \text{ nm}$  and standard diameter deviation  $\sigma = 0.25 \pm 0.01$ .

### 2.3 Nanocomposite assembly

The layer-by-layer approach (Decher *et al.* 1992, Decher 1997) has been widely employed as a simple and efficient technique for assembling several types of nanoobjects such as metal particles



Scheme 1 Schematic representation of IONP synthesis and its dispersion as stable colloids (left panel) and Typical TEM micrograph of IONP (right panel)



Scheme 2 Illustration of the LbL assembly of IONP/polyelectrolyte nanocomposite

(O'Neal *et al.* 2017), graphene oxide (Nan *et al.* 2016), conjugated polymers (Ferreira and Rubner 1995), polysaccharides (Mattoso *et al.* 1995), proteins (Lvov *et al.* 1995), graphene oxide (Gross *et al.* 2014, Han *et al.* 2016) and oxide nanoparticles (Soler *et al.* 2012b, Paterno and Soler 2013). Importantly, the LbL assembly is conducted at room temperature, from solutions or dispersions previously prepared. In a typical LbL deposition, each component is adsorbed independently (through dipping into solution or by spray) (Seo *et al.* 2016), followed by a rinsing and drying steps to remove the excess of the adsorbed component, as illustrated in Scheme 2. In this approach, the components are maintained attached due to several types of interactions such as electrostatic, H-bonding, covalent bonding, bio-specific recognition, and coordination (Hammond 2004, Ariga *et al.* 2007). Under electrostatic driven LbL, the net charge of the substrate is overcompensated by the upcoming polyelectrolyte layer and thus the initial substrate charge is reversed. When this condition is reached, the process ends and no more additional polyelectrolyte are adsorbed due to inherent electrostatic repulsions. Moreover, the LbL technique is quite inexpensive once it does not require clean rooms and it is conducted at room temperature using common glassware.

In the present report, the as-prepared colloidal suspensions were employed as sources of positively- (IONP) or negatively-charged (IONP@cit) nanoparticles and assembled with anionic polyelectrolyte (sodium sulfonate polystyrene - PSS) or cationic (polyaniline - PANI), respectively. PSS has been chosen because it is a negatively-charged polyelectrolyte and, therefore, suitable for electrostatic LbL assembly with positively-charged IONP. Besides that, PSS is thermally stable up to 450°C, as shown by its thermogravimetric curve (Patrocínio *et al.* 2010).

Moreover, we have been using PSS for LbL film deposition aiming different applications, as for instance electrodes for chemical sensors (Santos *et al.* 2014). Among the hosting conducting polymers, PANI is a conjugated polymer which can be turned conducting or insulating by simple acid–base reactions (Huang *et al.* 1986) and can be successfully LbL assembled with IONP (Paterno *et al.* 2009a).

IONP and IONP@cit aqueous suspensions were prepared directly from dilution of the stock colloidal samples whereas IONP/PSS and PANI/IONP@cit; multilayered nanocomposite films were assembled onto cleaned substrates via the LbL technique as follows (Paterno *et al.* 2010): (i) immersion of the negatively-charged substrates for 3 min into IONP suspension or PANI solution; (ii) substrates were then removed and immersed in a cleaning solution for 20 s (diluted HCl, pH 2.7 or pH 3); (iii) substrates were blow-dried with nitrogen; (iv) substrates were immersed for 3 min into PSS solution or IONP@cit suspension, (pH 3 or pH 7); (v) immersion into the cleaning solution for 20 s, and (vi) blow-drying with nitrogen (see Scheme 2). At the end of these steps each substrate contained a bilayer of IONP/PSS or PANI/IONP@cit, whereas their successive repetition resulted in multilayered films. Multilayered film samples were labeled as (IONP/PSS)<sub>n</sub> and (PANI/IONP@cit)<sub>n</sub>, where n refers to the number of bilayers. It is important to point out here that the term ‘bilayer’ refers to a pair of cationic/anionic materials and not to a continuous layer of cationic material coated by a continuous layer of anionic material. These films are deposited by successive dipping of the substrate into the cationic and anionic suspensions, but they are not stratified in definite layers as in molecular beam epitaxy or atomic layer deposited films. Therefore, the subscript n in the repeating unit structure, (IONP/PSS)<sub>n</sub> or (PANI/IONP@cit)<sub>n</sub>, refers to the number of deposition cycles. In addition, samples prepared with a single deposition of polymer or IONP were also analyzed by AFM. The interparticle distances within the multilayered film can be finely tuned by varying physicochemical conditions of deposition suspensions as well as by the number of deposited layers (Paterno *et al.* 2009a, Soler *et al.* 2012a, Paterno *et al.* 2012).

## 2.4 Characterization

Monitoring of adsorbed multilayers onto plain glass substrates was carried out *ex situ* using UV–vis spectroscopy (Varian Cary 5000). Raman spectra of film (IONP/PSS)<sub>10</sub> were recorded at room temperature using a commercial Jobin-Yvon triple micro-Raman spectrometer Model T64000 equipped with a liquid-Nitrogen cooled CCD (charge coupled device) detector. The 514 nm line of an Argon ion laser was used to illuminate the sample with intensity of 0.3 mW. AFM images (surface topography) of nanofilms were assessed using a Dimension Icon Bruker system, employing silicon tips attached to a cantilever (spring constant of 40 N×m<sup>-1</sup>). All images were recorded in the tapping mode while the surface root-mean-square roughness ( $R_{\text{rms}}$ ) was calculated using the software provided by the instrument. Values measured at three different spots on the sample surface were used to calculate the average  $R_{\text{rms}}$ . TEM cross-section images were recorded with a 200-kV instrument (JEOL JEM 2100). Preparation of the Si substrate-deposited nanocomposite films followed a standard protocol: films were firstly glued face-to-face, then the Si substrate was mechanically ground down to about 20 μm in thickness, following ion milling of the sample to perforation. Electrochemical measurements were performed on (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> deposited onto Indium-doped tin oxide (ITO) substrates. The film deposition was limited to a geometric active area of 0.36 cm<sup>2</sup> on the substrate. The electrochemical behavior of these samples as the working electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry in a three-electrode configuration cell (reference electrode: Ag/AgCl; counter electrode: Pt) in 0.5

mol $\times$ L $^{-1}$  Na $_2$ SO $_4$  as the electrolyte solution). Both experiments were carried out with a Metrohm Autolab PGSTAT 204 potentiostat, at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and after purging the electrochemical cell with N $_2$  for 20 min.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Nanocomposite assembly monitoring and properties

Usually, monitoring of the IONP/polyelectrolyte LbL assembly onto glass slides is carried out by UV-vis spectroscopy. Despite its simplicity and easy handling, UV-vis spectroscopy presents some limitation when applied to detect iron oxide materials in the sub-microgram range whereas the quartz crystal microbalance (QCM) technique coupled to a flow injection system can precisely monitor the uptake of IONP and polyelectrolyte during LbL deposition (Alcantara *et al.* 2011a). Figs. 1(a)-(b) display UV-vis spectra of (IONP/PSS) $_n$  and (PANI/IONP@cit) $_n$  nanocomposites, respectively, comprising different number of bilayers, from  $n = 2$  up to  $n = 10$  bilayers. In Fig. 1(a) it is observed a shoulder at 480 nm characteristic of magnetite and attributed to the Fe $^{2+} \rightarrow$  Fe $^{3+}$  electron transfer process (Schwertmann and Cornell 1991) whereas PSS does not show any absorption in the visible range. It is observed a shoulder at 440 nm in Fig. 1(b) relative to magnetite, as well as a broad band whose peak is centered at 640 nm attributed to PANI. A stepwise film growth is observed in the inset of both Figs. 1(a)-(b), in which the amount of IONP increases almost linearly with the number of bilayers, the same occurring for PANI (see Fig. 1(b)). This behavior indicates that equal amounts of each material are adsorbed per bilayer. Thus, the LbL process provides a fine control of nanocomposites composition by simply varying the number of nanoparticle/polyelectrolyte bilayers. Similar results are observed with other nanoparticle/polyelectrolyte systems when adsorption is driven by electrostatic attraction (Alcantara *et al.* 2011b).

The surface morphology of nanocomposite films was inspected by tapping-mode AFM. In this mode, the sample is scanned by an oscillating tip probe whose oscillation amplitude is sensitive to both topography and mechanical properties of the sample's surface. Topography and phase AFM

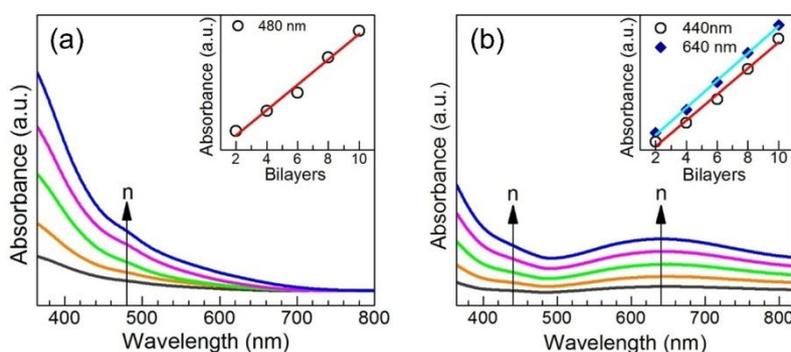


Fig. 1 Monitoring of nanocomposites deposition by UV-vis spectroscopy. (a) (IONP/PSS) $_n$ , reprinted with permission from Letti *et al.* (2017) © 2017, Elsevier B.V.; and (b) (PANI/IONP@cit) $_n$ ;  $n = 2, 4, 6, 8,$  and 10 bilayers. Insets show increment of nanocomposites absorption as a function of deposited bilayers. Straight lines are drawn only as guide to the eyes

images displayed in Figs. 2(a)-(f) show the surface morphology monitoring at the first adsorbed monolayers, polymer ((a)-(b)) and IONP ((c)-(d)), respectively, and (IONP/PSS)<sub>9.5</sub> and nanocomposite ((e)-(f)). Image displayed in Fig. 2(a) shows the presence of small globules which arise from typical nucleated adsorption process, as already observed for similar polymer systems (Paterno and Mattoso 2001, Leite *et al.* 2005), in agreement with the phase image shown in Fig. 2(b).

AFM topography image presented in Fig. 2(c) shows spherical structures arranged as a densely-packed layer and distributed over the entire substrate, thus confirming the presence of IONP. AFM topography image collected from the (IONP/PSS)<sub>9.5</sub> nanocomposite (Fig. 2(e)), in which IONP is the top layer, shows a larger number of agglomerates when compared with the nanoparticle monolayer (Fig. 2(c)). In these samples, structures in phase images (Fig. 2(d)-(f)) match with the features presented in their respective topography images (Fig. 2(c)-(e)). The surface roughness (root-mean square;  $R_{\text{rms}}$ ) of the first monolayer IONP, (IONP/PSS)<sub>5</sub> and (IONP/PSS)<sub>9.5</sub> samples determined by AFM were found to be 8, 12 and 13 nm, respectively. The  $R_{\text{rms}}$  value for the first monolayer corresponds roughly to the nanoparticle diameter, whereas close values of surface roughness for nanocomposites with 5 and 9.5 bilayers were found, indicating uniform surface morphology as the number of bilayers increases.

The surface morphology of the (PANI/IONP@cit)<sub>10</sub> nanocomposite was assessed by scanning electron microscopy. As a conducting polymer, the nanocomposite sample comprising PANI could be analyzed as prepared. SEM image presented in Fig. 3(a) evidences the uniformity of the surface morphology, showing no regions composed by only particles separated from polymer, with no phase segregation of nanoparticles and polymer. Fig. 3(b) displays the cross-sectional high

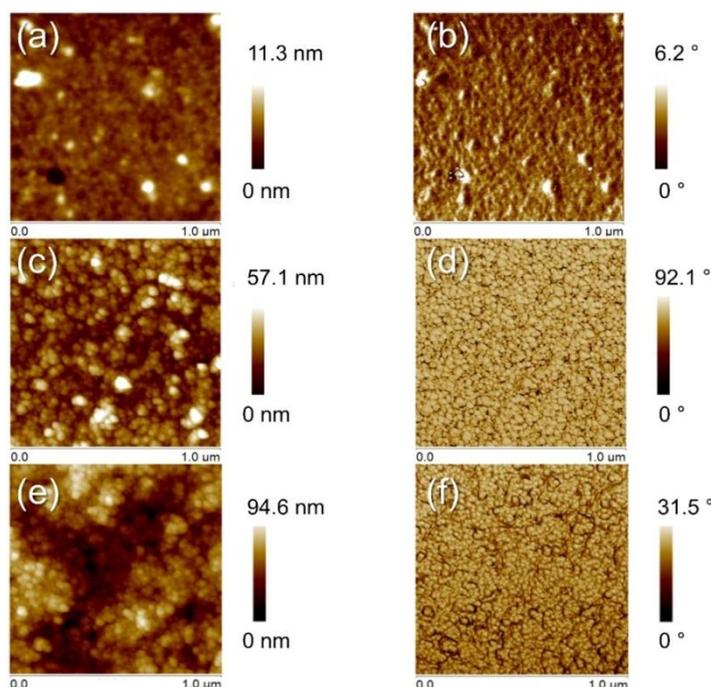


Fig. 2 Topography ((a)-(c)-(e)) and phase ((b)-(d)-(f)) AFM images of: the first LbL monolayer of polymer ((a)-(b)); the first LbL monolayer of IONP adsorbed ((c)-(d)); (IONP/PSS)<sub>9.5</sub> nanocomposite ((e)-(f))

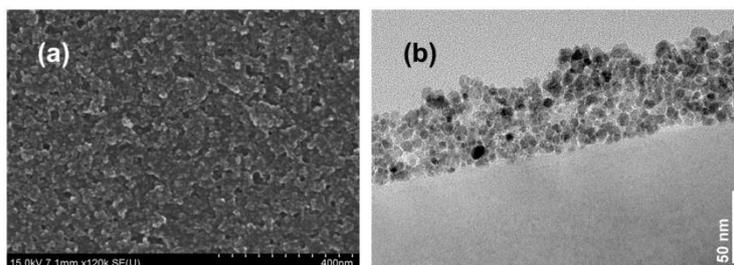


Fig. 3 SEM (a); and HRTEM Cross-sectional (b) images for (PANI/IONP@cit)<sub>10</sub>

resolution transmission electron microscopy (HRTEM) micrograph of (PANI/IONP@cit)<sub>10</sub>. It is observed that IONP nanocrystals are distributed homogeneously throughout the nanocomposite whereas dressed by a tinny layer of PANI (brighter layer), thus keeping nanocrystals isolated from each other. Further, the distance between particles of about 2.5 nm was estimated from HRTEM images and confirmed by the value obtained from simulated pair distribution function (Neumann *et al.* 2013). The evidence of nanoparticle wrapped by polymer chains was confirmed by electrical measurements (Alcantara *et al.* 2013b).

### 3.2 Investigation of the effect of thermal annealing

Raman spectroscopy has been intensively employed to investigate structural features of IONP as colloidal suspensions or solid samples (Morais *et al.* 2000, Chourpa *et al.* 2005, Melo *et al.* 2006, Ayyappan *et al.* 2010). Also, the oxidation process of nanocrystalline magnetite films has been successfully studied through Raman spectroscopy (Bourgeois *et al.* 2013, Park 2009, Trudel *et al.* 2011, Letti *et al.* 2017). The iron oxide phase finger print nanocomposites can be unequivocal

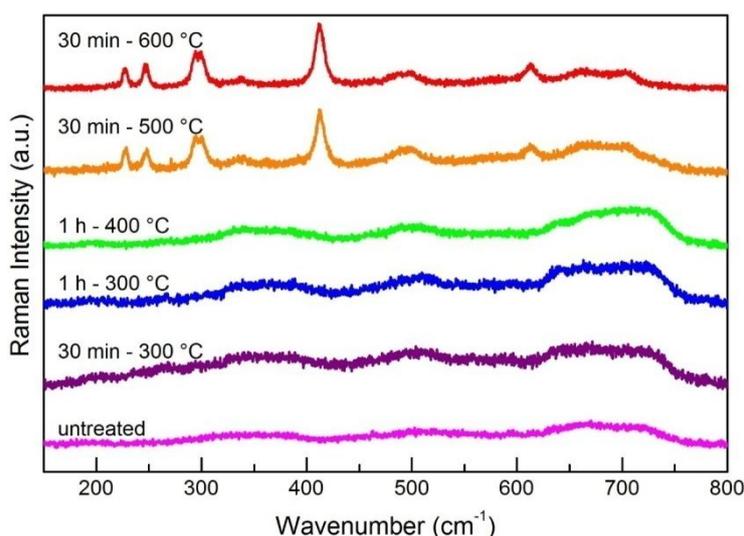


Fig. 4 Raman spectra of (IONP/PSS)<sub>10</sub> nanocomposite sample registered with laser ( $\lambda = 514$  nm) intensity of 0.3 mW, before and after performing different thermal annealing in air atmosphere, as indicated

cally probed by Raman spectroscopy (Paterno *et al.* 2012, Letti *et al.* 2017). Aiming to study the oxidation process of IONP embedded into the nanocomposites as a function of thermal treatments, we have carried out a study in which the effect of heating samples in an oxidative atmosphere was *ex situ* monitored. Briefly, the (IONP/PSS)<sub>10</sub> nanocomposite sample was air annealed at different temperatures (from 300°C to 600°C), as indicated in Fig. 4, namely for 30 min at 300°C, for 1 h at 300°C, for 1 h at 400°C, for 30 min at 500°C, and for 30 min at 600°C. Raman spectrum was recorded after each annealing step, keeping the laser intensity as low as 0.3 mW in order to avoid additional sample annealing (da Silva *et al.* 2003). Fig. 4 shows the Raman spectrum for each thermal annealing investigated. It is observed that the Raman spectrum of the untreated (IONP/PSS)<sub>10</sub> sample corresponds to the oxidized magnetite with broad bands peaking at 350, 500, and 700 cm<sup>-1</sup> characteristics of maghemite (Soler and Fanyao 2012). Further, for samples annealed at temperatures lower than 400°C we observed Raman spectra corresponding to the maghemite phase. Only at 500°C the characteristic Raman peaks of the hematite phase at 217, 228, 294 and 391 cm<sup>-1</sup> were observed. This is because at 500°C PSS starts degrading, in accordance with the reported TG curve (Patrocínio *et al.* 2010). These findings indicate that PSS protects maghemite IONP LbL assembled from oxidation/phase transformation to hematite, maintaining the magnetic characteristics of the nanocomposites. Only after PSS degradation the hematite phase arises.

### 3.3 Applications

Nanostructured materials based on LbL films of IONP and PANI have been developed and tested as electrodes for supercapacitors. The electrochemical behavior of (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> nanocomposite films as the working electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry in a three-electrode configuration cell (reference electrode: Ag/AgCl; counter electrode: Pt) in 0.5 mol×L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as the electrolyte solution. Fig. 5 shows the cyclic voltammograms of the as-prepared (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> nanocomposite films registered in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol×L<sup>-1</sup>, pH = 6. This electrolyte medium was chosen since more acidic pHs can degrade PANI after successive charge-discharge cycles. It also avoids eventual dissolution of the

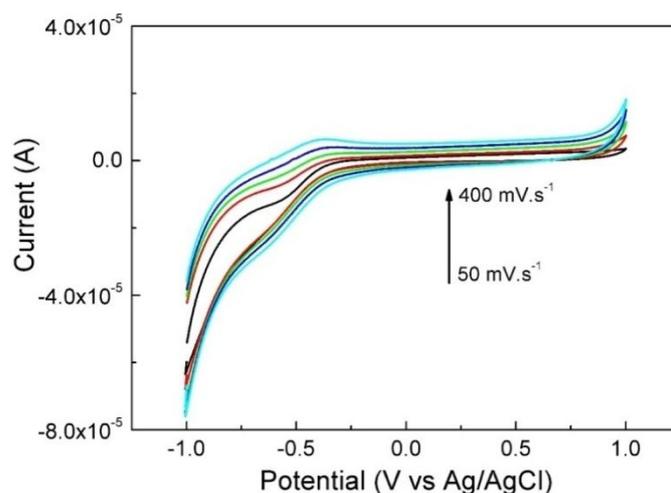


Fig. 5 Cyclic voltammograms of (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> modified ITO electrode at different scan rates, as indicated. Electrolyte: 0.5 mol×L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Electrode active area: 0.36 cm<sup>2</sup>

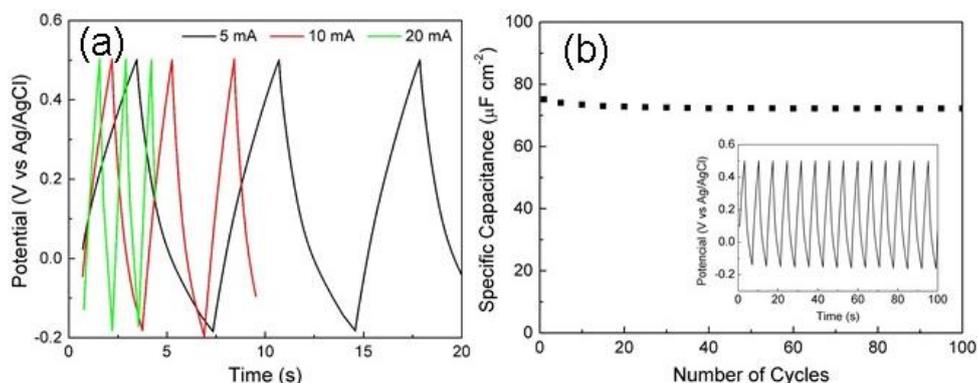


Fig. 6 Electrochemical performance of (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> modified ITO electrode. (a) Galvanostatic charge-discharge curves acquired at different applied currents, as indicated and (b) specific capacitance versus number of charge-discharge cycles at 5  $\mu\text{A}$  of applied current. The inset shows the first fourteen charge-discharge cycles. Electrolyte: 0.5 mol $\times\text{L}^{-1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Electrode active area: 0.36 cm<sup>2</sup>

IONP@cit. In the range between +1.0 V and 0 V, no electrochemical reaction is detected despite the discreet enlargement of the voltammograms as the potential scan rate is increased. In this range, PANI shows two reversible redox reactions under acidic pH electrolyte medium (Huang *et al.* 1986). Therefore, none of these reactions should be expected under this working condition. In the potential range right below 0 V to -1.0 V, the voltammogram is enlarged and shows a pair of subtle peaks that are ascribed to the interconversion between maghemite and magnetite phases, or else  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . The respective cathodic/anodic potentials are [-0.625 V/-390 V], which are negatively shifted in comparison to the behavior investigated while in acetate buffer, pH = 4.6 (Santos *et al.* 2014). The enlarged voltammogram in this range suggests the potential use of the (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> nanocomposite films as electrodes for supercapacitors.

Fig. 6 displays the galvanostatic charge-discharge curves acquired at different charging currents (Fig. 6(a)) and the variation of the specific capacitance with successive charge-discharge cycles (Fig. 6(b)). As expected, Fig. 6(a) shows that the charging time is faster for higher charging currents. The specific capacitance ( $C_{\text{sp}}$ ) was determined from the galvanostatic curves based on the following equation:  $C_{\text{sp}} = I \times \Delta t / AV$ , where  $I$  is the charge current (in amperes),  $\Delta t$  is the elapsed time for charge discharge (in seconds),  $A$  is the active area (in cm<sup>2</sup>) and  $V$  the potential (vs Ag/AgCl, in volts). Up to 100 hundred charge-discharge cycles, the specific capacitance remains almost constant in  $72.6 \pm 0.5 \mu\text{F} \times \text{cm}^{-2}$ , as seen in Fig. 6(b). This value can even be improved with the deposition of more (PANI/IONP@cit) bilayers. The first fourteen charge-discharge cycles are provided in the inset, which shows the reversible response of the (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> based capacitor. In summary, the layer-by-layer (PANI/IONP@cit)<sub>n</sub> nanocomposite films represent a very promising direction for the development of low cost supercapacitors.

#### 4. Conclusions

In the present report, IONP were successfully assembled with PSS or PANI, comprising two systems based on electrostatic interactions, in which the adsorption process is highly regulated and

thus nanocomposite composition and structure were fine tailored. The internal structure of the resulting nanocomposites features individual nanoparticles enclosed by an extremely thin layer of polyelectrolytes, as shown by cross-sectional TEM images and confirmed by electrical measurements.

The (IONP/PSS)<sub>10</sub> nanocomposite sample was annealed at different temperatures, from 300°C to 600°C. After each annealing step, Raman spectra were recorded. Our findings indicate that for temperatures lower than 400°C, PSS protects maghemite-based IONP LbL assembled from oxidation/phase transformation to hematite, maintaining the magnetic characteristics of the nanocomposites.

Layer-by-layer (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> nanocomposite film, assembled onto Indium-doped tin oxide (ITO) substrates, was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry, aiming to probe its electrochemical behavior as working electrode. Our findings suggest the potential use of these (PANI/IONP@cit)<sub>20</sub> nanocomposite films as electrodes for the development of low cost supercapacitors.

## Acknowledgments

Maria A.G. Soler thanks Professor Steve Granick University of Illinois at Urbana-Champaign, United States, and CAPES-Brazil (4410-08-4), to provide access to the Frederick Seitz Material Research Laboratory facilities. We are grateful to Dr. J.G. Wen (Electron Microscopy Center, Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, United States) for the support in the TEM measurements. Leonardo G. Paterno thanks to financial support of Brazilian agencies FAP-DF (0193, 000829/2015) and FINEP (01/13/0470/00). In addition, financial support of Brazilian agencies MCT-CNPq, CAPES, and FAP-DF, is gratefully acknowledged.

## References

- Alcantara, G.B., Paterno, L.G., Afonso, A.S., Faria, R.C., Pereira-da-Silva, M.A., Morais, P.C. and Soler, M.A.G. (2011a), "Adsorption of cobalt ferrite nanoparticles within layer-by-layer films: a kinetic study carried out using quartz crystal microbalance", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**(48), 21233-21242.
- Alcantara, G.B., Paterno, L.G., Fonseca, F.J., Morais, P.C. and Soler, M.A.G. (2011b), "Morphology of cobalt ferrite nanoparticle-polyelectrolyte multilayered nanocomposites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**(10), 1372-1377.
- Alcantara, G.B., Paterno, L.G., Fonseca, F.J., Pereira-da-Silva, M.A., Morais, P.C. and Soler, M.A.G. (2013a), "Dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles in ultrathin nanocomposite films", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(45), 19853-19861.
- Alcantara, G.B., Paterno, L.G., Fonseca, F.J., Pereira-da-Silva, M.A., Morais, P.C. and Soler, M.A.G. (2013b), "Layer-by-layer assembled cobalt ferrite nanoparticles for chemical sensing", *J. Nanofluids*, **2**(3), 175-183.
- Alivisatos, A.P. (1996), "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, **271**, 933-937.
- Ariga, K., Hill, J.P. and Ji, Q. (2007), "Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**(19), 2319-2340.
- Aroutiounian, V.M., Arakelyan, V.M., Shahnazaryan, G.E., Aleksanyan, M.S., Hernadi, K., Nemeth, Z., Berki, P., Papa, Z., Toth, Z. and Forro, L. (2015), "The ethanol sensors made from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated with multiwall carbon nanotubes", *Adv. Nano Res., Int. J.*, **3**(1), 1-11.
- Ayyappan, S., Mahadevan, S., Chandramohan, P., Srinivasan, M.P., Philip, J. and Raj, B. (2010), "Influence of Co<sup>2+</sup> ion concentration on the size, magnetic properties, and purity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite

- nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **114**(14), 6334-6341.
- Balazs, A.C., Emrick, T. and Russel, T.P. (2006), “Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet”, *Science*, **314**(5802), 1107-1110.
- Begin-Colin, S. and Felder-Flesch, D. (2012), “Functionalisation of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles”, In: *Magnetic Nanoparticles from Fabrication to Clinical Applications*, (N.T.K. Thank Ed.), CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp. 151-191.
- Blums, E., Cebers, A. and Maiorov, M.M. (1985), *Magnetic Fluids*, Walter de Gruyter, Berlin, Germany.
- Bourgeois, F., Gergaud, P., Renevier, H., Leclere, C. and Feuillet, G. (2013), “Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film”, *J. Appl. Phys.*, **113**(1), 013510.
- Bruchez, M. Jr., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. and Alivisatos, A.P. (1998), “Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels”, *Science*, **281**(5385), 2013-2016.
- Butt, F.A. and Jafri, S.M.M. (2015), “Effect of nucleating agents and stabilisers on the synthesis of Iron-Oxide Nanoparticles-XRD analysis”, *Adv. Nano Res., Int. J.*, **3**(3), 169-176
- Chen, Y.P., Zou, M., Qi, C., Xie, M.-X., Wang, D.-N., Wang, Y.-F., Xue, Q., Li, J.-F. and Chen, Y. (2013), “Immunosensor based on magnetic relaxation switch and biotin–streptavidin system for the detection of kanamycin in milk”, *Biosens. Bioelectron.*, **39**(1), 112-117.
- Chourpa, I., Douziech-Eyrolles, L., Ngaboni-Okassa, L., Fouquenot, J.-F., Cohen-Jonathan, S., Soucé, M., Marchais, H. and Dubois, P. (2005), “Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy”, *Analyst*, **130**(10), 1395-1403.
- Correa-Duarte, M.A., Giersig, M., Kotov, N.A. and Liz-Marzán, L.M. (1998), “Control of Packing Order of Self-Assembled Monolayers of Magnetite Nanoparticles with and without SiO<sub>2</sub> Coating by Microwave Irradiation”, *Langmuir*, **14**(22), 6430-6435.
- da Silva, S.W., Melo, T., Soler, M.A.G., Da Silva, M.F., Lima, E.C.D. and Morais, P.C. (2003), “Stability of citrate-coated magnetite and cobalt-ferrite nanoparticles under laser irradiation: a Raman spectroscopy investigation”, *IEEE Trans. Magn.*, **39**(5), 2645-2647.
- Dalpozzo, R. (2015), “Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts”, *Green Chem.*, **17**(7), 3671-3686.
- Decher, G. (1997), “Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites”, *Science*, **277**(5330), 1232-1237.
- Decher, G., Hong, J.D. and Schmitt, J. (1992), “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces”, *Thin Sol. Films*, **210**, 831-835.
- Dey, S., Mohanta, K. and Pal, A.J. (2010), “Magnetic-field-assisted layer-by-layer electrostatic assembly of ferromagnetic nanoparticles”, *Langmuir*, **26**(12), 9627-9631.
- Ferreira, M. and Rubner, M.F. (1995), “Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions”, *Macromolecules*, **28**(21), 7107-7114.
- Gao, Z., Ma, T., Zhao, E., Docter, D., Yang, W., Stauber, R.H. and Gao, M. (2016), “Small is smarter: nano MRI contrast agents—advantages and recent achievements”, *Small*, **12**(5), 556-576.
- Grassian, V.H. (2008), “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*, **112**(47), 18303-18213.
- Grigoriev, D., Gorin, D. Sukhorukov, G.B., Yashchenok, A., Maltseva, E. and Möhwald, H. (2007), “Polyelectrolyte/magnetite nanoparticle multilayers: Preparation and structure characterization”, *Langmuir*, **23**(24), 12388-12396.
- Gross, M.A., Sales, M.J.A., Soler, M.A.G., Pereira-da-Silva, M.A., da Silva, M.F.P. and Paterno, L.G. (2014), “Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing”, *RSC Adv.*, **4**(34), 17917-17924.
- Hammond, P.T. (2004), “Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale”, *Adv. Mater.*, **16**(15), 1271-1293.
- Han, U., Seo, Y. and Hong, J. (2016), “Effect of pH on the structure and drug release profiles of layer-by-

- layer assembled films containing polyelectrolyte, micelles, and graphene oxide”, *Sci. Rep.*, **6**, 24158.
- Ho, D., Sun, X. and Sun, S. (2011), “Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications”, *Acc. Chem. Res.*, **44**(10), 875-882.
- Huang, W.-S., Humphrey, B.D. and MacDiarmid, A.G. (1986), “Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **82**(8), 2385-2400.
- Jolivet, J.-P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O. and Portehault, D. (2010), “Design of metal oxide nanoparticles: control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry”, *Compte-Rendu de Chimie de l’Académie des Sciences*, **13**(1), 40-51.
- Kang, Y.S., Risbud, S., Rabolt, J.F. and Stroeve, P. (1996), “Synthesis and characterization of nanometer-size  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles”, *Chem. Mater.*, **8**(9), 2209-2211.
- Kim, H.S., Sohn, B.H., Lee, W., Lee, J.-K., Choi, S.J. and Kwon, S.J. (2002), “Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles”, *Thin Solid Films*, **419**(1), 173-177.
- Ko, Y., Shin, D., Koo, B., Lee, S.W., Yoon, W.S. and Cho, J. (2015), “Ultrathin supercapacitor electrodes with high volumetric capacitance and stability using direct covalent-bonding between pseudocapacitive nanoparticles and conducting materials”, *Nano Energy*, **12**, 612-625.
- Kurtinaitienė, M., Mažeika, K., Ramanavičius, S., Pakštis, V. and Jagminas, A. (2016), “Effect of additives on the hydrothermal synthesis of manganese ferrite nanoparticles”, *Adv. Nano Res., Int. J.*, **4**(1), 1-14.
- Leite, F.L., Paterno, L.G., Borato, C.E., Herrmann, P.S.P., Oliveira, O.N. and Mattoso, L.H.C. (2005), “Study on the adsorption of poly (o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy”, *Polymer*, **46**(26), 12503-12510.
- Letti, C.J., Paterno, L.G., Pereira-da-Silva, M.A., Morais, P.C. and Soler, M.A.G. (2017), “The role of polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles”, *J. Solid. State. Chem.*, **246**, 57-64.
- Lvov, Y.K., Ariga, I., Ichinose, I. and Kunitake, T. (1995), “Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption”, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(22), 6117-6123.
- Magnani, M., Galluzzi, L. and Bruce, I.J. (2006), “The use of magnetic nanoparticles in the development of new molecular detection systems”, *J. Nanosc. Nanotech.*, **6**(8), 1-10.
- Mamedov, A. Ostrander, J., Aliev, F. and Kotov, N.A. (2000), “Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by the layer-by-layer assembly”, *Langmuir*, **16**(8), 3941-3949.
- Marinică, O., Susan-Resiga, D., Bălănean, F., Vizman, D., Socoliuc, V. and Vékás, L. (2016), “Nano-micro composite magnetic fluids: Magnetic and magnetorheological evaluation for rotating seal and vibration damper applications”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **406**, 134-143.
- Massart, R., Dubois, E., Cabuil, V. and Hasmonay, E. (1995), “Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **149**(1-2), 1-5.
- Mattoso, L.H.C., Zucolotto, V., Paterno, L.G., van Griethuysen, R., Ferreira, M., Campana, S.P. and Oliveira, Jr. O.N. (1995), “Self-assembly films of polyacids and doped poly (o-alkoxyanilines)”, *Synth. Met.*, **71**(1-3), 2037- 2038.
- Melo, T.F.O., da Silva, S.W., Soler, M.A.G., Lima, E.C.D. and Morais, P.C. (2006), “Investigation of surface passivation process on magnetic nanoparticles by Raman spectroscopy”, *Surf. Sci.*, **600**(18), 3642-3645.
- Morais, P.C., da Silva, S.W., Soler, M.A.G. and Buske, N. (2000), “Raman investigation of uncoated and coated magnetic fluids”, *J. Phys. Chem. A*, **104**(13), 2894-2896.
- Nan, Q., Li, P. and Cao, B. (2016), “Fabrication of positively charged nanofiltration membrane via the layer-by-layer assembly of graphene oxide and polyethylenimine for desalination”, *Appl. Surf. Sci.*, **387**, 521-528.
- Neumann, R.F., Bahiana, M., Paterno, L.G., Soler, M.A.G., Sinnecker, J.P, Wen, J.G. and Morais, P.C. (2013), “Morphology and magnetism of multifunctional nanostructured  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  films: Simulation and experiments”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **347**, 26-32.
- O’Neal, J.T., Bolen, M.J., Dai, E.Y. and Lutkenhaus, J.L. (2017), “Hydrogen-bonded polymer nanocomposites containing discrete layers of gold nanoparticles”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **485**, 260-268.

- Paterno, L.G. and Mattoso, L.H.C. (2001), "Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly (o-ethoxyaniline) and sulfonated lignin", *Polymer*, **42**(12), 5239-5245.
- Paterno, L.G. and Soler, M.A.G. (2013), "Layer-by-layer enabled nanomaterials for chemical sensing and energy conversion", *Jom*, **65**(6), 709-719.
- Paterno, L.G., Soler, M.A.G., Fonseca, F.J., Sinnecker, J.P., Sinnecker, E.H.C.P., Lima, E.C.D., Novak, M.A. and Morais, P.C. (2009a), "Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms: Surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline", *J. Phys. Chem. C*, **113**(13), 5087-5095.
- Paterno, L.G., Alcantara, G.B., Fonseca, F.J., Soler, M.A.G., Sinnecker, J.P., Novak, M.A., Lima, E.C.D. and Morais, P.C. (2009b), "Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles", *Thin Solid Films*, **517**(5), 1753-1758.
- Paterno, L.G., Soler, M.A.G., Fonseca, F.J., Sinnecker, J.P., Sinnecker, E.H.C.P., Lima, E.C.D., Bao, S.N., Novak, M.A. and Morais, P.C. (2010), "Magnetic nanocomposites fabricated via the layer-by-layer approach", *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**(4), 2679-2685.
- Paterno, L.G., Sinnecker, E.H.C.P., Soler, M.A.G., Sinnecker, J.P., Novak, M.A. and Morais, P.C. (2012), "Tuning of magnetic dipolar interactions of maghemite nanoparticles embedded in polyelectrolyte layer-by-layer films", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**(8), 6672-6678.
- Patrocínio, A.O.T., Paterno, L.G. and Ilha, N.Y.M. (2010), "Role of polyelectrolyte for layer-by-layer compact TiO<sub>2</sub> films in efficiency enhanced dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. C*, **114**(41), 17954-17959.
- Park, S. (2009), "Preparation of iron oxides using ammonium iron citrate precursor: Thin films and nanoparticles", *J. Solid. State. Chem.*, **182**(9), 2456-2460.
- Pereira, A., Alves, S., Casanova, M., Zucolotto, V. and Bechtold, I.H. (2010), "The use of colloidal ferrofluid as building blocks for nanostructured layer-by-layer films fabrication", *J. Nanopart. Res.*, **12**(8), 2779-2785.
- Philip, J. and Laskar, J.M. (2012), "Optical properties and applications of ferrofluids—A review", *J. Nanofluids*, **1**(1), 3-20.
- Pichon, B.P., Louet, P., Felix, O., Drillon, M., Begin-Colin, S. and Decher, G. (2011), "Magnetotunable hybrid films of stratified iron oxide nanoparticles assembled by the layer-by-layer technique", *Chem. Mater.*, **231**(16), 3668-3675.
- Qu, F. and Morais, P.C. (2000), "An oxide semiconductor nanoparticle in an aqueous medium: A surface charge density investigation", *J. Phys. Chem. B*, **104**(22), 5232-5236.
- Santos, J.G., Souza, J.R., Letti, C.J., Soler, M.A.G., Morais, P.C., Pereira-da-Silva, M.A. and Paterno, L.G. (2014), "Iron oxide nanostructured electrodes for detection of copper (II) ions", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**(9), 6614-6623.
- Schwertmann, U. and Cornell, R.M. (1991), *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH Publishers, New York, NY, USA.
- Seo, S., Lee, S. and Park, Y.P. (2016), "Automatic layer-by-layer spraying system for functional thin film coatings", *Rev. Sci. Instrum.*, **87**(3), 036110.
- Soler, M.A.G. and Fanyao, Q. (2012), "Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles", In: *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 379-417.
- Soler, M.A.G. and Paterno, L.G. (2017), "Magnetic Nanoparticles", In: *Nanostructures*, (O.N. Oliveira, Jr., M. Ferreira, A.L. Da Róz and F.L. Leite), Elsevier, pp. 147-186.
- Soler, M.A.G., Silva, S.W., Garg, V.K., Oliveira, A.C., Azevedo, R.B., Pimenta, A.C.M., Lima, E.C.D. and Morais, P.C. (2005), "Surface passivation and characterization of cobalt-ferrite nanoparticles", *Surf. Sci.*, **575**(1), 12-16.
- Soler, M.A.G., Lima, E.C.D., Silva, S.W., Melo, T.F.O., Pimenta, A.C.M., Sinnecker, J.P., Azevedo, R.B., Garg, V.K., Oliveira, A.C., Novak, M.A. and Morais, P.C. (2007), "Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid", *Langmuir*, **23**(19), 9611-9617.
- Soler, M.A.G., Lima, E.C.D., Nunes, E.S., Silva, F.L.R., Oliveira, A.C., Azevedo, R.B. and Morais, P.C. (2011), "Spectroscopic study of maghemite nanoparticles surface-grafted with DMSA", *J. Phys. Chem. A*, **115**(6), 1003-1008.

- Soler, M.A.G., Paterno, L.G., Sinnecker, J.P., Wen, J.G., Sinnecker, E.H.C.P., Neumann, R.F., Bahiana, M., Novak, M.A. and Morais, P.C. (2012a), "Assembly of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyaniline nanofilms with tuned dipolar interaction", *J. Nanopart. Res.*, **14**(3), 653.
- Soler, M.A., Paterno, L.G. and Morais, P.C. (2012b), "Layer-by-layer assembly of magnetic nanostructures", *J. Nanofluids*, **1**(2), 101-119.
- Suda, M., Miyazaki, Y., Hagiwara, Y., Sato, O., Shiratori, S. and Einaga, Y. (2005), "Photoswitchable magnetic layer-by-layer films consisting of azobenzene derivatives and iron oxide nanoparticles", *Chem. Lett.*, **34**(7), 1028-1029.
- Sun, Z., Du, J., Yan, L., Chen, S., Yang, Z. and Jing, C. (2016), "Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>- Au satellite structured SERS probe for charge selective detection of food dyes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(5), 3056-3062.
- Thuy, T.T. (2012), *Next Generation Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications. Magnetic Nanoparticles from Fabrication to Clinical Applications*, (Edited by N.T.K. Thanh), Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Toulemon, D., Rastei, M.V., Schmool, D., Garitaonandia, J.S., Lezama, L., Cattoën, X., Bégin-Colin, S. and Pichon, B.P. (2016), "Enhanced collective magnetic properties induced by the controlled assembly of iron oxide nanoparticles in chains", *Adv. Funct. Mater.*, **26**(15), 2454-2462.
- Trahms, L. (2010), "Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles", In: *Colloidal Magnetic Fluids*, (S. Odenbach Ed.), Verlag, Berlin Weidelberg, pp. 328-358.
- Trudel, S., Crozier, E.D., Gordon, R.A., Budnik, P.S. and Hill, R.H. (2011), "X-ray absorption fine structure study of amorphous metal oxide thin films prepared by photochemical metalorganic deposition", *J. Solid. State. Chem.*, **184**(5), 1025-1035.
- Viali, W.R., Alcantara, G.B., Sartoratto, P.P.C., Soler, M.A.G., Mosiniewicz-Szablewska, E., Andrzejewski, B. and Morais, P.C. (2010), "Investigation of the molecular surface coating on the stability of insulating magnetic oils", *J. Phys. Chem. C*, **114**(1), 179-188.
- Xiang, Q., Teixeira, C.B., Sun, L. and Morais, P.C. (2016), "Magnetic nanoparticle film reconstruction modulated by immersion within DMSA aqueous solution", *Sci. Rep.*, **6**, 18202.
- Yiu, H.H.P., McBain, S.C., Lethbridge, Z.A.D., Lees, M.R. and Dobson, J. (2010), "Preparation and characterization of polyethylenimine-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-48 nanocomposite particles as a novel agent for magnet-assisted transfection", *J. Biomed. Mater. Res. A*, **92**(1), 386-392.
- Wang, Y., Ma, H., Wang, X., Pang, X., Wu, D., Du, B. and Wei, Q. (2015), "Novel Signal Amplification Strategy for Ultrasensitive Sandwich-Type Electrochemical Immunosensor Employing Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GS as the Matrix and SiO<sub>2</sub> as the Label", *Biosens. Bioelectron.*, **74**, 59-65.
- Zarrin, A., Sadighian, S., Rostamizadeh, K., Firuzi, O., Hamidi, M., Mohammadi-Samani, S. and Miri, R. (2016), "Design, preparation, and in vitro characterization of a trimodally-targeted nanomagnetic oncotheranostic system for cancer diagnosis and therapy", *Int. J. Pharm.*, **500**(1), 62-76.