



Programa de Pós-Graduação em  
**PPgCEM**  
Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE  
MAGNETITA VIA DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA EM MEIO NÃO-AQUOSO.**

**THARSIA CRISTIANY DE CARVALHO COSTA**

**Orientador:** Prof.Dr. Carlos Alberto Paskocimas

**Coorientador:** Prof.Dr. José Daniel Diniz Melo

Tese nº117 /PPgCEM

NATAL - RN

Abril de 2013

THARSIA CRISTIANY DE CARVALHO COSTA

# **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA VIA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM MEIO NÃO-AQUOSO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do centro de Ciências Exatas da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Natal-RN

Abril de 2013

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial

Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Costa, Tharsia Cristiany de Carvalho.

Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso / Tharsia Cristiany de Carvalho Costa. - Natal, 2013.

116 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas.

Co-orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

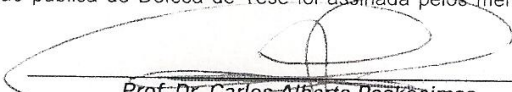
1. Magnetita – Tese. 2. Nanopartículas – Tese. 3. Poliol – Tese. 4. Superparamagnética – Tese. 5. Termodecomposição – Tese. I. Paskocimas, Carlos Alberto. II. Melo, José Daniel Diniz. III. Título.

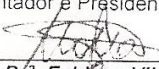
RN/UF/BSE-CCET

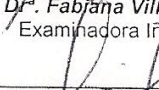
CDU: 553.311.2

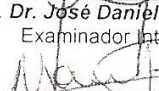
ATA Nº 117/2012 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO **Thársia Cristiany de Carvalho Costa** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

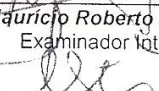
Aos vinte e cinco dias do mês de abril de dois mil e treze, às nove horas na sala de aulas do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso" do doutoranda Thársia Cristiany de Carvalho Costa, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Carlos Alberto Paskocimas (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Fabiana Villela da Motta (Examinadora Interna) – UFRN; José Daniel Diniz Melo (Examinador Interno) – UFRN; Maurício Roberto Bomio Delmonte (Examinador Interno) – UFRN e Iêda Maria Garcia dos Santos (Examinadora Externa) – UFPB e Márcia Rejane Santos da Silva (Examinadora Externa) – UFPB. Inicialmente, o Orientador expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, o Presidente passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e à doutoranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O orientador solicitou o retorno da candidata e em seguida foi comunicado que a aluna Thársia Cristiany de Carvalho Costa foi Aprovada, na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Tese deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o Artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, o candidato não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a ata da sessão pública de Defesa de Tese foi assinada pelos membros da banca examinadora e pelo candidato ao título.

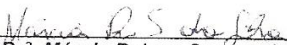
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas**  
Orientador e Presidente da Banca

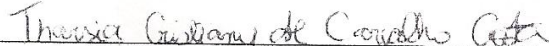
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Fabiana Villela da Motta**  
Examinadora Interna

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo**  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte**  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Iêda Maria Garcia dos Santos**  
Examinadora Externa

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Márcia Rejane Santos da Silva**  
Examinadora Externa

  
\_\_\_\_\_  
**Thársia Cristiany de Carvalho Costa**  
Candidata

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho, a todas as pessoas que tornaram possível sua realização, em especial a minha mãe e meus irmãos.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Paskocimas, pela orientação nesta tese, pelos conhecimentos e ensinamentos passados ao longo da minha vida acadêmica.

Ao Professor Dr. José Daniel Diniz de Melo pela coorientação nos trabalhos.

Aos Professores do PPGCEM e da Engenharia de Materiais, que de alguma maneira contribuíram ao longo desses anos.

Ao grupo de alunos que compõem o LIEC na UFSCar pelos favores prestados durante a minha estadia na cidade de São Carlos, durante a realização do doutorado.

Aos Professores Dr. Edson Leite e Dr. Elson Longo, pela receptividade no LIEC.

Aos funcionários do LIEC/UFSCAR.

Ao Professor Dr. Marco Morales, pela ajuda.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Suzana do Departamento de Física da UFRN, pela ajuda e explicações.

Aos amigos, funcionários e alunos que compõem o curso de Engenharia de Materiais e a pós-graduação do PPGCEM/UFRN.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN pela oportunidade de realizar a pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, e pelos recursos fornecidos durante o período de pesquisa.

Aos meus familiares: meus irmãos, pela amizade, pelos conselhos e orientações e em especial a minha mãe, pela educação e companheirismo durante a minha jornada pessoal e profissional. Serei eternamente grata por tudo o que têm feito e que ainda faz por mim.

A todas aquelas pessoas que, diretamente e indiretamente, estiveram envolvidas neste projeto.

Finalmente, agradeço à agência de fomento CNPq pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	11
ÍNDICE DAS TABELAS .....	16
LISTA DE SÍMBOLOS .....	18
RESUMO .....	20
ABSTRACT .....	21
1. INTRODUÇÃO .....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
2.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	25
2.1.1. Estrutura cristalina da magnetita .....	25
2.1.2. Propriedades magnéticas .....	25
2.1.3. Unidades e Termos Magnéticos.....	27
2.1.4. Temperatura de Curie ( $\theta_C$ ).....	27
2.1.5. Tipos de Comportamento Magnético.....	28
Paramagnético.....	30
Diamagnético.....	31
Ferromagnético .....	31
Ferrimagnético .....	32
Antiferromagnetismo .....	32
2.1.6. Curvas de Magnetização e Histerese.....	33
2.1.7. Materiais Magnéticos Moles e Duros.....	35

2.1.8.	<i>Anisotropia magnética</i> .....	36
2.1.9.	<i>Superparamagnetismo</i> .....	38
<b>2.2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>42</b>
2.2.1.	<i>Óxidos de Ferros</i> .....	42
2.2.2.	<i>Síntese de nanopartículas magnéticas</i> .....	43
2.2.3.	<i>Síntese por co-precipitação.</i> .....	44
2.2.4.	<i>Síntese por Precursores poliméricos ou método Pechini.</i> .....	45
2.2.5.	<i>Síntese pelo Método hidrotérmico.</i> .....	48
2.2.6.	<i>Síntese por decomposição térmica.</i> .....	49
	<i>Colóides</i> .....	54
<b>3.</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>55</b>
	<b>Objetivo</b> .....	<b>55</b>
	<i>Metas</i> .....	55
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
<b>4.1.</b>	<b>SÍNTESE DA FASE MAGNETITA</b> .....	<b>57</b>
4.1.1.	<i>Síntese pelo método Pechini.</i> .....	57
4.1.2.	<i>Síntese pelo método co-precipitação.</i> .....	58
4.1.3.	<i>Síntese por decomposição térmica pelo método de poliols</i> .....	59
4.1.3.1.	<i>Separação e purificação das nanopartículas por meio de centrifugação</i> .....	63
<b>4.2.</b>	<b>APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS</b> .....	<b>64</b>
4.2.1.	<i>Obtenção do poliuretano</i> .....	64
4.2.2.	<i>Cálculos para obtenção do poliuretano.</i> .....	65
4.2.3.	<i>Cálculo para a quantidade dos reagentes do poliuretano</i> .....	66

4.2.4.	<i>Reações de Polimerização</i> .....	67
<b>4.3.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>69</b>
4.3.1.	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	69
4.3.2.	<i>Análises térmicas (TG/DSC)</i> .....	70
4.3.3.	<i>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i> .....	70
4.3.4.	<i>Espalhamento dinâmico de luz (DLS)</i> .....	70
4.3.5.	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	71
4.3.6.	<i>Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”)</i> .....	71
4.3.7.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i> .....	72
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>73</b>
<b>5.1.</b>	<b>SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA</b> .....	<b>73</b>
5.1.1.	<i>Método Pechini</i> .....	73
5.1.2.	<i>Método de co-precipitação</i> .....	74
5.1.3.	<i>Método por decomposição térmica pelo método de polioliol sem tratamento térmico no polímero</i> .....	75
5.1.3.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	75
5.1.4.	<i>Método de polioliol com tratamento térmico no polímero polioliol</i> .....	77
5.1.4.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	78
<b>5.2.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA PELO MÉTODO DE POLIOLIOL COM TRATAMENTO TÉRMICO NO POLÍMERO POLIOLIOL</b> .....	<b>80</b>
5.2.1.	<i>Análises térmicas (TG/DSC)</i> .....	81
5.2.1.1.	<i>TG</i> .....	81
5.2.1.2.	<i>DSC</i> .....	82
5.2.2.	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i> .....	83

5.2.3.	<i>Estabilidade das nanopartículas magnéticas em diferentes solventes.</i>	85
5.2.4.	<i>Espalhamento dinâmico de luz (DLS).</i>	86
5.2.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	89
5.2.6.	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	95
5.2.7.	<i>Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”)</i>	98
<b>5.3.</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO POLIURETANO</b>	<b>100</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>102</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>105</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina espinélio da magnetita. ....	25
Figura 2 - Representação dos “spin up” e “spin down” em um alinhamento anti-paralelo (a), somente “spin up” em um alinhamento paralelo (b). ....	26
Figura 3 - Imagem adaptada das diferentes orientações de dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons: (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) anti-ferromagnéticos, (d) ferrimagnéticos e (e) ferromagnéticos. ....	29
Figura 4 – Gráfico adaptado da Curva de magnetização com histerese (46). ....	34
Figura 5 - Curva de histerese característica de um material magnético mole (curva interna) e curva de histerese característica de um material magnético duro (curva externa). ....	35
Figura 6 - Gráfico adaptado das curvas de magnetização para um único cristal de ferro. ....	36
Figura 7 - Gráfico adaptado das regiões de magnetização fácil e difícil da curva de magnetização inicial. ....	37
Figura 8 - Curva de temperatura de ordem magnética x diâmetro de partícula esférica da maguemita. ....	38
Figura 9 - Comportamento do Campo Coercitivo em função do diâmetro da partícula. ....	41

Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Fe-O. ....	42
Figura 11 - Representação esquemática, para as reações envolvidas no método Pechini. ....	46
Figura 12 - DRX das fases obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas de calcinação. ....	47
Figura 13 - Imagem Microscopia eletrônica de varredura adaptada, para calcinação 600°C via Pechine.....	47
Figura 14 - Imagem Microscopia eletrônica de varredura adaptada, para calcinação 720°C via Pechine.....	48
Figura 15 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (a) de baixa ampliação e (b) de alta ampliação . ....	49
Figura 16 - Imagem do mecanismo de formação de partículas uniformes baseado no modelo clássico de LaMer e Dinegar. ....	51
Figura 17 - Imagens de microscopia: (a) MEV da síntese em etileno glicol (b) TEM da síntese em dietileno glicol, (c) TEM da síntese em trietileno glicol e (d) TEM da síntese em tetraetileno glicol .....	52
Figura 18 - Análise de FTIR (a) poliols TREG e (b) magnetita obtida pelo TREG .....	52
Figura 19 - Representação esquemática da fixação do poliols na superfície da nanopartícula magnética via rotas das sínteses de termodecomposição.....	59

Figura 20 - Imagem do aparato experimental utilizado para a síntese das nanopartículas via rota refluxo. ....	61
Figura 21 - Esquema do aparato experimental utilizado para a síntese das nanopartículas via rota assistida por hidrotérmico. ....	62
Figura 22 - Produto final das reações (a) por meio de um sistema simples e (b) por hidrotérmico. ....	62
Figura 23 - Imagens da caixa seca (a) e da reação do poliuretano (b).....	68
Figura 24 - Análise de DRX das nanopartículas obtidas pelo método Pechini. .	73
Figura 25 - Análises de DRX das nanopartículas obtidas pelo método de coprecipitação.....	74
Figura 26 - Análise de DRX das nanopartículas magnéticas: (a) obtidas pelo processo simples e (b) obtidas pelo processo hidrotérmico.....	75
Figura 27 - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo simples. ....	76
Figura 28 - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas por hidrotérmico.....	76
Figura 29 - Gráficos da difração de raios-X, para as amostras: Magnetita por refluxo e Magnetita por hidrotérmico.....	77
Figura 30 - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo simples. ....	78

Figura 31 - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo hidrotérmico.....	79
Figura 32 - Curvas TG obtidas para a magnetita pura.....	82
Figura 33 - Gráfico DSC, para a amostra de magnetita Mag_S.....	83
Figura 34 - Espectroscopia de infravermelho das amostras de magnetita e do poliol. ....	84
Figura 35 - Imagem da solubilidade das nanopartículas em diferentes solvente.....	85
Figura 36 - Nanopartículas dispersas em álcool etílico.....	86
Figura 37 - Resultado DLS das Mag_S.....	87
Figura 38 - Resultado DLS das Mag_H.....	88
Figura 39 - Imagem de TEM com as medidas manuais dos clusters das nanopartículas.....	89
Figura 40 - Imagens de TEM da amostra da Magnetita por refluxo (a) e (b), juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas (c). .....	91
Figura 41 - Imagens de TEM da amostra da Magnetita pelo método hidrotérmico (a) e (b), juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas (c).....	92
Figura 42 - Imagem de alta resolução da microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) da NP individual da amostra Mag_S (a) e a imagem da Transformada de Fourier da nanopartícula (b).....	93

Figura 43 - Imagem de alta resolução da microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) da NP individual da amostra Mag_H (a) e a imagem da Transformada de Fourier da nanopartícula (b).....	94
Figura 44 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra Mag_S....	96
Figura 45 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra Mag_H... 96	
Figura 46 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da nova amostra. ....	97
Figura 47 - Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente, das amostras Mag_S.....	98
Figura 48 - Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente, das amostras Mag_H.....	99
Figura 49 - Fotos do polímero obtido destacando sua coloração e sua transparência (a) na imagem (b) destacando sua deformação elástica quando submetido a esforços trativos.....	100
Figura 50 - Gráfico dos Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da poliuretana pura e poliuretana obtida com nanopartículas funcionalizadas de magnetita.....	101

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1: Os principais tipos de comportamentos magnéticos conhecidos.....	29
Tabela 2 - Resultados das nanopartículas, obtidas pelo método de co-precipitação usando novas bases e o hidróxido de amônia.....	45
Tabela 3 - Resultados para as nanopartículas obtidos em diferentes tipos de polióis em diferentes temperaturas. ....	53
Tabela 4 - Reagentes e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses das nanopartículas de magnetita. ....	56
Tabela 5 - Reagentes e quantidades adotados segundo cálculos estequiométricos. ....	57
Tabela 6 - Reagentes e quantidades adotados segundo cálculos. ....	58
Tabela 7 - Etapas do processo de centrifugação e purificação da suspensão de nanopartículas nos processos. ....	63
Tabela 8 - Reagente e pureza dos reagentes utilizados para a síntese da poliuretana. ....	64
Tabela 9 - Valores do tamanho de cristalito, das distâncias interplanares do principal pico da magnetita e dos parâmetros de rede (ao).....	80
Tabela 10 - Número de átomos por partículas (N) e número de átomos de superfície (N <sub>sup</sub> ) calculados a partir do diâmetro médio de cada amostra. ....	95
Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos para a amostra de magnetita a temperatura ambiente.....	97

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

A – área

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Acac – acetilacetato

BDO – butanodiol

DLC – espalhamento de luz dinâmico

DRX - difração de raios X

DSC – calorimetria diferenciada de varredura

eum – unidade eletromagnética

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HRTEM – alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

NPs – nanopartículas

Rpm – rotações por minuto

TDI – tolueno diisocianato

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG – termogravimetria

THF – tetrahidrofurano

VSM – magnetometria de amostra vibrante

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_0$  – parâmetro de célula unitária para a rede cúbica

$B$  – indução magnética

$b$  – largura meia altura do pico

$B_{hf}$  - campo hiperfinos

$C_0$  – supersaturação crítica

$C_s$  – concentração saturada

$D$  - diâmetro

$D_c$  - diâmetro crítico

$D_m$  - diâmetro médio de cristalitos

$d_{(311)}$  - espaçamento entre os planos

$D_p$  – desvio padrão

$H$  – campo magnético externo

$H_c$  - coercividade

$K$  - anisotropia magnética da nanopartícula

$M$  – campo magnético

$m$  – momento magnético

$\mu$  – momento magnético total

$m$ - massa

$\mu_0$  – permeabilidade magnética do vácuo

$M_r$ - magnetização remanente

$M_s$ - magnetização de saturação

$M_w$  – massa molar

$N$  – número de átomos por partículas

$N_m$  – número de moléculas

$N_P$  – número de partículas

$N_{sup}$  – número de átomos na superfície

$T$  - temperatura

$V$  – volume

$V_c$  – volume crítico

$\beta$ - coeficiente da forma do cristalito

$\Delta$  - deslocamento quadrupolar

$\delta$  – deslocamento isométrico

$\theta_c$  – temperature de Curie

$\lambda$  – comprimento de onda

$\phi$  - diâmetro

$\chi$  - susceptibilidade

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), via síntese por decomposição térmica via poliol, avaliando assim duas rotas: a rota simples decomposição assistida por refluxo e a rota hidrotérmica, ambas sem atmosfera de ar sintético e usando a temperatura de síntese de  $260^\circ\text{C}$ .

Observou-se nesse trabalho a influência da ausência de surfactantes, comumente utilizados em sínteses de óxidos de ferro, com a finalidade de promover uma melhor dispersão das nanopartículas, diminuindo assim as áreas de aglomerados. Além disso, visou-se: a obtenção de uma fase puramente de magnetita, sem a formação de fases secundárias comumente encontradas nas sínteses dos óxidos de ferro; um melhor controle do tamanho de cristalito; da morfologia; da estrutura cristalina e do comportamento magnético. Por fim, analisou-se a introdução dos grupos hidroxilas na superfície das nanopartículas, e sua empregabilidade na produção de polímeros com radicais (OH). Os materiais obtidos foram caracterizados por análises de DRX, DLS, VSM, TEM, TG e DSC. Os resultados foram satisfatórios quanto à obtenção da magnetita, com tamanho de partícula maior que 5 nm e menor que 11 nm, de morfologia bem definida e com boas propriedades magnéticas com comportamento superparamagnético. Quanto à deposição dos grupos de hidroxilas na superfície das nanopartículas, a síntese com refluxo mostrou-se mais eficiente.

**Palavras-chave:** Magnetita, Poliol, Nanopartículas, superparamagnética e termod decomposição.

## ABSTRACT

This work aims at obtaining nanoparticles of iron oxide, the magnetite one ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), via synthesis by thermal decomposition through polyol. Thus, two routes were evaluated: a simple decomposition route assisted by reflux and a hydrothermal route both without synthetic air atmosphere using a synthesis temperature of  $260^\circ\text{C}$ . In this work observed the influence of the observe of surfactants which are generally applied in the synthesis of iron oxide nanoparticles decreasing cluster areas. Further, was observed pure magnetite phase without secondary phases generally found in the iron oxide synthesis, a better control of crystallite size, morphology, crystal structure and magnetic behavior. Finally, the introduction of hydroxyl groups on the nanoparticles surface was analyzed besides its employment in the polymer production with OH radicals. The obtained materials were characterized by XRD, DLS, VSM, TEM, TG and DSC analyses. The results for the magnetite obtainment with a particle size greater than 5 nm and smaller than 11 nm, well defined morphology and good magnetic properties with superparamagnetic behavior. The reflux synthesis was more efficient in the deposition of the hydroxyl groups on the nanoparticles surface.

**Keywords:** Magnetite, Polyol, Nanoparticles, Superparamagnetic and thermal decomposition

## **1. INTRODUÇÃO**

Com os avanços nas pesquisas, na área da ciência e da tecnologia, pode-se afirmar que ambas não são imutáveis. A todo instante as pesquisas evoluem, aperfeiçoando assim a ciência e a tecnologia, acrescentando novos conceitos e idéias aos antigos conceitos. Porém isso não é fácil, é preciso argumentos fortes e aceitáveis, por pesquisadores ou classe, que detenham vastos conhecimentos no assunto em pauta, para que se possa chegar a uma negação ou aceitação do que se quer provar como novo (1).

Atualmente, o principal foco das atividades dos pesquisadores em inovação no mundo está voltado para o desenvolvimento e pesquisa da nanociência e nanotecnologia (2-3).

O início da nanotecnologia deu-se em 1959, em uma palestra proferida por, Richard Feynman, Prêmio Nobel em Física, onde ele sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente, uma ideia avançada e revolucionária para a época. Essa ideia tornou-se realidade aproximadamente duas décadas depois, com o desenvolvimento dos assim chamados Microscopia de Varredura por tunelamento, na qual consistem em um mapeamento de objetos de escala nanométrica, construindo uma imagem com resolução atômica, tornando-se assim possível a manipulação individual de átomos (4).

Desde então, os avanços na área nanométrica apresentaram um elevado crescimento graças às novas ferramentas de pesquisa aliadas aos desenvolvimentos experimentais e teóricos. Porém, trabalhar em escala nanométrica torna os problemas enfrentados cada vez maiores, sendo necessário ter-se um alto e preciso controle sobre as diversas variáveis físico-químicas envolvidas nas pesquisas (5).

Na nanociência e na nanotecnologia, os materiais magnéticos vêm despertando elevado interesse dos pesquisadores, que se empenham na síntese de novos nanomateriais ou aperfeiçoamento de rotas de síntese já existentes para a obtenção dessas nanopartículas magnéticas (6-8).

Alguns grupos de pesquisadores (9-17) vêm se dedicando às pesquisas na área de nanopartículas magnéticas, dividindo-se em diferentes áreas de concentração. É o caso de alguns pesquisadores da física, voltados para as nanopartículas magnéticas na área biomédica e/ou bioquímica (13,16); o grupo da química voltado para a área de catálise (9-10,14) e mais recentemente a engenharia de materiais, voltada para ensaios não destrutivos, tintas magnéticas e células combustíveis (17).

Estas são algumas das mais importantes áreas em evidencia hoje nas pesquisas científicas, na obtenção das nanopartículas magnéticas, bem como dos fluídos magnéticos. No entanto um dos maiores desafios encontrados nos métodos para obtenção das nanopartículas, está diretamente relacionado à obtenção de um sistema homogêneo e estável, em que se consegue o controle das diferentes interações que atuam entre as partículas e as interações entre as moléculas do fluído carregador e as nanopartículas (18). Essa estabilidade nas interações permite um melhor controle do tamanho de partícula, sobre algumas variáveis durante as sínteses, possibilitando um maior controle quanto à faixa de distribuição no tamanho de partículas, a cristalinidade e a estabilidade química, fatores esses que terão influência direta nas propriedades magnéticas dos nanomateriais (19).

Atualmente a maioria das rotas de sínteses usadas para obtenção das nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta algum tipo de inconveniente, geralmente associado ao meio de síntese em solução aquosa, via coprecipitação (20-21) ou pelo

método hidrotérmico (22-23). Os problemas são quase sempre os mesmos, tais como dificuldade no controle entre a razão do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , alto índice de aglomerados e a remoção de surfactantes (24).

Nesse sentido, para superar as limitações citadas acima, as rotas de sínteses não aquosas vêm ganhando cada vez mais espaço na produção de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Nanopartículas com tamanhos controlados podem e estão sendo desenvolvidos pela rota de síntese não aquosa.

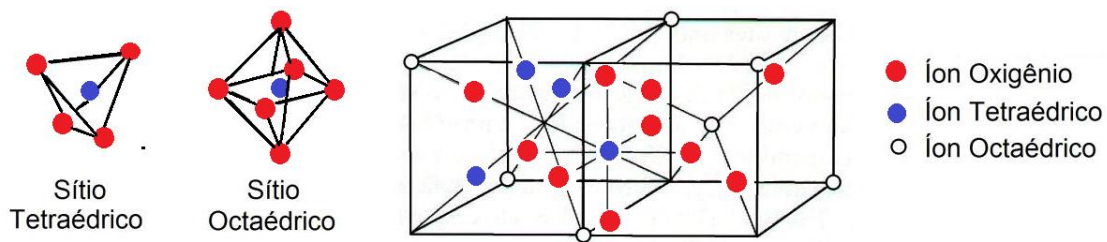
Neste trabalho usou-se rota de síntese não aquosa em uma única etapa com temperatura de  $260^\circ\text{C}$ , para obtenção de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a partir da decomposição térmica do ferro acetilacetonato ( $\text{Fe III}_{(\text{acac})}$ ) em um solvente a base de polioliol (o Terathane 1000, um polieterglicol), sem uso de surfactantes, e com alto tempo de reação. Objetivando a obtenção de nanopartículas de magnetita pura com alta cristalinidade, sem a presença de fases secundárias, como hematita e maguemita, com tamanho de partícula controlado sem a formação de micropartículas, e com a superfície funcionalizada pelas hidroxilas do polímero, impedindo com isso uma aglomeração das nanopartículas de magnetita, facilitando a incorporação dessas nanopartículas magnéticas em compósitos poliméricos. As rotas de síntese não aquosa foram divididas em duas variantes: uma variante do método hidrotérmico, que em meio não aquoso é normalmente chamada de método solvotermal e a rota tradicional de síntese não aquosa por refluxo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

#### 2.1.1. Estrutura cristalina da magnetita

A magnetita possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inversa,  $XY_2O_4$ , onde os íons de  $O^{2-}$  formam um arranjo cúbico denso de face centrada, gerando dois tipos de sítios de coordenação, a tetraédrica (X) composta por quatro íons de oxigênio, e a octaédrica (Y), composta por seis íons de oxigênio (25), como demonstrado na Figura 1. Nos interstícios tetraédricos (X), posicionam-se os íons férricos ( $Fe^{3+}$ ) e nos interstícios octaédricos (Y), posicionam-se em quantidades iguais de íons  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , resultando assim em 24 cátions, sendo 16 íons de  $Fe^{3+}$  e 8 de  $Fe^{2+}$ , representada pela fórmula molecular  $\{(8Fe^{3+})_x[(8Fe^{2+})(8Fe^{3+})]_yO_{32}\}$ , organizando-se em 8 fórmulas moleculares, obtendo-se a célula unitária da magnetita. Para uma magnetita perfeita o número de átomos do  $Fe^{3+}$  é igual ao dobro do  $Fe^{2+}$ , porém frequentemente, este óxido apresenta uma estrutura não estequiométrica (26).



**Figura 1** - Estrutura cristalina espinélio da magnetita adaptada (27).

#### 2.1.2. Propriedades magnéticas

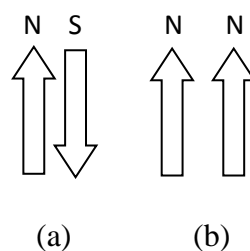
Alguns materiais apresentam a capacidade de atração e repulsão entre eles, podendo isso estar relacionado às propriedades magnéticas. Pode-se explicar as propriedades magnéticas nos materiais pela existência de dois pólos diferentes nos

mesmos, denominados de pólo norte e sul. À configuração de dois pólos dá-se o nome de "dipolo magnético".

O magnetismo é uma propriedade básica de qualquer substância seja ela sólida, líquida, ou gasosa, em qualquer temperatura (28).

O magnetismo é uma propriedade dos materiais cuja natureza tem origem elétrica, e está relacionada diretamente com uma carga em movimento. Assim, o magnetismo dos materiais tem sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. Têm-se dois tipos de movimentos associados ao elétron que podem explicar os momentos magnéticos: o angular orbital do elétron, e o angular do "spin" do elétron (29).

Quase todos os átomos são dipolos magnéticos naturais e podem ser considerados como pequenos ímãs, com pólos norte e sul. Isto advém de uma somatória de dipolos magnéticos intrínsecos devido ao spin do elétron, gerando em um dipolo magnético próprio (30). Sabe-se que apenas os elétrons desemparelhados contribuem para a formação do magnetismo em um material, já que dois dipolos próximos e com igual intensidade anulam seus efeitos se estiverem alinhados anti-paralelamente e somam seus efeitos se estiverem alinhados paralelamente, como demonstrado na Figura 2.



**Figura 2** - Representação dos "spin up" e "spin down" em um alinhamento anti-paralelo (a), somente "spin up" em um alinhamento paralelo (b).

### 2.1.3. Unidades e Termos Magnéticos

Quando algum material é colocado em um campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , os momentos magnéticos atômicos individuais no material contribuem para sua resposta a esse campo magnético  $\mathbf{M}$ , a indução magnética  $\mathbf{B}$ , que é descrita pela equação (1) (31):

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. O campo magnético externo tende a alinhar os momentos magnéticos, tanto induzidos como permanentes, dentro do material. Nesta situação, o material é magnetizado.

Descreve-se um material magnetizado pela magnetização  $\mathbf{M}$ , definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares, por unidade de volume. Para materiais do tipo paramagnéticos e ferromagnéticos,  $\mathbf{M}$  está na mesma direção de  $\mathbf{H}$ ; para materiais diamagnéticos,  $\mathbf{M}$  é contrário a  $\mathbf{H}$ .

A magnetização pode ser representada da seguinte forma:

$$\mathbf{M} = \sum_i^n \frac{m_i}{V} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde  $n$  corresponde ao número total de momentos magnéticos  $m$ , e  $V$  é o volume total que eles ocupam (32,33).

A resposta do material a um campo aplicado, caracterizada pelo comportamento da magnetização, é representada pela susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), definida por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Eq. (3)}$$

### 2.1.4. Temperatura de Curie ( $\theta_C$ )

Para cada material com momentos magnéticos atômicos ordenados, existe uma temperatura acima da qual a ordenação deixa de existir e os momentos magnéticos se

distribuem com orientações aleatórias (34). Nos materiais ferromagnéticos, esta propriedade é conhecida como temperatura de Curie (o efeito foi estudado por Pierre Curie no final do século XIX). Acima da temperatura de Curie, portanto, o material comporta-se como um paramagnético e a sua susceptibilidade magnética é descrita por uma lei de Curie modificada, que se chama lei de Curie-Weiss (35):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c}$$

Eq. (4)

Em que:

$\theta_c$  representa a temperatura de Curie;

C representa a constante de Curie;

$\chi$  representa a susceptibilidade magnética;

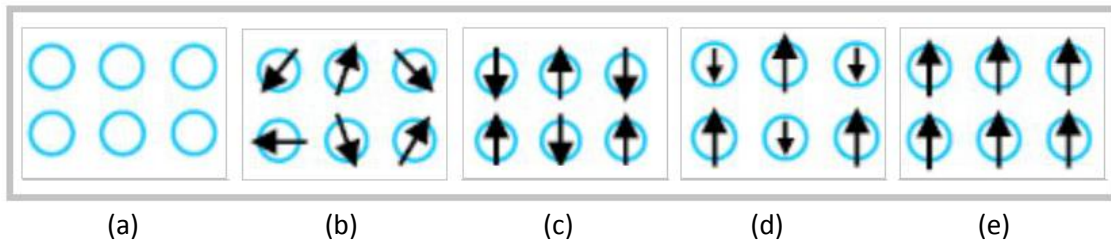
T representa a temperatura absoluta.

Esta transição é reversível através do resfriamento do material. Quando  $T \ll T_c$ , os momentos magnéticos ( $\mu$ ) de um ferromagneto estão praticamente alinhados na escala microscópica. (36).

Para o ferro,  $\theta_c$  é maior que a temperatura ambiente, mas em muitos materiais a temperatura de Curie é mais baixa, o que, obviamente, impede a sua utilização como magnéticos permanentes.

### **2.1.5. Tipos de Comportamento Magnético**

Existem várias formas de magnetismo que surgem dependendo de como os dipolos interagirem uns com os outros, demonstrado na Figura 3, classificando assim os materiais magnéticos de acordo com o tipo de arranjo dos dipolos magnéticos.



**Figura 3** - Imagem adaptada das diferentes orientações de dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons: (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) anti-ferromagnéticos, (d) ferrimagnéticos e (e) ferromagnéticos (37).

A resposta do material a um campo aplicado pode ser representada pela susceptibilidade magnética e também pela permeabilidade, pois são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Em alguns casos, como nos materiais diamagnéticos, a susceptibilidade é pequena e negativa. Em outros casos, a relação entre magnetização e campo aplicado não é linear, de modo que a susceptibilidade magnética varia com a intensidade de campo magnético (38).

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados em uma das seguintes categorias representada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Os principais tipos de comportamentos magnéticos conhecidos (39).

Material	$\chi$	$m/m_0$
Paramagnético	$>0$	$>1$
Diamagnético	$<0$	$<1$
Ferromagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Ferrimagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Antiferromagnético	$>0$	$>1$

Em que:

$\chi$  é a susceptibilidade magnética;

$\mu$  permeabilidade magnética do material;

$\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

### ***Paramagnético***

São classificados como materiais paramagnéticos aqueles cujos átomos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes, em que na ausência de um campo aplicado, os momentos de dipolos estão orientados aleatoriamente no espaço, resultando em uma magnetização nula. Quando um campo magnético externo é aplicado no material, os dipolos tendem a alinhar-se de acordo com o campo, resultando na soma dos vetores dos momentos dos dipolos individuais, sendo a resultante dessa somatória diferente de zero. O campo dentro do material tem agora dois componentes: o campo aplicado e o campo induzido proveniente da magnetização ou orientação dos dipolos.

A agitação térmica dos átomos perturba o alinhamento dos dipolos e, conseqüentemente, a magnetização irá diminuir com o aumento da temperatura. A magnetização irá alcançar o seu valor máximo quando todos os dipolos estiverem alinhados.

Quando o campo externo é removido das amostras paramagnéticas, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolo magnético tenham novamente direções aleatórias. As forças magnéticas entre os átomos são muito fracas para manter o alinhamento. Os materiais paramagnéticos apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética,  $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$  (32-34).

### ***Diamagnético***

Esse comportamento magnético ocorre em todos os materiais. Entretanto, por ser um efeito muito mais fraco que o paramagnetismo, só pode ser facilmente observado em materiais que não sejam paramagnéticos, cujos momentos orbitais e de spin se somam vetorialmente, resultando em momento total nulo. O campo magnético externo altera o movimento dos elétrons no interior do material, gerando outro campo magnético, alinhado na direção oposta ao ímã, causando a repulsão. Assim os momentos magnéticos dos elétrons no interior de cada um dos átomos se anulam, de modo que o momento magnético resultante seja zero. Nessas circunstâncias, quando aplica-se um campo magnético, as correntes induzidas são tais que se opõem ao crescimento do fluxo aplicado. Esse tipo de comportamento apresentam valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ) na faixa de  $-10^{-6} < |\chi| < -10^{-5}$ , e esta não varia com a temperatura (32-34).

### ***Ferromagnético***

Os efeitos ferromagnéticos assim como os paramagnéticos ocorrem em materiais cujos átomos possuam momentos de dipolo magnéticos resultantes. O que diferencia os materiais ferromagnéticos dos paramagnéticos é a orientação dos dipolos magnéticos em relação a um campo magnético externo. Os ferromagnéticos mantem a orientação dos dipolos magnéticos mesmo quando o campo magnético é retirado. Este comportamento confere elevado nível de magnetização ao material. Mesmo à temperatura ambiente, o alinhamento é tão forte que as vibrações térmicas não podem destruí-lo. Estes materiais possuem uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie ( $\theta_c$ ), a partir da qual um material ferromagnético passa a ser paramagnético. A temperatura de Curie do ferro, por exemplo, é de  $770^\circ\text{C}$ , acima da qual ele é

paramagnético, perdendo sua magnetização espontânea. Apresentam susceptibilidade magnética muito superior a 1, variando entre  $10^{-2} < |\chi| < 10^6$  (32-34).

### ***Ferrimagnético***

Os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando um alinhamento antiparalelo e desigual. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado. Estes materiais exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente e apresentam forte magnetização permanente. Acima da temperatura de Curie, a distribuição passa a ser aleatória, há perda da magnetização espontânea do material e este se torna paramagnético. Apresentam valores altos e positivos de susceptibilidade magnética  $10^{-2} < \chi < 10^6$ . Sua susceptibilidade magnética diminui com a temperatura (32-34).

### ***Antiferromagnetismo***

É o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de um material na mesma direção, porém, em sentido inverso. Para um material ser descrito como antiferromagnético, este efeito tem que percorrer todo o material. Existe uma propriedade semelhante à dos materiais ferromagnéticos no que diz respeito a altas temperaturas, relacionada ao ponto no qual o antiferromagnetismo perde suas propriedades e se torna paramagnético, que é chamada de temperatura de Néel. Ao submeter um material antiferromagnético a um campo magnético intenso, alguns de seus domínios se alinham paralelamente a ele, porém ao mesmo tempo se alinham em paralelo com os domínios vizinhos (37).

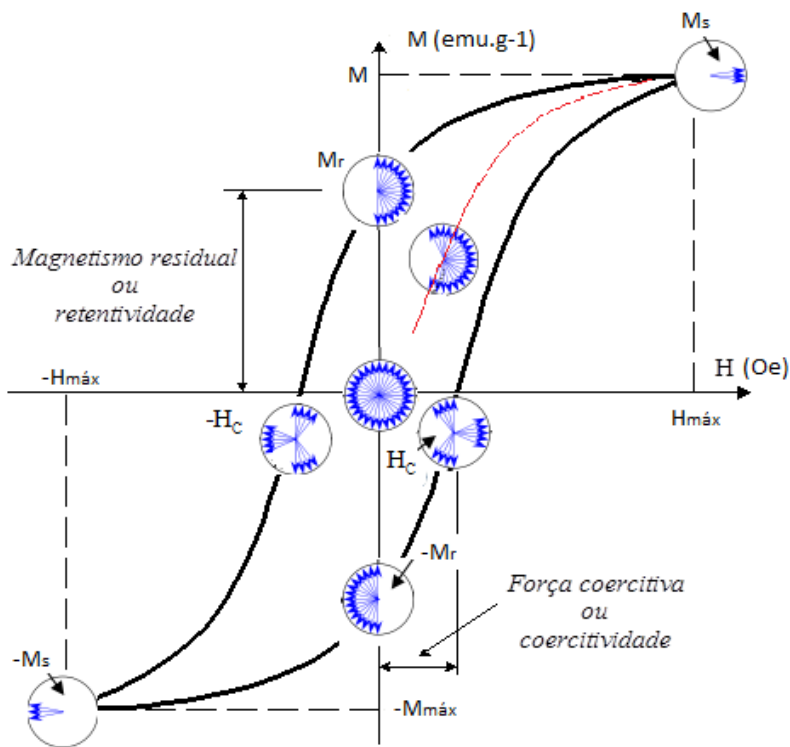
### 2.1.6. *Curvas de Magnetização e Histerese*

A curva de histerese é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas dos materiais ferromagnético e antiferromagnético ordenado abaixo das suas temperaturas críticas, e é a que melhor caracteriza os materiais magnéticos (40-43).

Os materiais são avaliados analisando a magnetização ( $M$ ) em função do campo aplicado ( $H$ ), conforme demonstrado na Figura 5. Estes materiais, quando submetidos a um forte campo magnético externo, aproximam-se de um limite chamado magnetização de saturação ( $M_s$ ), cujo valor indica a máxima orientação dos domínios perante o campo magnético (44).

Existem dois mecanismos que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos. O primeiro atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo as demais paredes de domínios. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então, o segundo mecanismo que é a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo. Estes processos são dissipativos, resultando na curva de histerese magnética  $B \times H$ . A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese. Na Figura 4 a curva de cor preta apresenta o modelo da curva de magnetização e desmagnetização, representando a curva de histerese, enquanto a curva de cor vermelha representa o modelo de curva de magnetização sem ocorrência de histerese (45). Pode-se extrair alguns parâmetros importantes da curva de magnetização e desmagnetização de um gráfico, como ilustrado na Figura 4: A energia dissipada para realizar o ciclo de histerese, através da área interna do ciclo de histerese, o campo coercivo ( $H_c$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ), a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e a permeabilidade

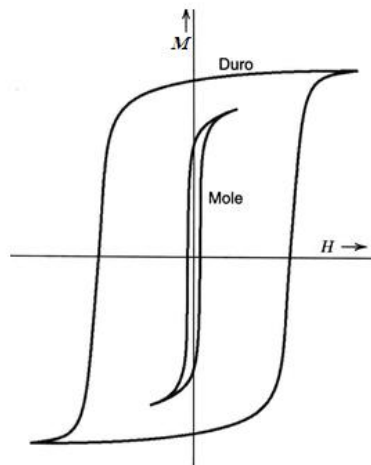
(B/H.). Inicialmente, a magnetização é nula a campo nulo. A magnetização inicial é representada pela curva interna, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial,  $\chi$ , e atingindo a magnetização de saturação  $M_{s0}$ . A partir deste ponto, observa-se a irreversibilidade da curva  $M \times H$ , com as demais variáveis completando o “loop” de histerese.  $M$  é a magnetização remanente, ou simplesmente remanência, e  $H$  é o campo coercivo, ou coercividade (43). Quando o campo magnético é removido e a magnetização não retorna ao seu valor original há histerese e a magnetização remanescente ( $M_r$ ) é obtida, em que  $M_r$  representa a capacidade de um material magnético exibir magnetização espontânea.



**Figura 4** – Gráfico adaptado da Curva de magnetização com histerese (46).

### 2.1.7. Materiais Magnéticos Moles e Duros

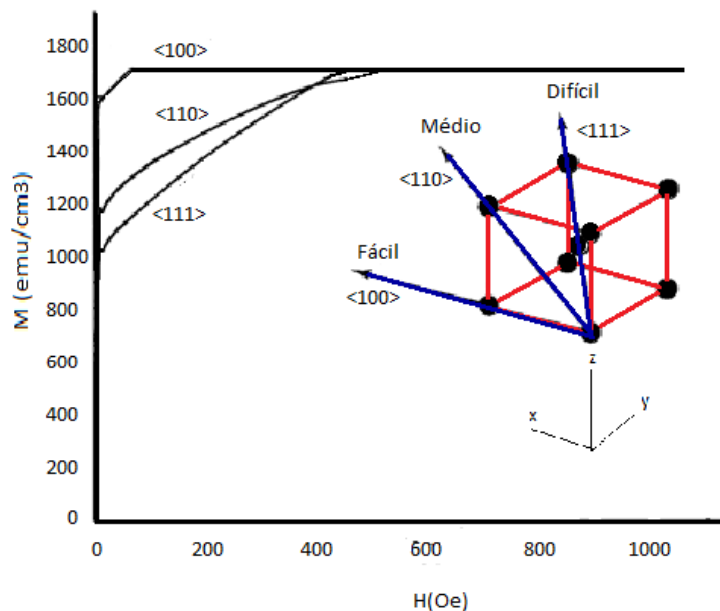
Como demonstrado na Figura 5, pode-se distinguir facilmente, se o material possui comportamento de um magnético duro ou mole. Para tal, avalia-se o valor do campo coercitivo ( $H_c$ ), que é o campo aplicado necessário para que a magnetização seja nula (35). Tradicionalmente, um material com campo coercivo  $H_c$  menor que 12,5 Oe é considerado magnético mole, possui alta permeabilidade magnética e um ciclo de histerese o mais estreito possível, apresenta fácil magnetização e desmagnetização do material. Assim, um material que possui o campo coercivo maior ou igual a 12,5 Oe é considerado um magnético duro, com uma alta magnetização residual e alto campo coercitivo, significando que o mesmo não pode ser facilmente desmagnetizado (44).



**Figura 5** - Curva de histerese característica de um material magnético mole (curva interna) e curva de histerese característica de um material magnético duro (curva externa) adaptada de (47).

### 2.1.8. Anisotropia magnética

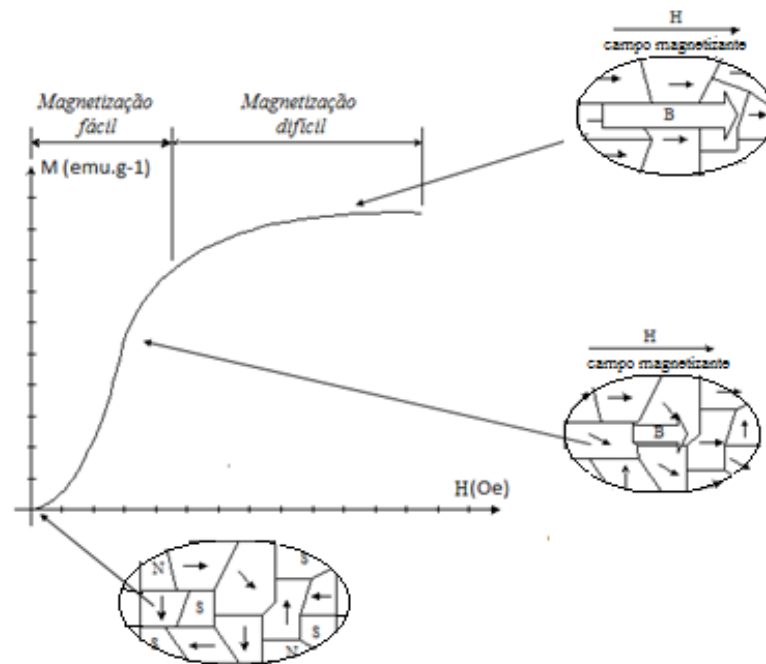
A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes que a engenharia magnética pode utilizar para melhorar o desempenho de seus materiais. A anisotropia está relacionada diretamente com as propriedades magnéticas e com a direção em que o campo é aplicado (48). As curvas de magnetização podem mudar drasticamente segundo a direção do campo magnético aplicado como demonstrado na Figura 6. Esta anisotropia decore de diversos fatores: estrutura cristalina, composição química, forma da amostra, stress interno e temperatura.



**Figura 6** - Gráfico adaptado das curvas de magnetização para um único cristal de ferro (48).

A direção cristalográfica na qual a magnetização alcança a saturação no menor campo aplicado é conhecida como direção de fácil magnetização. Outras direções em que os momentos magnéticos atômicos não gostam de apontar, pois custa muita energia, são chamados de eixos de difícil magnetização, como mostrado na Figura 7 (39). Outra contribuição para a anisotropia é o campo de desmagnetização, que é determinado pela

forma do cristal. Esse componente de anisotropia é igual a zero para uma esfera e aumenta com o alongamento da forma (48).

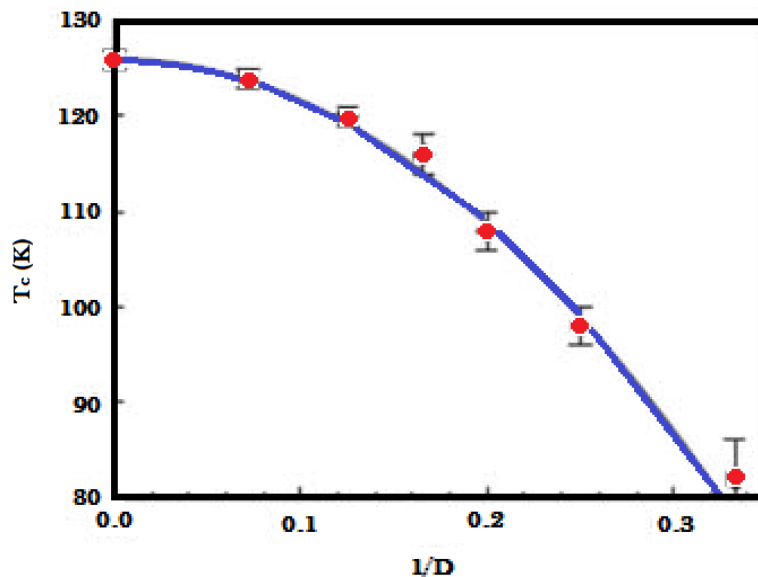


**Figura 7** - Gráfico adaptado das regiões de magnetização fácil e difícil da curva de magnetização inicial (49).

A anisotropia de superfície é extremamente importante em nanopartículas, uma vez que os átomos que estão localizados na superfície dessas nanopartículas possuem um número de ligações inferior ao dos átomos que estão em camadas mais internas. Como consequência, o campo cristalino nas proximidades de um átomo da superfície é diferente, em direção e intensidade, dos átomos das camadas mais internas. Esta mudança no campo cristalino altera a energia de anisotropia dos átomos da superfície e cria direções preferenciais de alinhamento do momento magnético atômico que podem variar ao longo da superfície de acordo com a forma e a quantidade de defeitos do material (50).

### 2.1.9. Superparamagnetismo

O comportamento magnético das partículas, em geral, é fortemente dependente das suas dimensões (51). Partículas menores que se ordenam magneticamente tendem a ser monodomínios, e as maiores (acima de certo diâmetro crítico  $D_c$ ) serão multidomínios. As partículas possuem outras propriedades que dependem das suas dimensões, como é o caso da temperatura de ordenamento magnético de nanopartículas, que depende do diâmetro (52). Isto pode ser visto no comportamento de nanopartículas de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (53) demonstrado na Figura 8.



**Figura 8** - Curva de temperatura de ordem magnética x diâmetro de partícula esférica da maguemita adaptada de (50).

Pequenas partículas magnéticas quando na escala nanométrica e submetidas ao campo magnético, respondem de forma particular. Esta particularidade é devido ao momento magnético total ( $\mu \cong 10^3 \mu_B$ ) que está entre o paramagnético ( $\mu \cong 10 \mu_B$ ) e o ferromagnético ( $\mu \cong 10^4 \mu_B$ ), onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e corresponde a  $9,27 \times 10^{-24}$  J/T (54).

As propriedades das nanopartículas superparamagnéticas estão ligadas ao seu tamanho. As suas aplicabilidades são, portanto, determinada pelo comportamento físico e químico dessas nanopartículas, associado diretamente às dimensões, forma e uniformidade das partículas. Assim, o controle do tamanho e forma das partículas nas sínteses é importante para o tipo de aplicação dessas nanopartículas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade as nanopartículas apresentarem, maior será a eficiência delas e, com isto, maior será a sua aplicabilidade (55).

Materiais com morfologias semelhantes foram objetos de estudos de outros pesquisadores (56-60) que deram suas contribuições para o entendimento de materiais com comportamento superparamagnéticos. A obtenção de pó de magnetita com forma esférica apresenta melhor energia de superficial que o pó da magnetita em forma de losangos, explicado pela primeira Lei de Fick, em que o potencial químico das partículas aumenta com a diminuição do tamanho das partículas (56). As propriedades magnéticas da magnetita também foram analisadas quanto a influencia de fatores como, tamanho de partículas, estrutura cristalina e forma.

O comportamento superparamagnético de nanopartículas também se refere às partículas com um diâmetro crítico  $D_c$ , assim como existe um diâmetro máximo  $D_m$ , que caracteriza a transição entre um monodomínio e um multidomínio magnético. Então, partículas magnéticas com diâmetro  $D < D_c$  possuem comportamento superparamagnético, como observado na Figura 9. Isso induz que um volume crítico  $V_c$ , dependente da temperatura  $T$  e da anisotropia  $K$ , observando que a uma dada temperatura, se o tempo de relaxação dos momentos magnéticos for menor que o tempo necessário para realizar a medida, a partícula é superparamagnética. Caso contrário a partícula é tida como bloqueada (61).

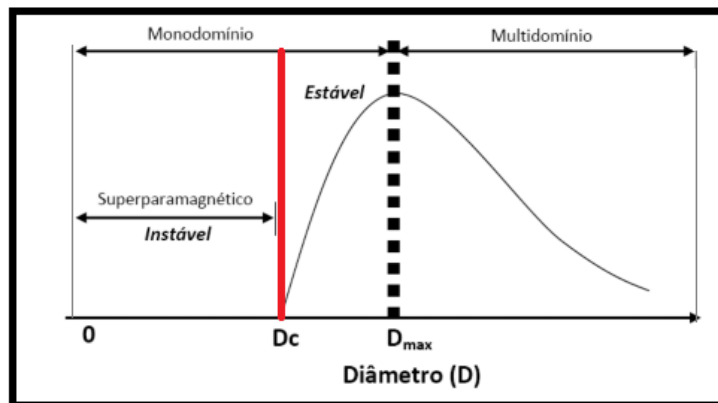
No caso das partículas que se comportam como superparamagnética, a orientação dos seus momentos magnéticos não é estável e o seu comportamento magnético é descrito como sendo a magnetização de pequenas partículas formadas por grandes agregados de átomos, em sistemas superparamagnéticos (62).

As partículas com volumes muito maiores do que o volume crítico, porém ainda com monodomínios, terão uma magnetização com orientação estável, ou estacionária, e sua curva de magnetização, onde os momentos atômicos individuais giram de forma homogênea ou coerente, sob a ação do campo aplicado  $H$ , de tal modo que os momentos locais permanecem paralelos durante sua rotação. Essa rotação é normal da magnetização e é conhecida como rotação de Néel. Nas pequenas partículas, que têm liberdade para girar como um todo, observa-se uma rotação mecânica, o que se chama frequentemente de rotação de Brown. Este fenômeno é importante em sistemas de partículas magnéticas em suspensão, como é o caso dos ferrofluidos (53).

À medida que o tamanho das partículas aumenta, a inversão da sua magnetização não será mais homogênea. Nas partículas maiores, a magnetização varia devido ao movimento das paredes de domínio, ou por mudanças na topologia dos domínios.

Uma grandeza importante no magnetismo e que varia com o tamanho das partículas é o campo coercivo  $H_c$ , que pode, portanto, ser usado para caracterizar os diferentes regimes magnéticos. A coercividade ou o campo coercivo variam em função do tamanho das partículas magnéticas, como está mostrando de forma esquemática na figura 9, que ilustra as regiões em que a partícula possui monodomínio ( $D < D_{max}$ ) ou multidomínio ( $D_{max} > D_c$ ). Na região em que  $D < D_c$ , a partícula possui comportamento superparamagnético.

Partículas multidomínios, na presença de um campo externo, tendem a alinhar os domínios, caso o material seja ferromagnético, por exemplo, à medida que o campo externo é reduzido o material continua magnetizado, chamado de magnetização remanescente ou campo coercivo ( $H_C$ ), enquanto que os materiais com um domínio apenas não apresentam este campo (55).



**Figura 9** - Comportamento do Campo Coercitivo em função do diâmetro da partícula adaptada de (45,61).

Três regiões podem ser identificadas na Figura 9:

- 1) para partículas com diâmetros muito pequenos, o momento magnético não é estável, e, portanto  $H = 0$ , partículas com  $D \approx 3\text{nm}$ ;
- 2) para partículas com diâmetro intermediário, para  $3\text{ nm} < D < 10\text{ nm}$ , o momento é estável e a coercividade cresce com  $D$ ;
- 3) para partículas com diâmetros maiores, tipicamente acima de vários  $\mu\text{m}$ , o regime é de multidomínio e a coercividade cai com o aumento de  $D_c$ .

## 2.2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.2.1. Óxidos de Ferros

São compostos formados pelo elemento ferro (Fe) combinados com o oxigênio (O) e grupos hidroxilas (OH), largamente distribuídos ao redor do planeta terra. Sua larga produção em laboratórios, associada com suas excelentes propriedades físicas e químicas, bem como a possibilidade de manipulação dessas propriedades, tornam os óxidos de ferro altamente interessantes em várias aplicações tecnológicas (63).

O sistema Fe-O é representado pelo diagrama de equilíbrio binário mostrado na Figura 10. Este diagrama mostra as fases  $Fe_xO_y$ , subdividido em ferro alfa, ferro gama, ferro delta, wustita, magnetita e hematita.

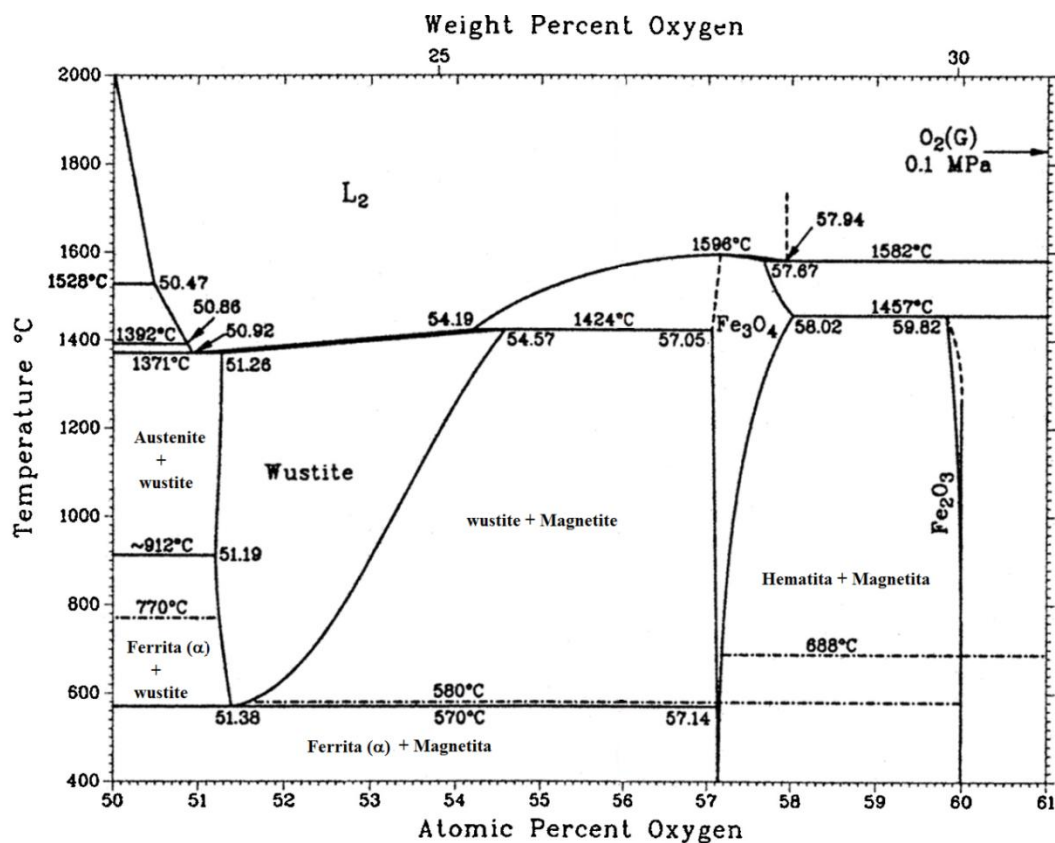


Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Fe-O, adaptado de (64).

A hematita, conforme descrito no diagrama da Figura 10, apresenta maior grau possível de oxidação do ferro, por isso é tida com um grau de oxidação 100%. Para temperaturas acima de 570°C, os três principais óxidos de ferro (magnetita, maguemita e wustita) podem existir. Porém abaixo dessa temperatura, somente a hematita combinada com a magnetita são termodinamicamente estáveis.

Na sua grande maioria, as combinações do ferro (Fe) apresentam uma valência 3<sup>+</sup>, ao contrário da valência 2<sup>+</sup>, que somente pode ser encontrado em três compostos FeO, Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A estrutura dos óxidos de ferro apresenta os ânions (O)<sup>-2</sup> com arranjos cúbicos compactos, (em algumas vezes é possível encontrar na forma de hexagonal compacta), em que os interstícios são ocupados com Fe<sup>2+</sup> e/ou Fe<sup>3+</sup>, com coordenação predominantemente octaedral, embora em alguns óxidos de ferro encontra-se também a tetraédrica. Diversos óxidos de ferro apresentam a mesma composição química diferindo apenas na forma como estão organizados espacialmente, caracterizando-os assim como poliformos (65).

### 2.2.2. Síntese de nanopartículas magnéticas

Nos últimos anos, uma grande diversidade de estudos vem sendo publicada envolvendo a obtenção de nanopartículas magnéticas (66,67). Em geral, pode-se utilizar dois tipos de síntese: os métodos mecânico ou os métodos químicos.

Os métodos mecânicos em geral, manipulam o material em escala macro e através de processos físicos, quebra-se as partículas até que estas fiquem em escala nanométrica (66).

Os métodos químicos possibilitam um maior controle sobre o processo. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou

atômicos para a obtenção das nanopartículas, com controle rigoroso de tamanho e distribuição de tamanho, forma e composição química (67).

Dentre as rotas de síntese mais citadas na literatura para obtenção de nanopartículas magnéticas uniformes estão os métodos de co-precipitação, decomposição térmica e precursores poliméricos e pelo método hidrotérmico (6-8,11-15). Muitos trabalhos descrevem essas rotas como sendo as mais eficientes para controlar a forma, o tamanho, a estabilidade e a monodispersividade (11-15).

### **2.2.3. Síntese por co-precipitação.**

A síntese por co-precipitação consiste na preparação de uma solução homogênea, aquosa ou não aquosa, contendo cátions desejados seguida da precipitação estequiométrica desses cátions, simultaneamente e estequiometricamente na forma de hidróxidos, oxalatos, entre outros (68). Para que ocorra a precipitação simultânea é preciso que os cátions ou os ânions em solução estejam em concentração que exceda o produto de solubilidade, e que não ocorra a precipitação de nenhum dos cátions quando a solução contendo os sais precursores é preparada. A precipitação simultânea ocorre em decorrência da mudança do pH, através da adição de um ânion formador de um sal insolúvel (69).

Em estudo recente (15), pesquisadores obtiveram nanopartículas superparamagnéticas de magnetita pelo método de co-precipitação, baseados no uso de novos tipos de agentes alcalinos: os alcanolaminas isopropanolamina (MIPA) e o diisopropanolamina (DIPA), comparando os resultados com um precipitante muito usado nesse método de síntese por co-precipitação o hidróxido de amônia. As nanopartículas obtidas foram avaliadas e comparadas quanto ao tamanho médio de

partículas e pelas propriedades magnéticas. A Tabela 2 mostra os resultados de algumas caracterizações das nanopartículas, obtidas pelo método de co-precipitação usando novas bases e o hidróxido de amônia.

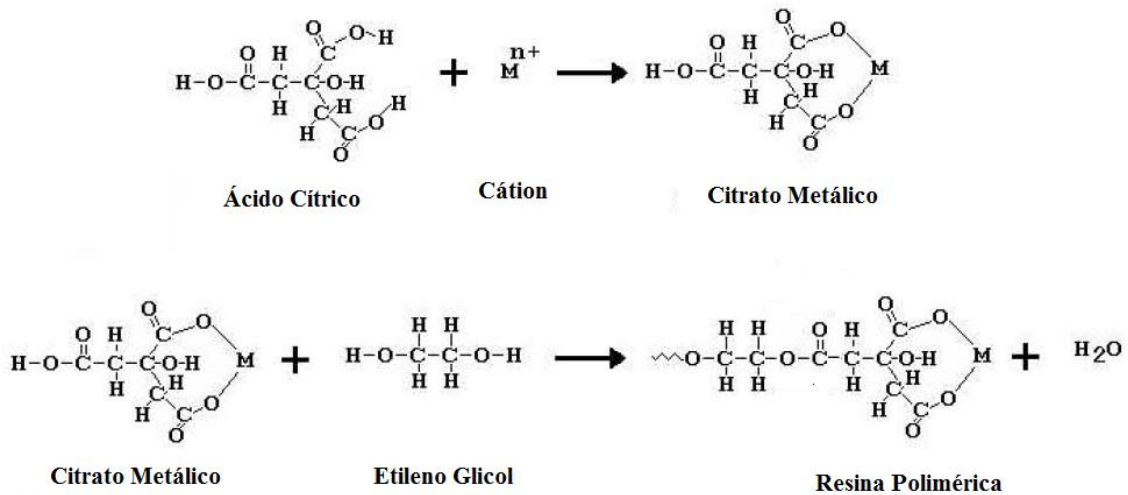
**Tabela 2** - Resultados das nanopartículas, obtidas pelo método de co-precipitação usando novas bases e o hidróxido de amônia, adaptado de (15).

Nanomaterial	Tamanho de partícula (nm)			Caracterização magnética	
	$d_{\text{TEM}}^a$ (nm)	$\sigma_{\text{TEM}}^b$	$\langle d_{\text{XRD}} \rangle^c$ (nm)	$M_s^{300\text{K}}$ (emu g <sup>-1</sup> )	$M_{50}$ (emu g <sup>-1</sup> )
Fe_NaOH	8.6	0.2	7.3	58.0	66.3
Fe_MIPA	6.3	0.2	7.1	64.8	79.9
Fe_DIPA	4.9	0.3	5.3	60.4	72.8

#### 2.2.4. Síntese por Precursores poliméricos ou método Pechini.

Nesse método de síntese as reações são aquosa e consistem na capacidade que certos ácidos orgânicos, o mais comumente utilizado é o ácido cítrico, possuem de formarem quelatos com o íon metálico. Os sais podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos ou hidróxidos os quais são adicionados à solução aquosa concentrada do ácido. A completa complexação dos cátions torna a solução límpida. O pH ideal de complexação varia entre 1 e 4, dependendo do cátion. Os complexos típicos, citrato-íon metálico, são muito estáveis em função da forte coordenação que envolve dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Estes quelatos podem esterificar quando aquecidos com um polialcool (etilenoglicol) e polimerizar a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária que em seguida é calcinada (69). Na Figura 11, pode-se observar uma representação das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini.

A calcinação é necessária para a eliminação das substâncias orgânicas e cristalização do material. A formação do material cerâmico é decorrente de processos térmicos (calcinação) da resina precursora que proporcionam processos de quebra da cadeia polimérica com conseqüente liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e, finalmente, formação de partículas de óxido em diferentes patamares de temperaturas (70).

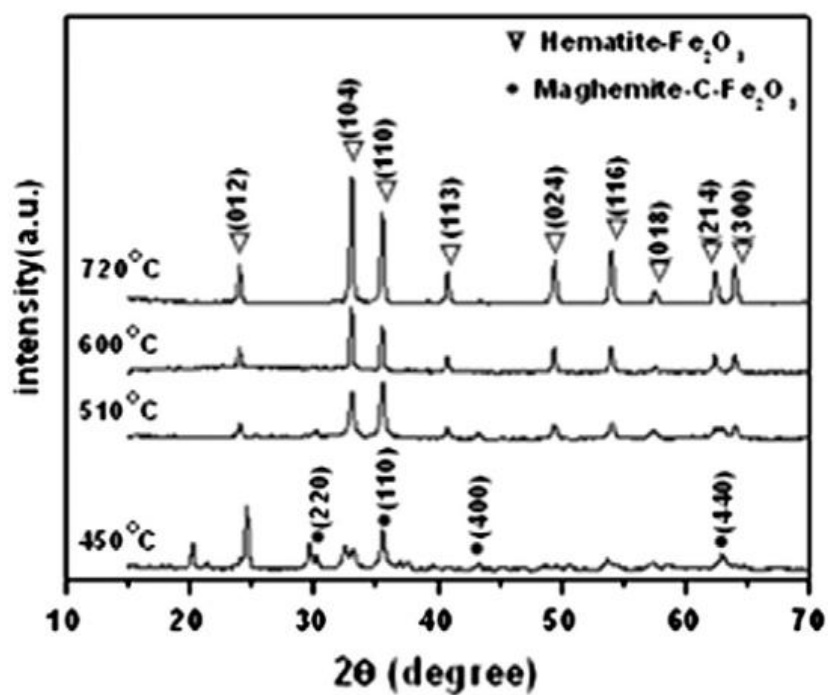


**Figura 11** - Representação esquemática, adaptada de (68), para as reações envolvidas no método Pechini.

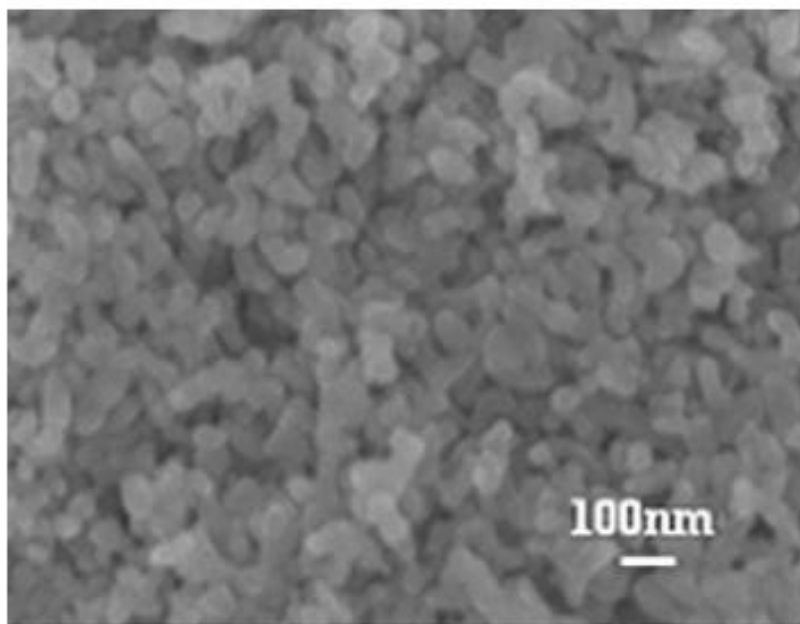
A síntese por Pechini, tem sido utilizada para a preparação de pós com partículas micro, em uma variedade de óxidos metálicos usando sais inorgânicos como precursores e um polioli como agente de ligação.

A síntese de nanopartículas magnéticas monofásica em diferentes temperaturas de calcinação:  $510^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $720^\circ\text{C}$ , para obtenção da fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os resultados obtidos foram analisados quanto ao tamanho médio de partículas, a sua morfologia e a aglomeração das nanopartículas (71). Os melhores resultados apresentados foram da calcinação a  $600^\circ\text{C}$ , com a formação da fase maghemita, Figura 12, e um tamanho

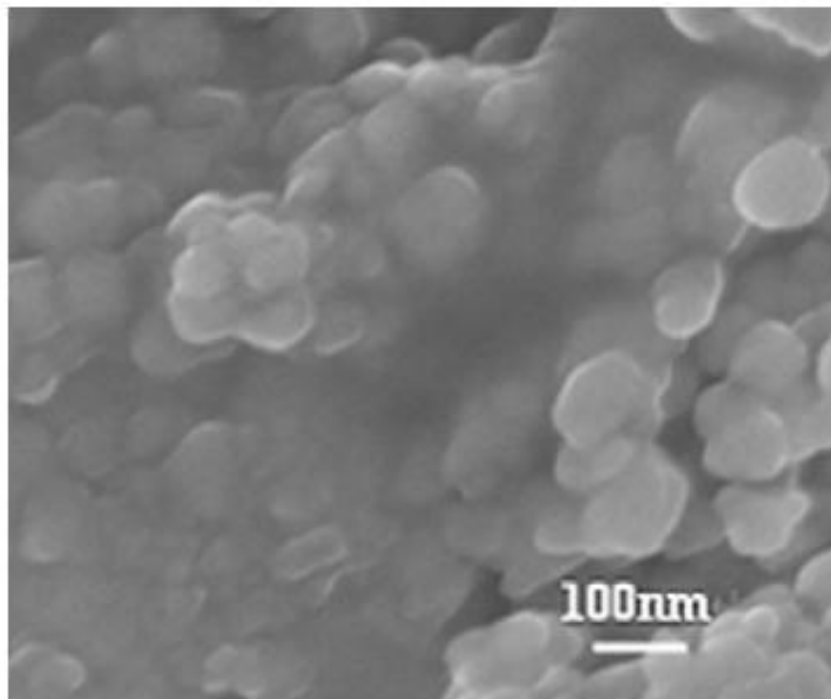
médio de partícula de aproximadamente 30 nm, com morfologia mais próxima a de uma esfera e com menos regiões de aglomerados, apresentado nas Figuras 13 e 14.



**Figura 12** - DRX das fases obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas de calcinação, adaptado de (71).



**Figura 13** - Imagem Microscopia eletrônica de varredura adaptada, para calcinação 600°C via Pechine adaptação de (71).



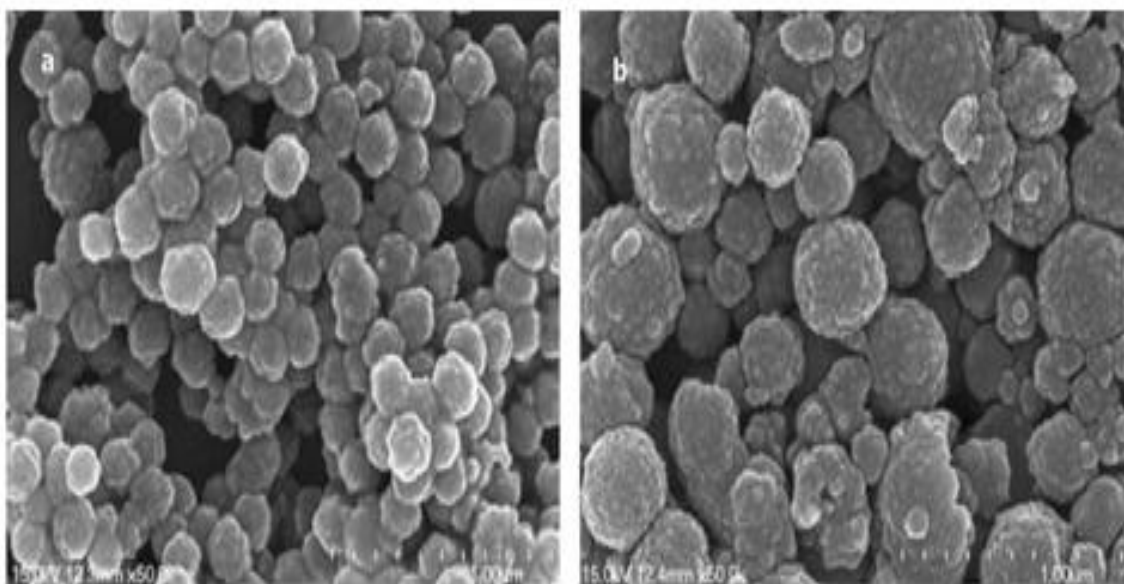
**Figura 14** - Imagem Microscopia eletrônica de varredura adaptada, para calcinação 720°C via Pechine adaptada de (71).

### 2.2.5. Síntese pelo Método hidrotérmico.

Neste método, as reações são aquosas e conduzidas em autoclaves ou reatores onde a pressão pode chegar a 135 atm e a temperatura aproximada de 200°C. Nessa condição supercrítica a água atua como um reagente, estabilizando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas aumenta muito e, com a baixa viscosidade da água, exibem maior mobilidade. O aumento da mobilidade permite maior rapidez e uniformidade dos precipitados. O controle do tamanho e da morfologia das partículas pode ser alcançado controlando o tempo e a temperatura. Já as condições do precursor e o pH têm um impacto na pureza da fase das nanopartículas e na morfologia da nanopartículas (72).

Um estudo utilizando o método hidrotérmico (73) relata a obtenção de nanopartículas de magnetita com tamanho controlado, que são automontadas, formando

assim microesferas das nanopartículas de magnetita. Esse processo envolve a nucleação de nanopartículas e subsequentemente a auto formação de microesferas com tamanho controlado e morfologia esférica. Essas microesferas apresentam diâmetros variando de 120 nm a 400 nm como apresentado na Figura 15.



**Figura 15** - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (a) de baixa ampliação e (b) de alta ampliação (73).

#### 2.2.6. Síntese por decomposição térmica.

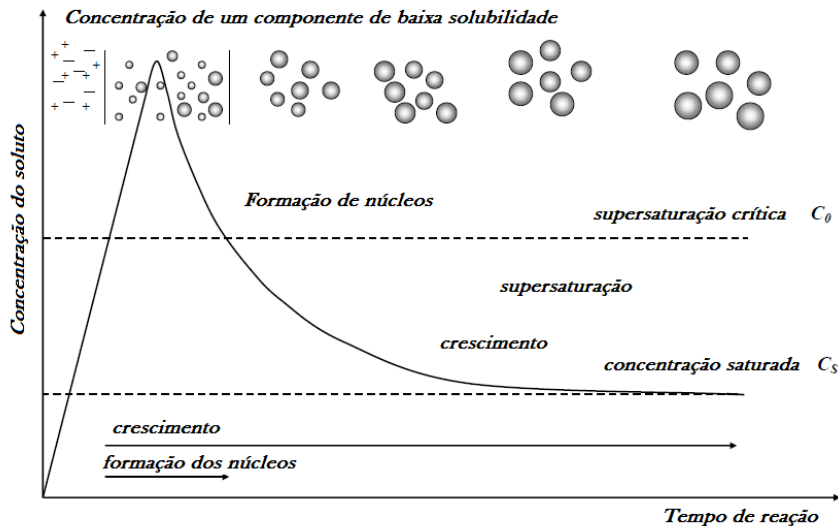
Métodos envolvendo a decomposição térmica de líquidos são geralmente baratos e oferecem os melhores produtos e os melhores rendimentos, bem como facilidade de preparação.

Entre os métodos de decomposição térmica, uma das rotas de síntese amplamente utilizada para a obtenção de nanopartículas monodispersas atualmente reside no método poliol ou nas suas variações. Inicialmente proposto por Fiévet e aperfeiçoado por Sun, este método consiste na redução de íons metálicos na presença de

surfactantes ou não, em um solvente orgânico com alto ponto de ebulição. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas (74), permitindo assim a obtenção de nanopartículas magnéticas monodispersas (75-77).

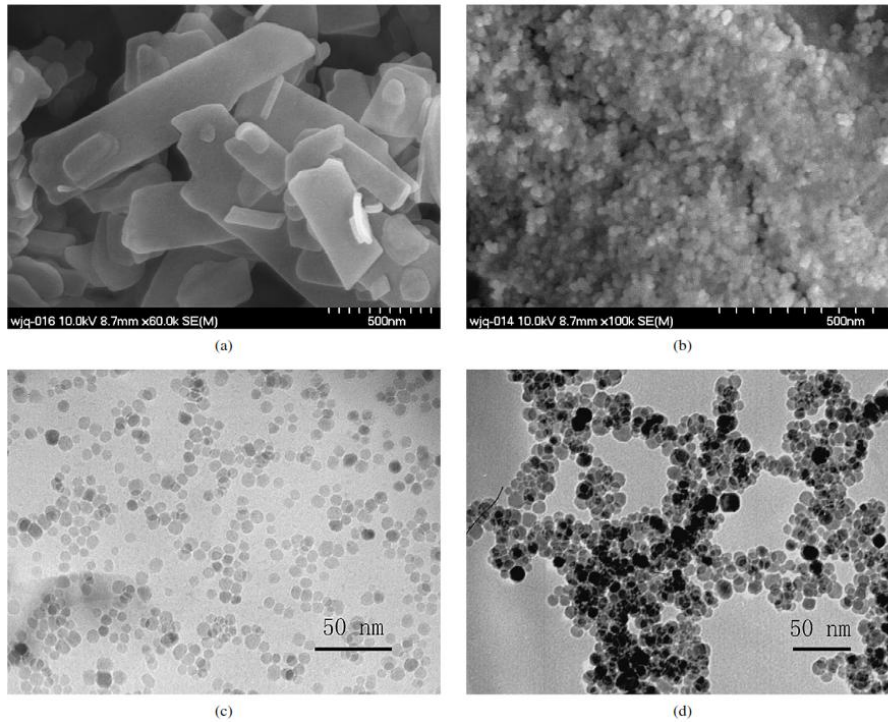
Atualmente, diversas variantes do método poliol vêm sendo empregadas na literatura, nas quais a principal modificação é a substituição dos precursores metálicos carbonílicos, por precursores de menor toxicidade, tais como acetatos e acetilacetatos. A maior vantagem da utilização de sais acetatos e acetilacetatos como precursores metálicos é a volatilidade destes compostos, que é praticamente desprezível e o controle sobre a composição do produto final (78,79).

Um dos fatores cruciais neste método de síntese reside no controle e separação das fases de nucleação e crescimento. Baseando-se no diagrama de LaMer e Dinegar (80), a Figura 16 mostra alguns mecanismos para o crescimento de partículas uniformes em solução. Para a obtenção de amostras monodispersas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente, para evitar que novas nucleações ocorram durante a etapa de crescimento. Porém é possível a obtenção de partículas monodispersas ocorrendo nucleação múltipla (80).

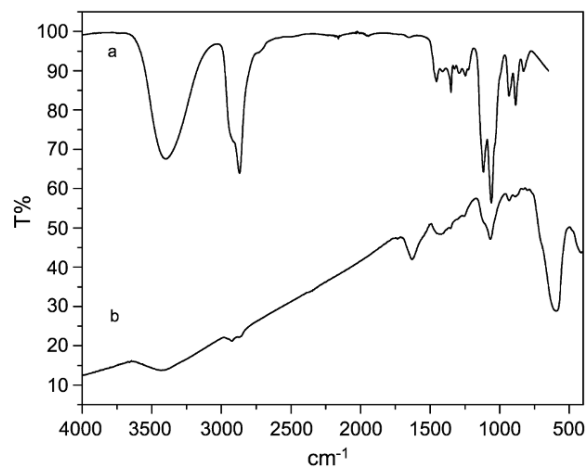


**Figura 16** - Imagem do mecanismo de formação de partículas uniformes baseado no modelo clássico de LaMer e Dinegar, adaptado de (80).

Em um estudo realizado para obtenção de nanopartículas não agregadas de magnetita pelo método de polioliol (81,82), no qual se utilizou-se quatro tipos de polióis, o etileno glicol (EG), dietileno Glicol (DEG), trietileno glicol (TREG) e o tetraetileno glicol (TEG), reagidos diretamente com o Fe(acac) em temperatura elevada. Observou-se que somente a reação com o TREG rendeu nanopartículas não aglomeradas de magnetita com morfologia uniforme e distribuição estreita de tamanho de partículas, como apresentado na Figura 17. Este resultado foi associado com o número apropriado de grupos de moléculas disponível no polioliol e a temperatura de reação adequada. A presença de ligantes do polioliol sobre a superfície da magnetita é confirmada pela análise de FTIR mostrada na Figura 18, em que se constata a presença das bandas características em  $2925 - 2809 \text{ cm}^{-1}$  de C-H alongamento e  $1116-1050 \text{ cm}^{-1}$  de C-O alongamento nos espectros confirma a ligação do TREG nas superfícies das partículas. A banda larga ( $3600-2500 \text{ cm}^{-1}$ ) centrado em  $3430 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação O-H.



**Figura 17** - Imagens de microscopia: (a) MEV da síntese em etileno glicol (b) TEM da síntese em dietileno glicol, (c) TEM da síntese em trietileno glicol e (d) TEM da síntese em tetraetileno glicol (81).



**Figura 18** - Análise de FTIR (a) poliol TREG e (b) magnetita obtida pelo TREG (81).

Em outro estudo (82) sobre a síntese via poliol, analisou-se a influência da natureza dos polióis: o di(etileno glicol) (DEG), tri(etileno glicol) (TEG), tetra(etileno glicol) (TTEG), e o Poli(etileno glicol) (PEG), sobre a produção e a morfologia

característica das partículas de Fe. Vários fatores que interferem no rendimento da produção de partículas de Fe foram avaliados, como o tipo de poliol, os sais de metais ferrosos, a concentração do íon ferroso, das hidroxilas e a concentração e temperatura da reação. A Tabela 3 mostra os resultados de algumas caracterizações das nanopartículas, obtidas pelos diferentes tipos de polióis e em diferentes temperaturas de reação.

**Tabela 3** - Resultados para as nanopartículas obtidos em diferentes tipos de polióis em diferentes temperaturas (82).

<b>Polióis</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>	<b>Solubilidade água</b>	<b>Tamanho partícula (nm)</b>	<b>M<sub>s</sub> (emu/g)</b>
DEG	245 Refluxo	35	Satisfatória	7.5 ± 2	59
TEG	280 Refluxo	40	Satisfatória	11.5 ± 2.5	65
TTEG	310 Refluxo	17	Não satisfatória	14 ± 2.5	70
PEG	330 Refluxo	6	Não satisfatória	12.5 ± 2	68
	250	16	Não satisfatória	...	60
	220	30	Satisfatória	4 ± 2	48

Dentre as rotas aqui mencionadas, a rota por decomposição térmica pelo método de poliol vem ganhando grande destaque entre as rotas de sínteses. Um grande incentivo para utilização dessa rota química vem da obtenção de nanopartículas monodispersas e com elevado controle de morfologia. Embora se encontre uma grande quantidade de trabalhos relacionados às sínteses de diversos tipos de nanopartículas (6-8,11-15) pelos métodos anteriormente citados, a síntese de nanopartículas magnéticas com percussores metálico do acetilacetonato de ferro (III) (Fe<sub>(acac)</sub>III) pela rota de decomposição térmica, pelo método de poliol, ainda apresenta pontos a serem estudados e controlados.

### **2.2.7. Colóides**

É considerado um sistema coloidal a dispersão fina de nano ou micro partículas, em um meio contínuo de um composto particulado. A estabilidade dessas suspensões coloidais é determinada por forças atrativas e repulsivas de Van der Waals, forças eletrostáticas e forças resultantes de polímeros adsorvidos (83).

As dispersões coloidais de partículas metálicas magnéticas (fase dispersa sólida) da ordem de nanômetros, dispersas num líquido carregador podendo ser esse um meio orgânico ou aquoso, são denominados como ferrofluidos, ou fluidos magnéticos (84).

A boa estabilidade da suspensão coloidal é o resultado do equilíbrio entre as interações partícula-partícula e das interações entre partículas e as moléculas do solvente (85). Para se conseguir uma boa estabilidade coloidal nos fluidos magnéticos precisa-se antes de tudo, ter um bom controle das dimensões das partículas, pois as mesmas necessitam serem suficientemente pequenas a fim de evitar a precipitação por meio de forças gravitacionais; seguida, de uma superfície com boa troca química.

A principal característica de um ferrofluido é a sua estabilidade, ou seja, a propriedade das nanopartículas magnéticas de permanecerem em suspensão na forma de entidades isoladas, evitando a aglomeração das mesmas e conseqüentemente sua precipitação (85).

### **3. OBJETIVO**

#### *Objetivo*

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas superparamagnéticas com estruturas do tipo espinélio, utilizando o acetilacetonato de ferro (III), obtendo nanopartículas magnéticas de magnetita, através de sínteses de única etapa, pelo método com refluxo e pelo método hidrotérmico, sem a presença de uma segunda fase e que apresentem alta magnetização de saturação.

#### *Metas*

Especificamente este trabalho visa as seguintes metas

- (i) Síntese de nanopartículas de acetilacetonato de ferro (III) através do método poliol;
- (ii) Obtenção da fase pura de magnetita;
- (iii) Comparar os métodos de sínteses, por decomposição térmica assistida por poliol, co-precipitação e por Pechini para obtenção de nanopartículas de magnetita;
- (iv) Estudo do comportamento morfológico das nanopartículas magnéticas produzidas;
- (v) Caracterização estrutural das amostras obtidas e medidas de propriedades magnéticas;
- (vi) Estudar a aplicação das nanopartículas em polímeros, para utilização dessas nanopartículas como reforço magnético em polímeros.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Em todos os procedimentos experimentais realizados para preparação das amostras, foram utilizados os reagentes analíticos listados na Tabela 4, adquiridos junto à Aldrich, Synth, Vetec e J.T. Baker.

**Tabela 4** - Reagentes e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses das nanopartículas de magnetita.

REAGENTES	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA
Ferro (III) Acetilacetato	$C_{15}H_{21}FeO_6$	$\geq 99,9\%$
Terathane 1000 (Poliéterglicol)	$HO(CH_2CH_2CH_2CH_2-O)_nH$	99%
Etanol	$CH_3CH_2OH$	$\geq 99,9\%$
N-hexano	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	$\geq 97,0\%$
Acetona	$CH_3COCH_3$	$\geq 99,9\%$
Tetrahidrofurano (THF)	$C_4H_8O$	$\geq 99,9\%$
N-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	99,5%
Hidróxido de Amônio	$NH_4OH$	P.A.
Etileno Glicol	$C_2H_4(OH)_2$	99%
Ácido Cítrico anídrico	$C_6H_8O_7$	99,5%

A metodologia foi dividida em duas partes:

1. Escolha da melhor rota de síntese para obtenção da fase magnetita;
2. Aplicação das nanopartículas de magnetita obtidas.

## 4.1. SÍNTESE DA FASE MAGNETITA

### 4.1.1. Síntese pelo método Pechini.

A obtenção das nanopartículas, foi utilizada a formulação apresentada na Tabela 5, de acordo com a metodologia proposta por Pechini (86):

**Tabela 5** - Reagentes e quantidades adotados segundo cálculos estequiométricos.

REAGENTES	QUANTIDADES
Ácido Cítrico	14,936 g
Água Destilada	60 ml
Etileno Glicol	9,957 g
Ferro (III) Acac	9,152 g

A síntese pelo método Pechini se deu em três etapas:

- Primeira etapa – consiste na solubilização dos reagentes, na água destilada: o ácido cítrico; o ferro (III) e o etilenoglicol adicionados respectivamente, a uma temperatura de 70°C, e na obtenção do gel polimérico a uma temperatura de 100°C;
- Segunda etapa – ocorre a pré-calcinação do gel polimérico sob a temperatura de 350°C por 3 horas com velocidade de aquecimento de 3°C/min. O produto desta etapa de pirólise apresentou-se na forma de um material carbonizado que precisou ser submetido a uma etapa de desaglomeração em um almofariz de ágata e, em seguida, peneirado em uma malha ABNT nº 200. O produto do peneiramento foi, por fim, submetido a uma etapa de calcinação.

- Terceira etapa – consiste na calcinação do produto final da pré-calcinação. A amostra foi calcinada durante 6 horas, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob um valor de temperatura de 800°C.

#### 4.1.2. Síntese pelo método co-precipitação.

Para obtenção das nanopartículas, foi utilizada a formulação apresentada na

Tabela 6:

**Tabela 6** - Reagentes e quantidades adotados segundo cálculos.

REAGENTES	QUANTIDADES
Álcool N-propílico	65 ml
Ferro (III) Acac	11,45 g
Hidróxido de Amônio	40 ml

A síntese pelo método de co-precipitação não aquosa se deu em duas etapas:

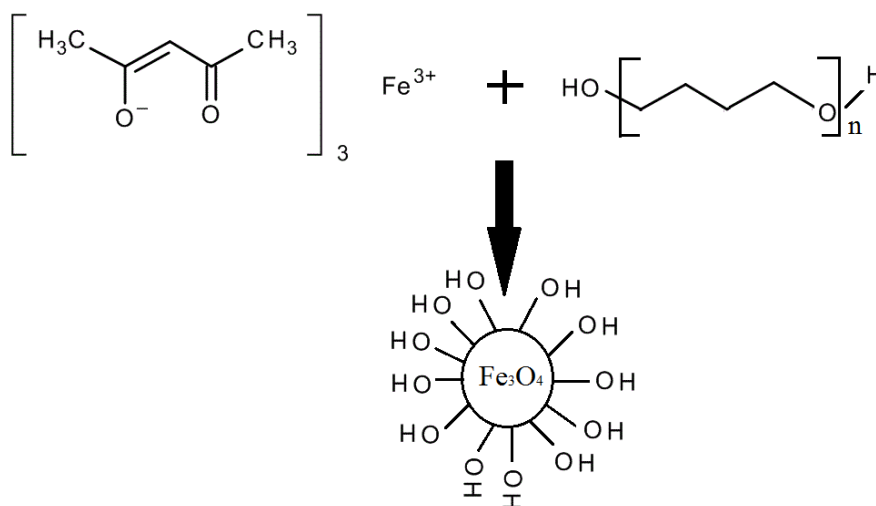
- Primeira etapa – consiste na solubilidade dos reagentes, ferro (III) em álcool n-propílico, a temperatura ambiente e com pH ajustado em 2; a co-precipitação dos cátions ocorre com a adição do hidróxido de amônio. A reação ocorre sob agitação a temperatura ambiente, mantendo-se o pH final em 11;
- Segunda etapa – Os precipitados obtidos foram submetidos a etapas de lavagem com água destilada, e lavagens com etanol. O pó obtido foi então seco em estufa a 70°C por 48 h, desagregado em almofariz de ágata e calcinados por 2 h, 4 h e 8 h a 800°C.

#### 4.1.3. Síntese por decomposição térmica pelo método de poliols.

As sínteses para obtenção de nanopartículas magnéticas de magnetita foram realizadas em dois sistemas diferentes:

- Sistema de refluxo assistido por balão de fundo chato e coluna de refluxo acoplado, sem atmosfera de ar sintético;
- Sistema hidrotérmico utilizando um recipiente de vidro, sem atmosfera de ar sintético.

Fez-se uso de rotas de etapa única para obtenção de nanopartículas magnéticas funcionalizadas, as quais foram solúveis em diferentes solventes, não aquosos (87-90). Assim, as sínteses utilizadas não tiveram a adição de tensores ativos. Para sintetizar e controlar a solubilidade das nanopartículas de magnetitas em etapa única utilizando temperatura relativamente baixa, 260°C, utilizou-se um solvente de elevado peso molecular que pode ser ligado à superfície das partículas como demonstrado na Figura 19.



**Figura 19** - Representação esquemática da fixação do poliols na superfície da nanopartícula magnética via rotas das sínteses de termodecomposição.

A sinterização por decomposição térmica pelo método de poliol deu-se por dois métodos:

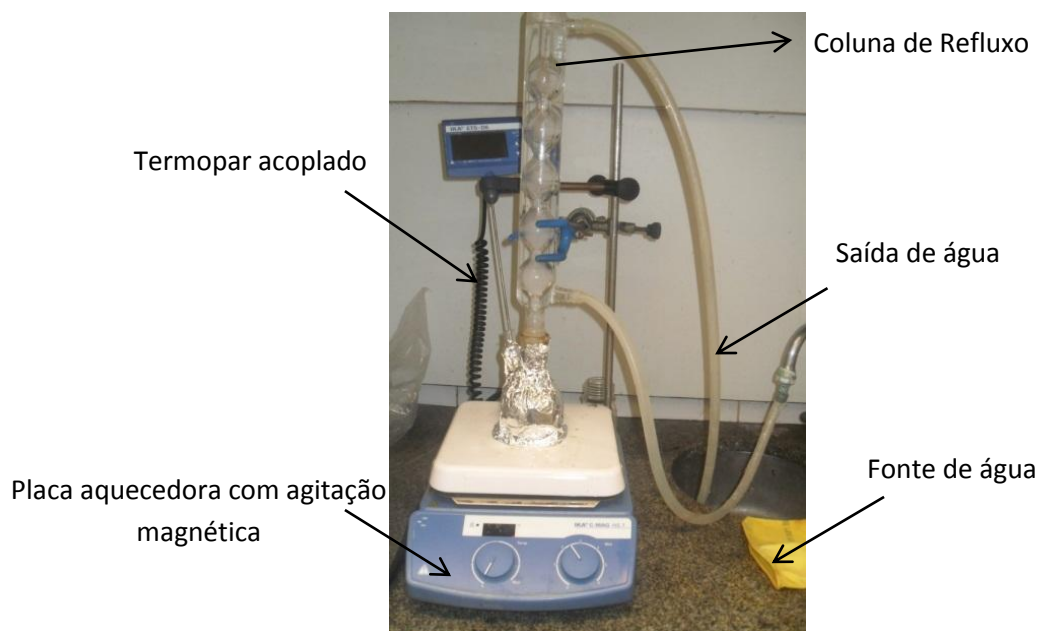
- Sem tratamento térmico no poliol;
- Com tratamento térmico no poliol.

Como os polímeros poliois absorvem água com facilidade, essa água pode interferir nas reações em que eles são utilizados. Assim, como solução para eliminação dessa água, submeteu-se o terathane a um tratamento térmico a 120°C por um período de 24 horas, em estufa com vácuo (modelo 440/D – Nova Ética), com a finalidade de eliminar a água absorvida por esse reagente.

Para sintetizar as nanopartículas pela rota de refluxo, 6 mmol ou (2,12 g) de Fe(III), foram dissolvidos em 60 g de Terathane (Mw=1000) e aquecido a uma temperatura de 260°C por 10 horas.

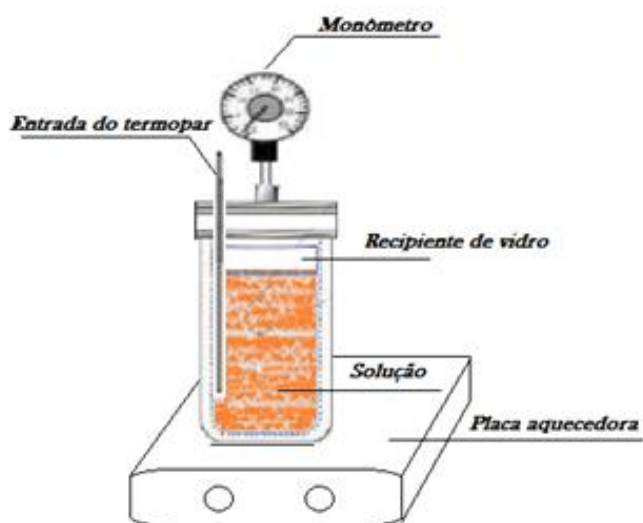
Com a finalidade de aumentar o tamanho das nanopartículas, fez-se uso de uma nova reação, pelo meio poliol, com tratamento térmico do poliol, com uma nova concentração dos reagentes: 10 mmol ou (3,53g) do Fe(III) e 80 g do Terathane.

O aparato experimental utilizado em todas as sínteses pela rota de termod decomposição é mostrado na Figura 20.



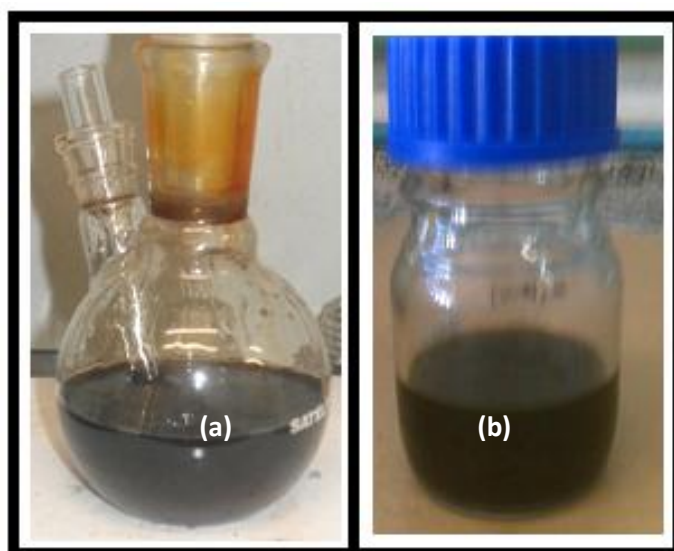
**Figura 20** - Imagem do aparato experimental utilizado para a síntese das nanopartículas via rota refluxo.

Para sintetizar as nanopartículas pelo método hidrotérmico, 6 mmol ou (2,12 g) de Fe(III), foram dissolvidos em 60 g de Terathane ( $M_w=1000$ ) e aquecido a uma temperatura de  $260^\circ\text{C}$  por um tempo total de reação de 8 horas, levando-se em conta o tempo de aquecimento de 1 hora e resfriamento de 3 horas. A pressão máxima alcançada no reator foi de 40 bar o que equivale a 49,2 atm. O aparato experimental utilizado nessa rota de termod decomposição é mostrado na Figura 21.



**Figura 21** - Esquema do aparato experimental utilizado para a síntese das nanopartículas via rota assistida por hidrotérmico.

Em ambos os processos obteve-se, ao final das reações, um fluido homogêneo de cor preta, como mostrado na Figura 22.



**Figura 22** - Produto final das reações (a) por meio de um sistema simples e (b) por hidrotérmico.

#### 4.1.3.1. Separação e purificação das nanopartículas por meio de centrifugação.

A separação e a purificação das nanopartículas magnéticas deu-se por meio de centrifugação. O processo de centrifugação foi feito de forma gradativa, ou seja, a suspensão foi submetida a diversas etapas de centrifugação, recolhendo-se os precipitados de nanopartículas e centrifugando o sobrenadante resultante, conforme condições apresentadas na Tabela 7. Os “pellets” de nanopartículas de todo o processo de centrifugação foram ressuspensos em acetona e submetidos a três etapas de centrifugação para a purificação. O processo de purificação foi efetuado com o objetivo de remover os possíveis resíduos. Utilizou-se um modelo F346-38 da Eppendorf.

**Tabela 7** - Etapas do processo de centrifugação e purificação da suspensão de nanopartículas nos processos.

<b>Etapa</b>	<b>Líquido</b>	<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Tempo (min)</b>
Centrifugação	Acetona + Hexano	11000	10
Purificação (3x)	Acetona	5000	8

## 4.2. APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

### 4.2.1. Obtenção do poliuretano

Utilizou-se para a obtenção do poliuretano as nanopartículas obtidas pela rota de refluxo.

Em todos os procedimentos experimentais realizados para obtenção do polímero, foram utilizados os reagentes analíticos descritos na Tabela 8, adquiridos junto à Aldrich e/ou J.T. Baker:

**Tabela 8** - Reagente e pureza dos reagentes utilizados para a síntese da poliuretana.

<b>REAGENTES</b>	<b>PUREZA</b>
Terathane 1000	99%
1,4 butanodiol (BDO)	99%
2,4 tolueno diisocianato; (TDI)	99,7%
Octoato de estanho	-
Acetona	≥99,9%

Antes de iniciar a reação, os reagentes foram submetidos ao processo de eliminação de água, o que foi o caso do Terathane que foi aquecido a 100°C no rotavapor, modelo Heating Bath B-4909 da BUCHI, com uma pressão de 50 mbar, 36 rpm em banho de glicerol. A acetona passou por procedimentos padrões de tratamentos de solventes para a remoção de água. Todo o processo para obtenção do polímero foi realizado em caixa seca com umidade e atmosfera controlada.

#### 4.2.2. Cálculos para obtenção do poliuretano.

Utilizou-se as nanopartículas de magnetita com os radicais de hidroxilas depositados na superfície. Então se tem que pela TG, o melhor resultado da síntese foi a da Mag\_S, em que TG = 41,64%.

Então partindo dos dados que se tem:

Diâmetro da nanopartícula é 5,442nm logo o raio é 2,721 nm

Densidade da magnetita é 5,175 g/cm<sup>3</sup>.

Volume = 8,439x10<sup>-20</sup>cm<sup>3</sup>

Assim a massa será:

$$m = 5,175 \times 10^3 \text{mgcm}^{-3} \times 8,439 \times 10^{-20} \text{cm}^3 \quad \text{Eq. (5)}$$

$$m = 4,367 \times 10^{-16} \text{mg}$$

A massa usada para a TG foi de 7,212 mg. Como a perda de massa foi de 41,64%, adotando que:

$$M_{\text{OH}} = 2,957 \text{ mg}$$

$$M_{\text{Mag}_S} = 4,255 \text{ mg}$$

Para o cálculo do número de partículas para uma massa de 4,255 mg de magnetita que será utilizada na reação de polimerização.

Então tem-se:

$$NP = \frac{4,255mg}{4,367x10^{-16} mg} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$NP = 9,743 \times 10^{15}$$

Para o cálculo do número de moléculas para uma massa de 2,95692 mg de OH.

Então tem-se:

$$= 6,02x10^{23} \times \frac{2,957x10^{-3}}{1000} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$= 1,780x10^{18}$$

Logo:

$$NM = \frac{1,780x10^{18}}{9,743 \times 10^{15}} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$NM = 183 \text{ moléculas } \left( \frac{OH}{partículas} \right)$$

#### 4.2.3. Cálculo para a quantidade dos reagentes do poliuretano

$$TDI = \text{massa TDI} \times \text{Massa Polímero}$$

$$\text{Massa Polímero} = 6,02x10^{23} \times 1,780x10^{18} \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\text{Massa Polímero} = 2,957x10^{-6} \text{ mol}$$

$$TDI = 174,2g\text{mol}^{-1} \times 2,957x10^{-6}$$

$$TDI = 5,151x10^{-4}$$

$$TDI = 0,515 \text{ mg}$$

Assumindo 1% livre de TDI tem-se:

$$TDI = 0,5203 \text{ mg}$$

$$BDO = \text{massa BDO} \times \text{Massa Polímero}$$

$$\text{Massa Polímero} = 6,02 \times 10^{23} \times 1,780 \times 10^{18} \quad \text{Eq. (10)}$$

$$\text{Massa Polímero} = 2,957 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$BDO = 90,12 \text{ g mol}^{-1} \times 2,957 \times 10^{-6}$$

$$BDO = 2,665 \times 10^{-4}$$

$$BDO = 0,267 \text{ mg}$$

Assim para formulação do polímero poliuretanos com a razão de (OH/NCO) tem-se:

Massa de nanopartículas: 5 mg

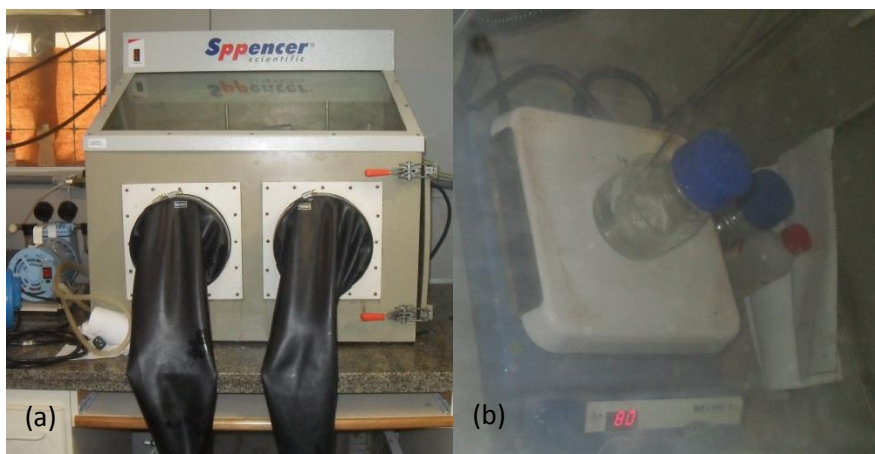
Massa do polímero: 2,957 mg

Massa do TDI: 1,046 mg

Massa do BDO: 0,267 mg

#### 4.2.4. Reações de Polimerização

Para a reação de polimerização utilizando as nanopartículas com as hidroxilas adicionadas à superfície, utilizou-se os dados dos cálculos para a razão 1:2, ou seja, para cada 1OH tem-se 2 NCO. Essa razão é aplicada nos reagentes BDO e TDI. Toda a reação foi desenvolvida em caixa seca, como demonstrada na Figura 23.



**Figura 23** - Imagens da caixa seca (a) e da reação do poliuretano (b).

A reação de polimerização foi realizada, adicionando o polímero Terathane (2,957 mg) juntamente com o solvente, cerca de 5 ml de acetona, após 30 minutos de agitação a 80°C e, em seguida, adicionou-se 1,046 mg de diisocianato e 0,267 mg de butanodiol, após 1 hora adicionou-se uma gota do catalisador, após 3 horas adicionou-se as nanopartículas de magnetita dissolvidas em acetona. Observou-se um aumento da viscosidade da solução e após 10 horas a reação foi interrompida. O produto final obtido foi levado para uma estufa de circulação de ar, para a eliminação de solvente a temperatura de 50°C por um período de 12 horas.

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, pelo método de pó, usando radiação  $K\alpha$  do cobre, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 0,15406 nm. Os difratogramas foram obtidos em equipamento da Rigaku, modelo DMax 2500PC. As medidas, em sua maioria, foram feitas no intervalo de  $5^\circ$  a  $75^\circ$  usando velocidade do goniômetro de  $0,5^\circ$  por minuto, sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV.

Para determinar a dimensão linear dos cristalitos, nos planos da magnetita, pela difratometria de DRX, utilizou-se a equação de Scherrer:

$$L = \frac{\beta\lambda}{b \cos\theta} \quad \text{Eq.(11)}$$

Em que:

$\beta$  é um coeficiente que depende da forma do cristalito. Para partículas em que não se conhece a forma do cristalito, utiliza-se o valor de 0,9 (91).

$b$  é a largura a meia altura do pico de difração;

$\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X que é 0,15406 nm;

$L$  é a dimensão do cristalito.

O parâmetro  $b$  foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$b = \sqrt{b_{inst}^2 - b_{exp}^2} \quad \text{Eq.(12)}$$

Em que  $b_{inst}$  é a largura instrumental da meia altura do pico extraída da amostra padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ( $\sim 10 \mu m$ ), e  $b_{exp}$  é a largura experimental da meia altura do pico da amostra a ser analisada. O padrão utilizado para calibração do DRX foi um monocristal de silício metálico (sistema isométrico).

#### **4.3.2. Análises térmicas (TG/DSC)**

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento de análise térmica Netzsch mod. STA 409. Para quantificar a matéria orgânica das partículas, foram realizadas as análises termogravimétricas.

As curvas de DSC foram obtidas utilizando-se um equipamento de análise térmica NETZSCH STA 449F3, para determinar a temperatura de Curie das amostras.

Em ambas as técnicas, as amostras magnéticas, na forma de pó e secas, foram analisadas em condições de 10°C/min em atmosfera sintética, uma mistura de nitrogênio com oxigênio, de 25°C a 1000 °C.

#### **4.3.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FTIR foram obtidos no modo de reflectância em um equipamento da Bruker mod. Vertex 70, para identificar a composição das nanopartículas e do polímero. As amostras foram maceradas, dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000-500 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 de background.

#### **4.3.4. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)**

O espalhamento dinâmico de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica utilizada para medidas de tamanho de partículas de dimensões nanométricas. O DLS mede movimentos brownianos e os relaciona ao tamanho das partículas. Partículas maiores irão se movimentar mais lentamente que partículas menores, se a temperatura for a mesma. Esta técnica utiliza um laser monocromático coerente com um comprimento de onda de 660 nm como fonte de luz, o qual converge para um centro

focal na amostra por uso de uma lente de focalização. A luz é espalhada pelas partículas em todos os ângulos, as flutuações de intensidade da luz espalhada são convertidas em pulsos elétricos, os quais são alimentados a um correlacionador digital que gera uma função de auto correlação, a qual se relaciona com o coeficiente de difusão das partículas, e este, com o tamanho das partículas.

As medidas foram realizadas em um equipamento da Brookhaven ZetaPlus modelo ZetaPlus Particle Sizing, com temperatura de 23°C, em uma suspensão de álcool etílico e viscosidade de 1.127 cp.

#### ***4.3.5. Espectroscopia Mössbauer***

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para investigar as formas químicas do ferro presente nas amostras, o percentual de cada fase, a cristalização das fases, o comportamento magnético (superparamagnetismo, ferro ou ferrimagnetismo, antiferromagnetismo), e o estado de oxidação do ferro.

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , feitos por Transmissão em espectrômetro da marca Wissel (Alemanha), com uma fonte radioativa contendo o isótopo de  $^{57}\text{Co}$  inserido na matriz do ródio, com atividade da fonte de 15 mCi. As medidas foram feitas em temperatura ambiente. A velocidade do espectrômetro foi determinada tomando como referência o Fe metálico. Os espectros foram analisados com o software “Normos” (Alemanha).

#### ***4.3.6. Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”)***

A magnetometria de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometry) é uma técnica empregada para a caracterização de materiais magnéticos. As medidas

realizadas pelo magnetômetro de amostra vibrante (VSM), consistem de um eletroímã da Lakeshore e um ciclo fechado de hélio, o CCS-750, da Janis. O CCS-750 trabalha com o VSM da série 7300 da Lakeshore, permitindo obter as curvas chamadas de ciclos de histerese. A partir destas curvas é possível obter informações acerca das propriedades magnéticas do material como o campo coercivo ( $H_c$ ), a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e a magnetização remanente ( $M_r$ ).

#### ***4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)***

As análises do tamanho, distribuição de tamanho, morfologia e homogeneidade das amostras foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando o microscópio eletrônico TECNAI F20 FEI operando a 200 kv.

As amostras foram primeiramente dispersas em álcool etílico por meio de sonificação por um período de 30 minutos. Após este procedimento, uma gota dessa dispersão foi depositada sobre uma tela suporte, lentamente seca e após isso levada para a obtenção das imagens.

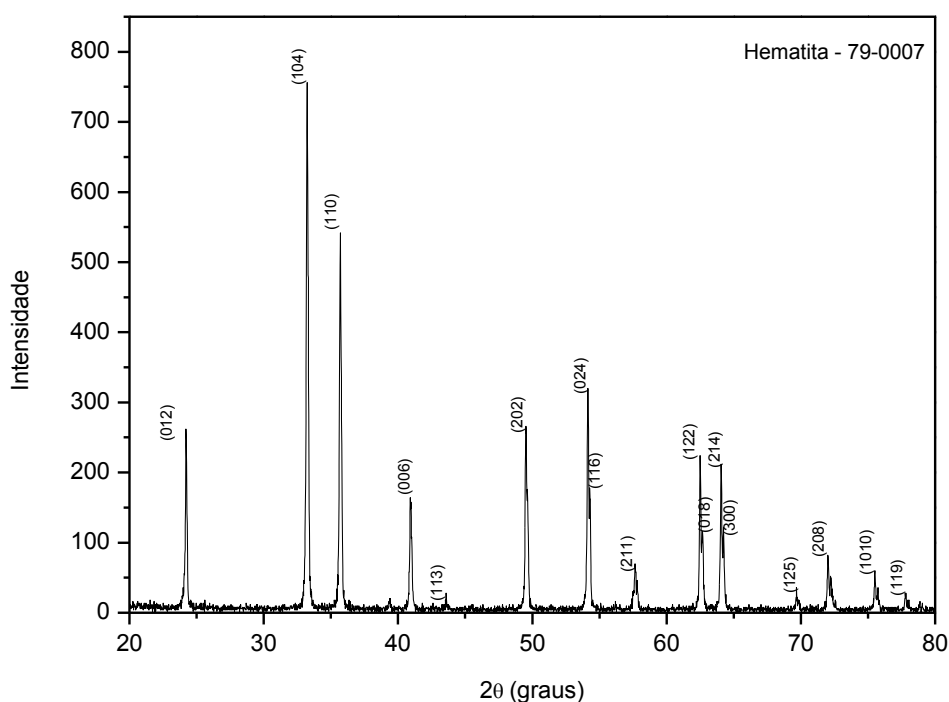
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte desse capítulo aborda as caracterizações dos produtos obtidos pelos quatro tipos de síntese utilizado, até a escolha da síntese mais adequada para a obtenção das nanopartículas de magnetita.

### 5.1. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.

#### 5.1.1. Método Pechini.

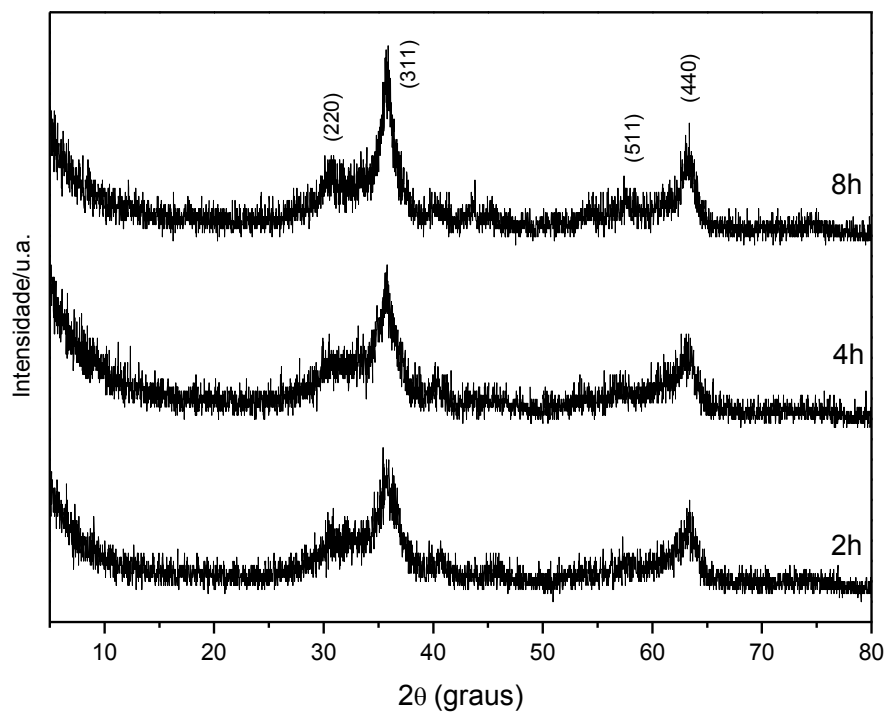
A caracterização das nanopartículas foi feita para verificar a formação da fase desejada, a magnetita. Com uma análise por difração de raios X, como observa-se na Figura 24, foi possível confirmar a formação de uma única fase de hematita, mostrando assim que a síntese pelo método de Pechini é insatisfatório para a obtenção de nanopartículas de magnetita usando como precursor só o Fe(III).



**Figura 24** - Análise de DRX das nanopartículas obtidas pelo método Pechini.

### 5.1.2. Método de co-precipitação.

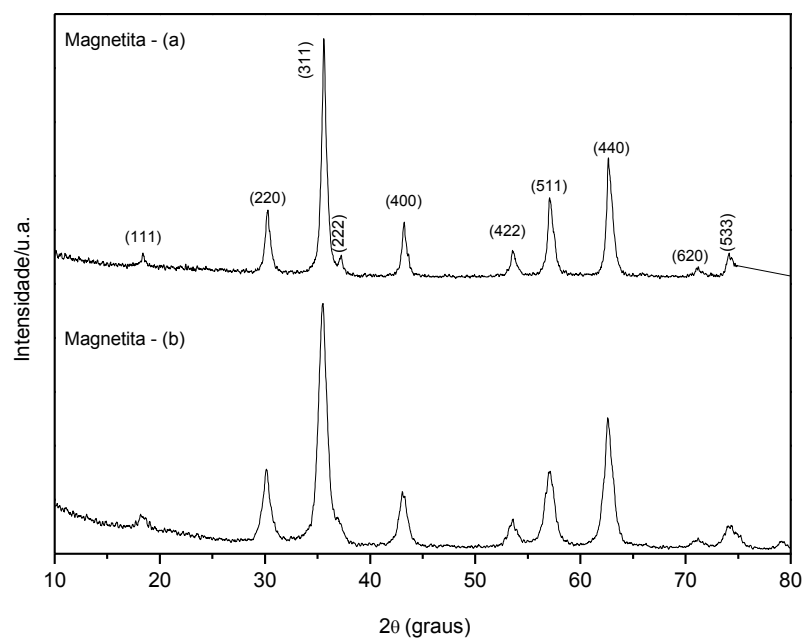
A caracterização nas nanopartículas foi feita para verificar a formação da fase desejada, a magnetita. Por intermédio da análise de difração de raios X, como observase na Figura 25, foi possível confirmar o início da formação da fase da magnetita, porém com baixa cristalinidade, mostrando assim que síntese pelo método de co-precipitação é insatisfatório para a obtenção de nanopartículas de magnetita usando como precursor só o Fe (III).



**Figura 25** - Análises de DRX das nanopartículas obtidas pelo método de co-precipitação.

### 5.1.3. Método por decomposição térmica pelo método de poliol sem tratamento térmico no polímero.

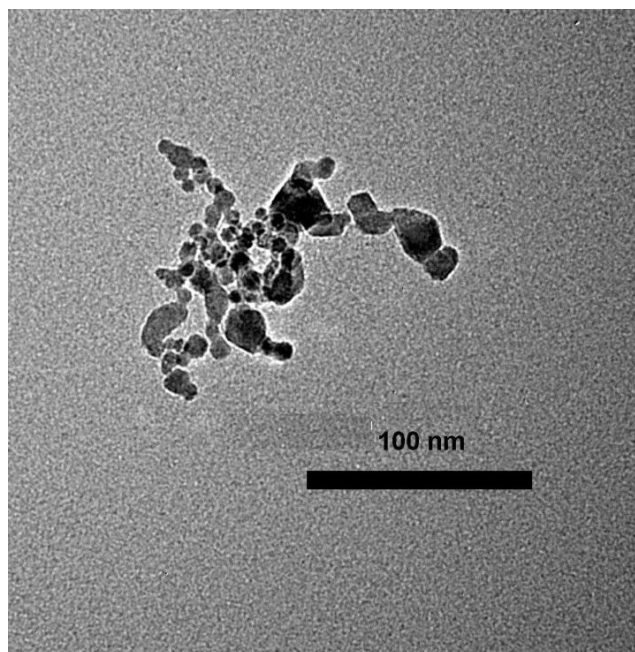
A caracterização das nanopartículas magnéticas foi feita inicialmente para acompanhar os dois métodos de síntese e assim fazer correções pertinentes nos processos. Com as análises de DRX, confirmou-se a formação da fase da magnetita em ambos os processos, como demonstrado nas Figuras 26.



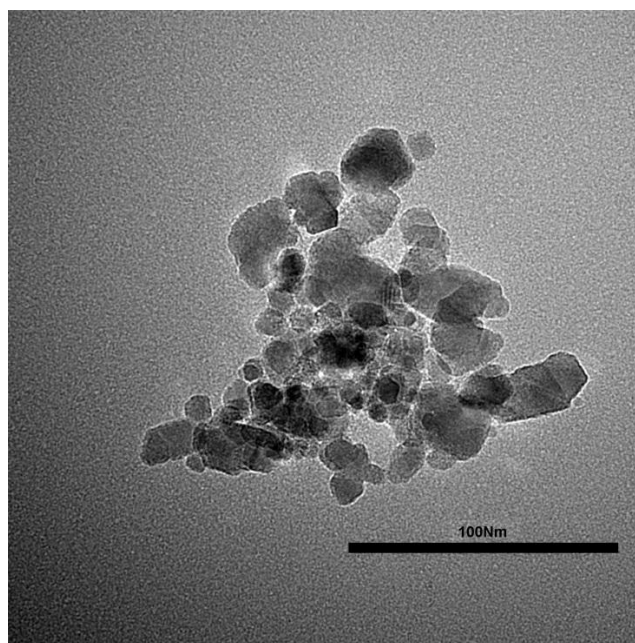
**Figura 26** - Análise de DRX das nanopartículas magnéticas: (a) obtidas pelo processo simples e (b) obtidas pelo processo hidrotérmico.

#### 5.1.3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Após a confirmação da fase formada, era importante observar como estava a morfologia das nanopartículas, por análise de microscopia eletrônica de transmissão. As Figuras 27 e 28 mostram as características morfológicas e a distribuição das nanopartículas.



**Figura 27** - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo simples.



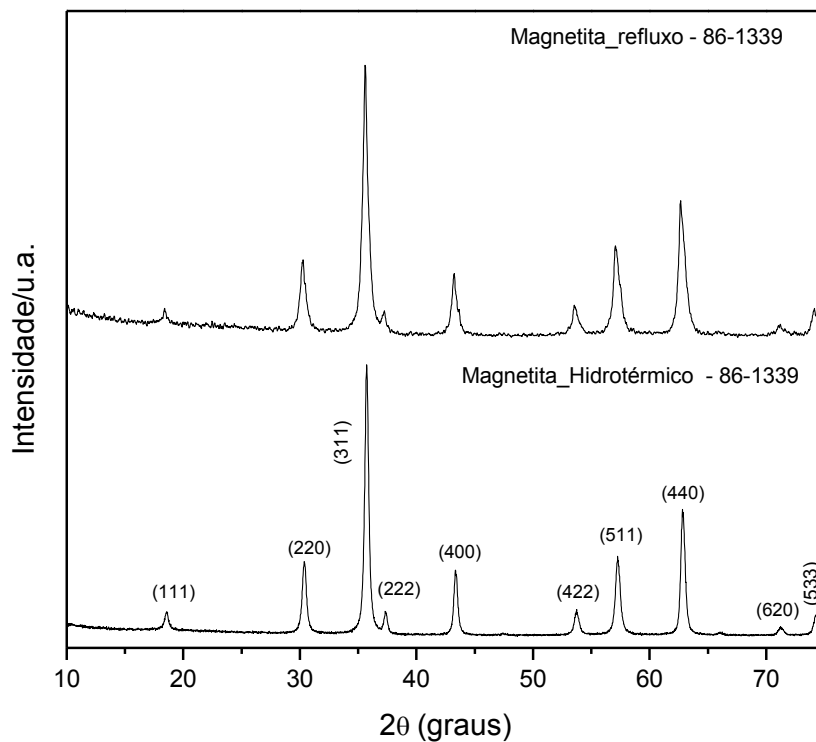
**Figura 28** - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas por hidrotérmico.

Em ambos os processos, pode-se constatar a formação de nanopartículas irregulares. Pela literatura (15,16), sabe-se que essas nanopartículas apresentam boas propriedades magnéticas quando apresentam uma morfologia arredondada e com boa

dispersão das partículas, apresentando assim maior eficiência das suas propriedades magnéticas, aumentando sua aplicabilidade (58,92).

#### 5.1.4. Método de poliol com tratamento térmico no polímero poliol.

Os resultados da difração de raios-X das duas amostras apresentaram difratogramas muito semelhantes, como estão identificados na Figura 29.

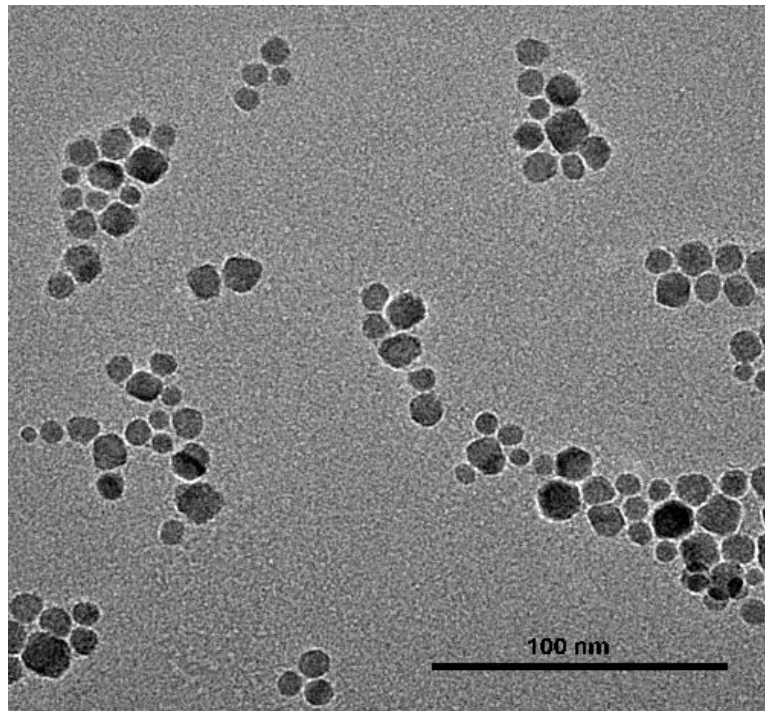


**Figura 29** - Gráficos da difração de raios-X, para as amostras: Magnetita por refluxo e Magnetita por hidrotérmico.

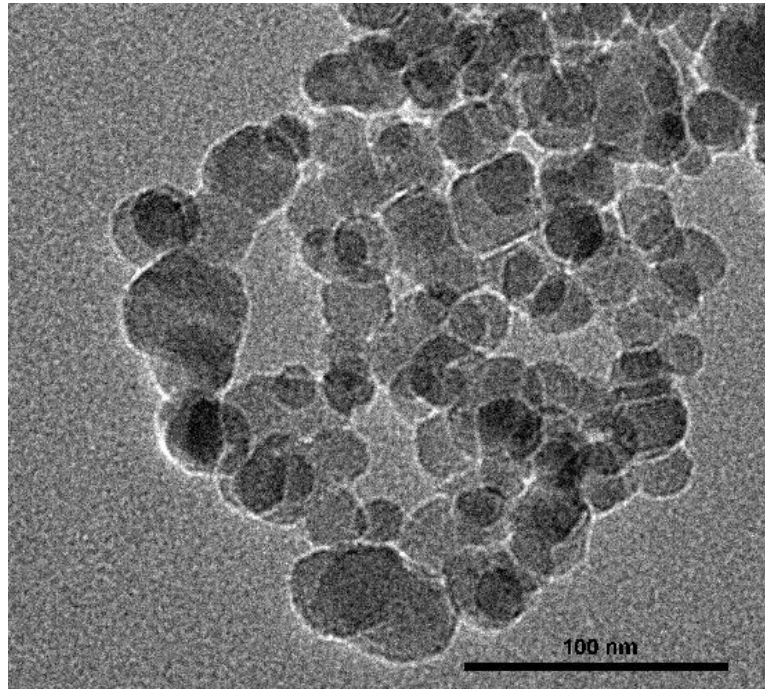
Os difratogramas de raios-X apresentam picos referentes somente à fase cristalina espinélio, como identificado pela ficha cristalográfica (JCPDS: 86-1339). Apenas com os difratogramas das magnetitas não é possível afirmar que não há presença da fase da maguemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que possuem as estruturas cristalinas muito semelhantes.

#### 5.1.4.1. *Microscopia Eletrônica de Transmissão.*

Com a confirmação da fase formada, observou-se como estava a morfologia das nanopartículas, através da análise de microscopia eletrônica de transmissão fez-se uma breve varredura nas nanopartículas. As Figuras 30 e 31 mostram as características morfológicas e a distribuição das nanopartículas.



**Figura 30** - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo simples.



**Figura 31** - Imagens de TEM das nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo hidrotérmico.

Em ambos os processos, pode-se constatar a formação de nanopartículas com morfologias esféricas regulares.

Com os resultados das caracterizações dos pós, obtidos pelos vários métodos de sínteses aqui apresentados, escolheu-se para continuação do trabalho, a síntese por decomposição térmica pelo método de polioliol com tratamento térmico no poliômero polioliol.

Com isso a segunda parte desse capítulo aborda as caracterizações das magnetitas obtidas pelo método acima mencionado.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA PELO MÉTODO DE POLIOL COM TRATAMENTO TÉRMICO NO POLÍMERO POLIOL.

Nesta seção, serão apresentadas caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas das nanopartículas para as amostras de magnetita obtidas pelas duas derivações da síntese por decomposição térmica pelo método polioliol com tratamento térmico do polímero polioliol.

Para uma melhor identificação adotou-se a seguinte nomenclatura para as amostras:

<b>Processo refluxo</b>	<b>Mag_S</b>
<b>Processo hidrotérmico</b>	<b>Mag_H</b>

De acordo com o DRX das amostras Mag\_S e Mag\_H obtidas pela decomposição térmica pelo método de polioliol, Figura 29, as posições dos picos de difração obtidos para as amostras Mag\_S e Mag\_H e os valores do parâmetro de rede, como demonstrado na Tabela 9, demonstram que os valores da amostra Mag\_S estão em melhor concordância com os padrões da estrutura da magnetita.

**Tabela 9** - Valores do tamanho de cristalito, das distâncias interplanares do principal pico da magnetita e dos parâmetros de rede (**ao**).

<b>Amostras</b>	<b>d (311) (Å)</b>	<b>ao (Å)</b>	<b>φ (nm)</b>
86-1339	2,5289	8,393	-
Mag_S	2,5232	8,391	5,44
Mag_H	2,5163	8,400	10,94

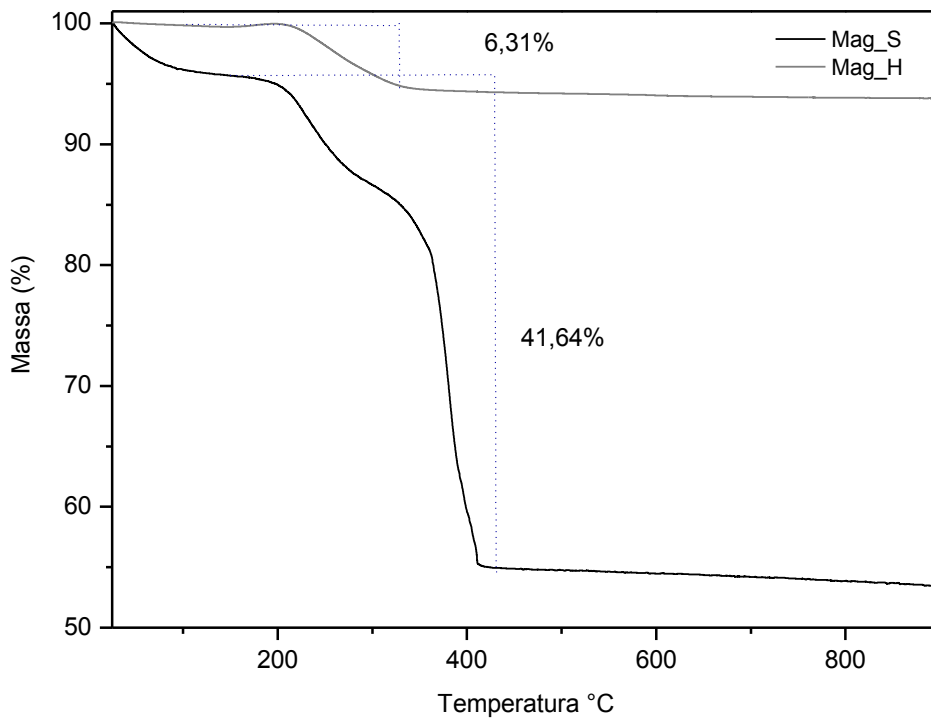
A amostra de Mag\_S apresentou menor tamanho de cristalito, segundo os cálculos apresentado pela equação de Scherrer, ver na Tabela 9, obtidos a partir da medida da largura a meia altura do pico que corresponde à linha de reflexão (311) dos difratogramas da magnetita, usando a fórmula de Scherrer, com o valor do parâmetro de B corrigido.

Isso pode estar associado com a formação de uma camada de polímero que envolve as nanopartículas, enquanto que na amostra Mag\_H essa camada polimérica não foi formada, devido à pressão que é gerada pelo método hidrotérmico, e que pode ter quebrado as ligações poliméricas impedindo com isso a formação da camada polimérica.

### *5.2.1. Análises térmicas (TG/DSC).*

#### *5.2.1.1. TG.*

Na Figura 32 observar-se as curvas das TG obtidas em atmosfera de ar sintético para as amostras de magnetita: Mag\_S e Mag\_H. Observa-se uma primeira perda de massa para a amostra de Mag\_S entre a faixa de temperatura de 25°C a 200°C que está associada à evaporação da acetona e do N-Hexano e também à eliminação das hidroxilas, e uma segunda perda de massa de 200°C até 430 °C referente a uma possível degradação do polímero formado em volta da superfície da magnetita (82). Para a amostra Mag\_H a perda de massa ocorre em uma única etapa, na faixa de temperatura de 25°C até 310 °C, estando associada à evaporação da acetona e do N-Hexano e também à eliminação das hidroxilas adicionadas na superfície da magnetita.

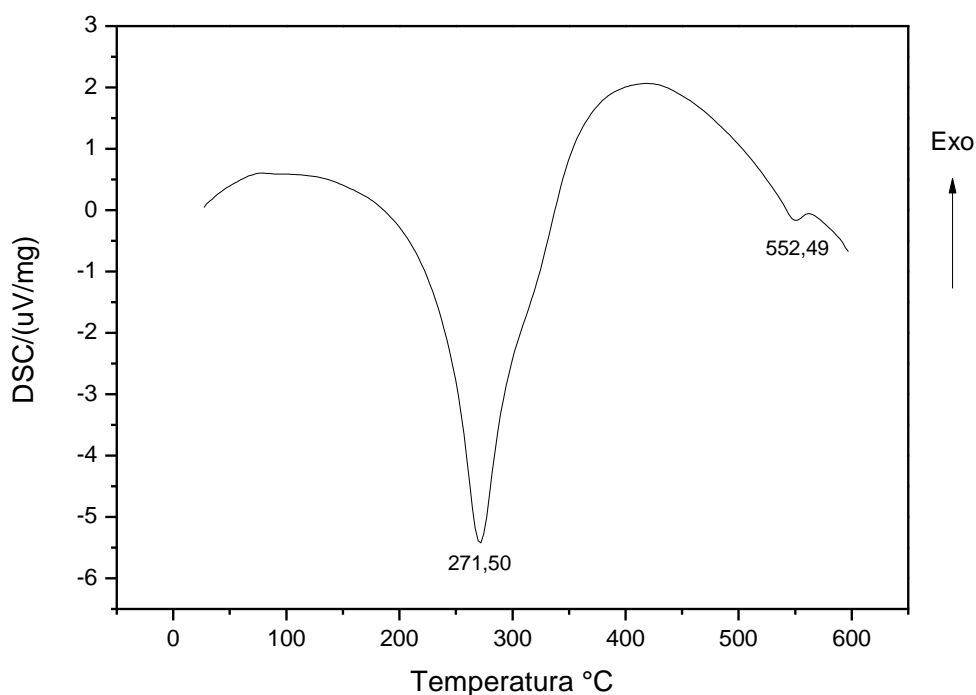


**Figura 32** - Curvas TG obtidas para a magnetita pura.

#### 5.2.1.2. DSC.

As amostras puras de magnetita, Mag\_S e Mag\_H, indicaram um pico endotérmico característico muito forte a 271,5 °C, como demonstrado no gráfico de DSC da amostra Mag\_S, na Figura 33, indicando a alteração na estrutura cristalina da amostra, onde na magnetita pura ocorre a mudança de fase para a maguemita. E como visto no gráfico aparece outro pico endotérmico a 552,5 °C, que é a transformação da maguemita na hematita. Essas transformações de fases da magnetita vão de acordo com o diagrama de fase Fe-O.

Como as amostras apresentaram a mesma temperatura e gráficos idênticos, optou-se por plotar apenas um.



**Figura 33** - Gráfico DSC, para a amostra de magnetita Mag\_S.

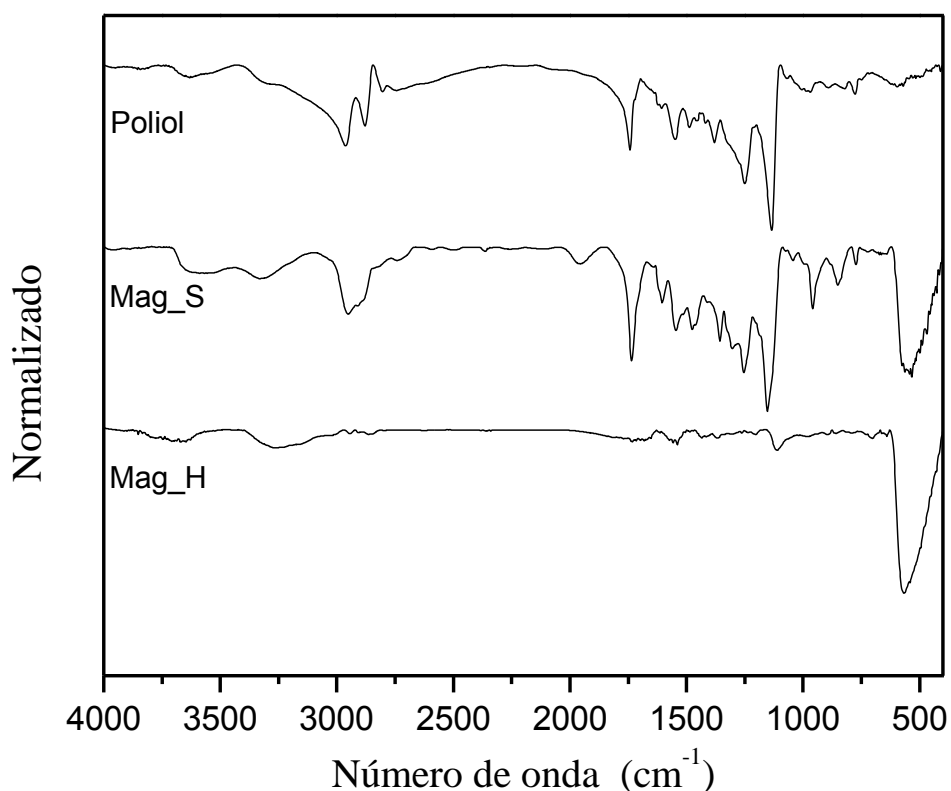
### 5.2.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

A espectroscopia no infravermelho foi usada para caracterizar as nanopartículas de magnetita, bem como investigar a interação entre a magnetita e o polímero poli(terathane) com demonstrado na Figura 34.

Os espectros de infravermelho da mostra Mag\_S e Mag\_H apresentaram uma banda de absorção em  $580\text{ cm}^{-1}$ , vibração característica do modo de estiramento Fe-O da magnetita em boa concordância com dados obtidos pela literatura (82). É possível evidenciar o composto orgânico na superfície da magnetita, por meio das bandas de absorção em  $2941\text{ cm}^{-1}$  e  $2862\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico de  $\nu(\text{CH}_2)$ , respectivamente. Outra informação importante é revelada pela presença do estiramento assimétrico de carboxilato em  $1579\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento simétrico em  $1430\text{ cm}^{-1}$  (93). Isto indica que o álcool foi reduzido para carboxilato e que

este grupo funcional está coordenado fortemente com íons ferro da superfície da magnetita. Em  $1109\text{ cm}^{-1}$  está presente o estiramento de ligação  $\nu(\text{C-O})$  (94).

Comparando os espectros das amostras de magnetitas, verifica-se que a amostra Mag\_S apresenta uma maior quantidade de bandas relativas às ligações com o polímero polioliol e de maior intensidade do que na amostra Mag\_H. Em concordância com esta observação, o sinal fraco a  $1.100\text{ cm}^{-1}$  correspondente a C-O-C (94), associado ao alongamento do polioliol, indicativo da presença do polímero ligado à superfície da partícula na amostra Mag\_H, confirmando a ocorrência de um processo de polimerização moderado entre o polímero e as nanopartículas da amostra Mag\_S, formado assim uma camada polimérica na superfície das nanopartículas dessa amostra.



**Figura 34** - Espectroscopia de infravermelho das amostras de magnetita e do polioliol.

### 5.2.3. Estabilidade das nanopartículas magnéticas em diferentes solventes.

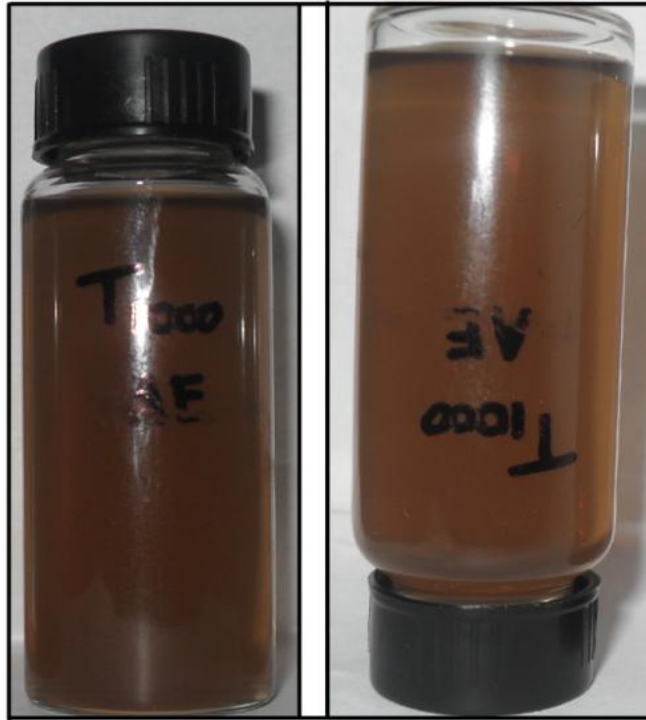
As nanopartículas magnéticas sintetizadas em Terathane mostraram um comportamento de solubilidade interessante. Como demonstrado na Figura 35, estas nanopartículas foram solúveis em diferentes solventes (álcool etílico (AE), Tetrahydrofurano (THF) e clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ )) e ficaram em observação por um período de 45 dias, sem apresentarem aglomeração dessas nanopartículas, levando a uma precipitação das mesmas. A capacidade das nanopartículas em se tornarem solúveis em solventes de polaridades diferentes pode indicar que a camada de polímero formada envolta das nanopartículas foi capaz de transferir a sua solubilidade para o nanocrystal.



**Figura 35** - Imagem da solubilidade das nanopartículas em diferentes solvente.

#### 5.2.4. Espalhamento dinâmico de luz (DLS).

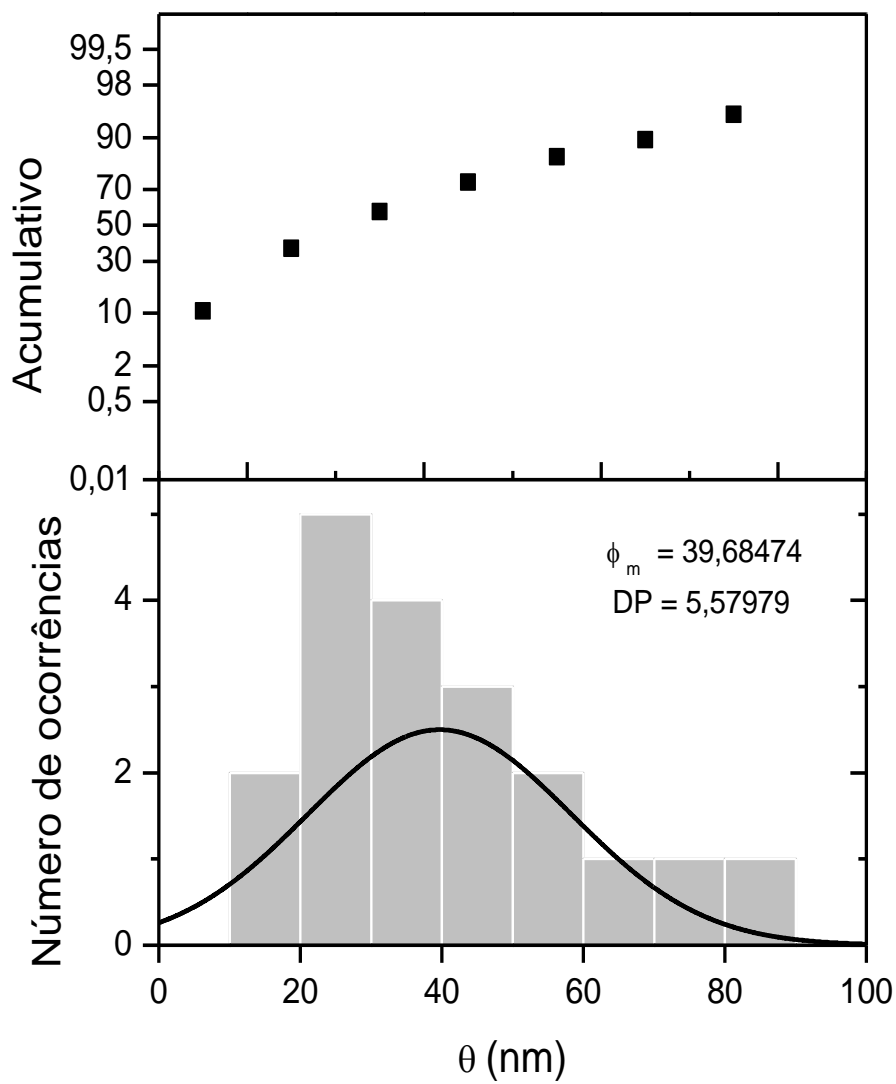
Por intermédio da técnica de DLS, é possível obter informações a respeito do tamanho médio das partículas em dispersão. Assim as nanopartículas de magnetita foram dispersas em álcool etílico (AE), como demonstrado na Figura 36.



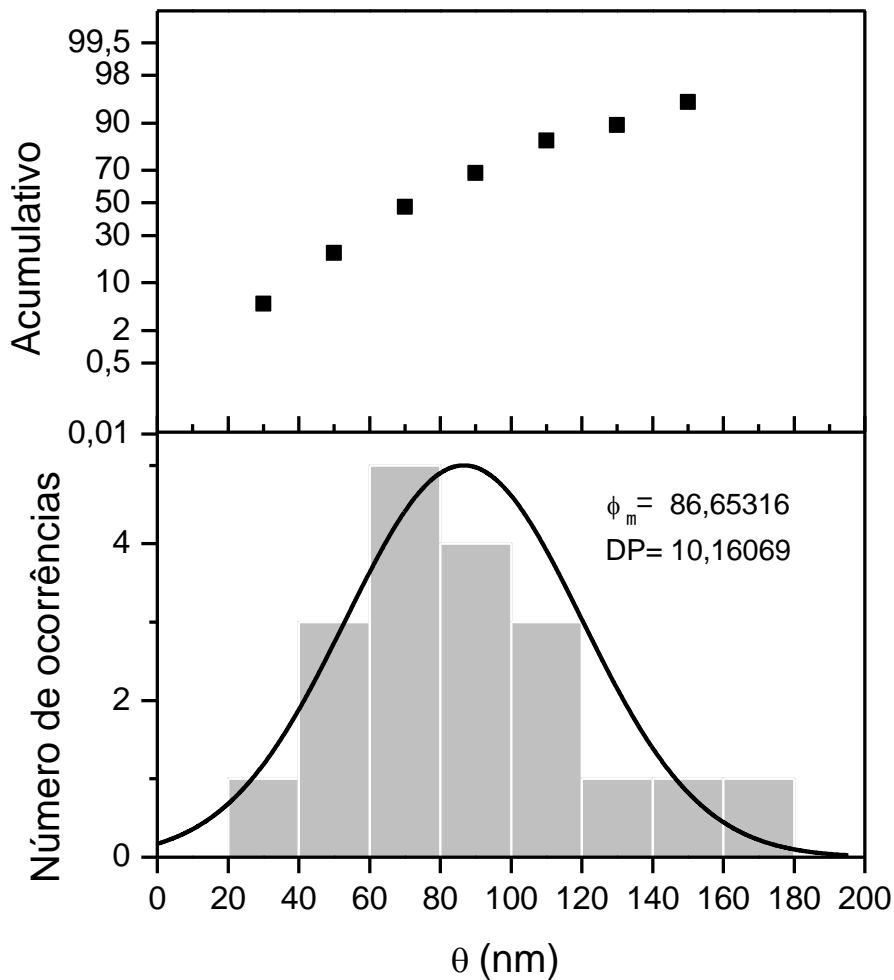
**Figura 36** - Nanopartículas dispersas em álcool etílico.

Os resultados do DLS, demonstrado nas figuras 37 e 38, mostram valores médio do diâmetro das nanopartículas muito elevados e totalmente incoerentes com os valores encontrados pela difração de cristalito.

Os histogramas obtidos por DLS a partir da análise das amostras Mag\_S e Mag\_H, estão representadas nas Figuras 37 e 38.



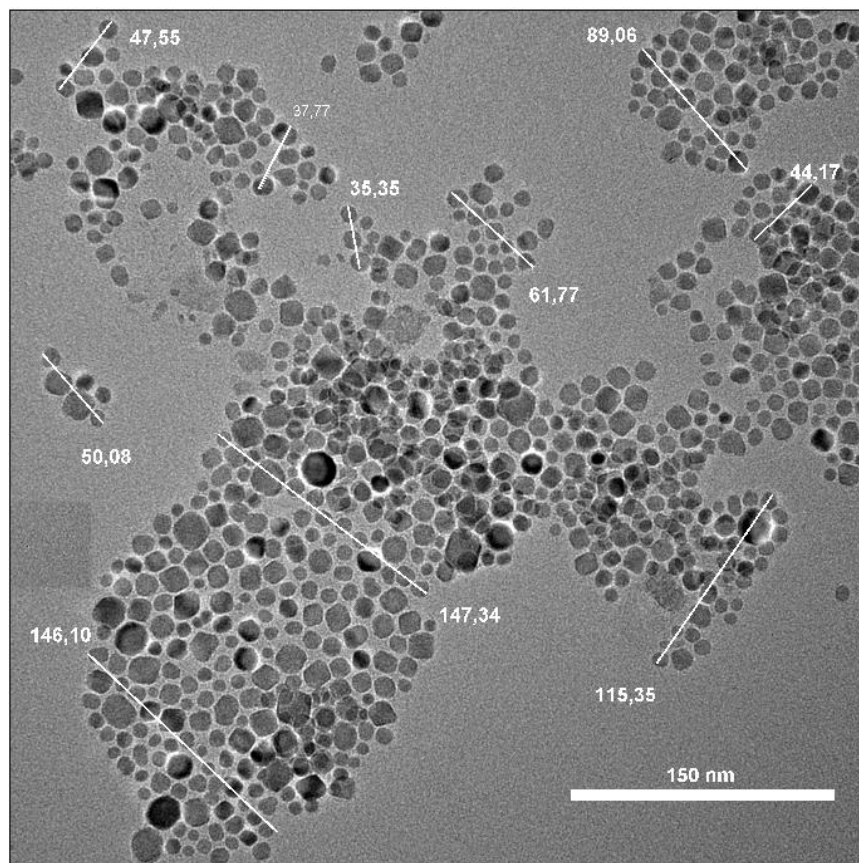
**Figura 37** - Resultado DLS das Mag\_S.



**Figura 38** - Resultado DLS das Mag\_H.

Analisando os resultados do DLS com algumas imagens da microscopia eletrônica de transmissão, chega-se à conclusão que o DLS fez a leitura dos clusters das nanopartículas, como demonstrado na Figura 39. Isso pode estar relacionado com a camada de polímero que envolve as nanopartículas, fazendo com que elas apresentem certa organização, com pouca área de aglomeração, apresentando distribuição uniforme, com as nanopartículas muito próximas umas das outras, porém sem apresentar contato entre essas nanopartículas.

Outra explicação para os resultados do DLS está relacionada à magnetização das partículas, que mesmo na ausência de qualquer campo magnético externo, as interações magnéticas dipolo-dipolo entre as nanopartículas podem causar a aproximação das nanopartículas ocasionando a formação de vários clusters, fazendo com que o DLS faça a leitura desses clusters e não das nanopartículas (95).



**Figura 39** - Imagem de TEM com as medidas manuais dos clusters das nanopartículas.

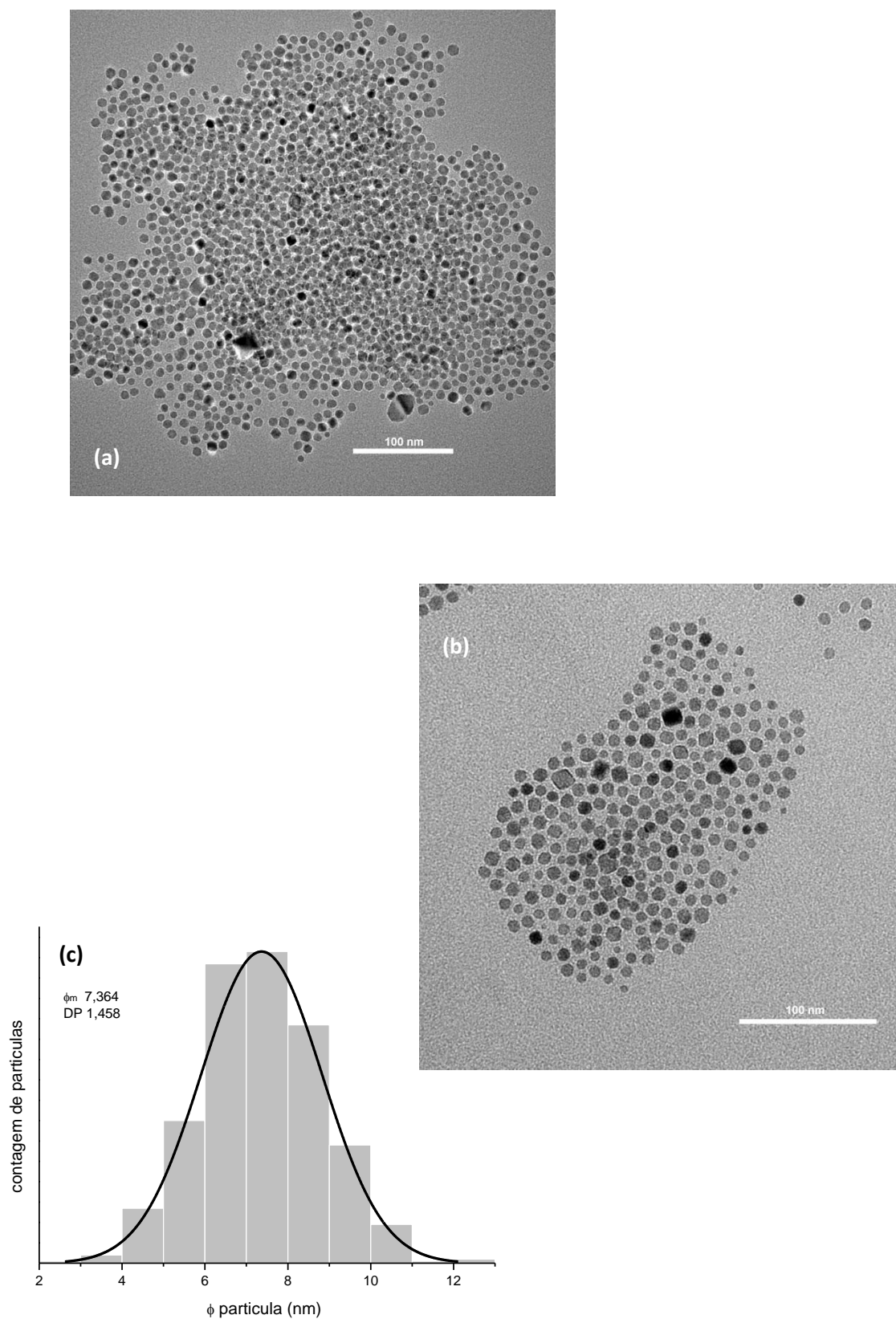
### 5.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises da polidispersividade do tamanho das nanopartículas e sua distribuição, ajustados a uma distribuição log-normal indicam um diâmetro médio e o

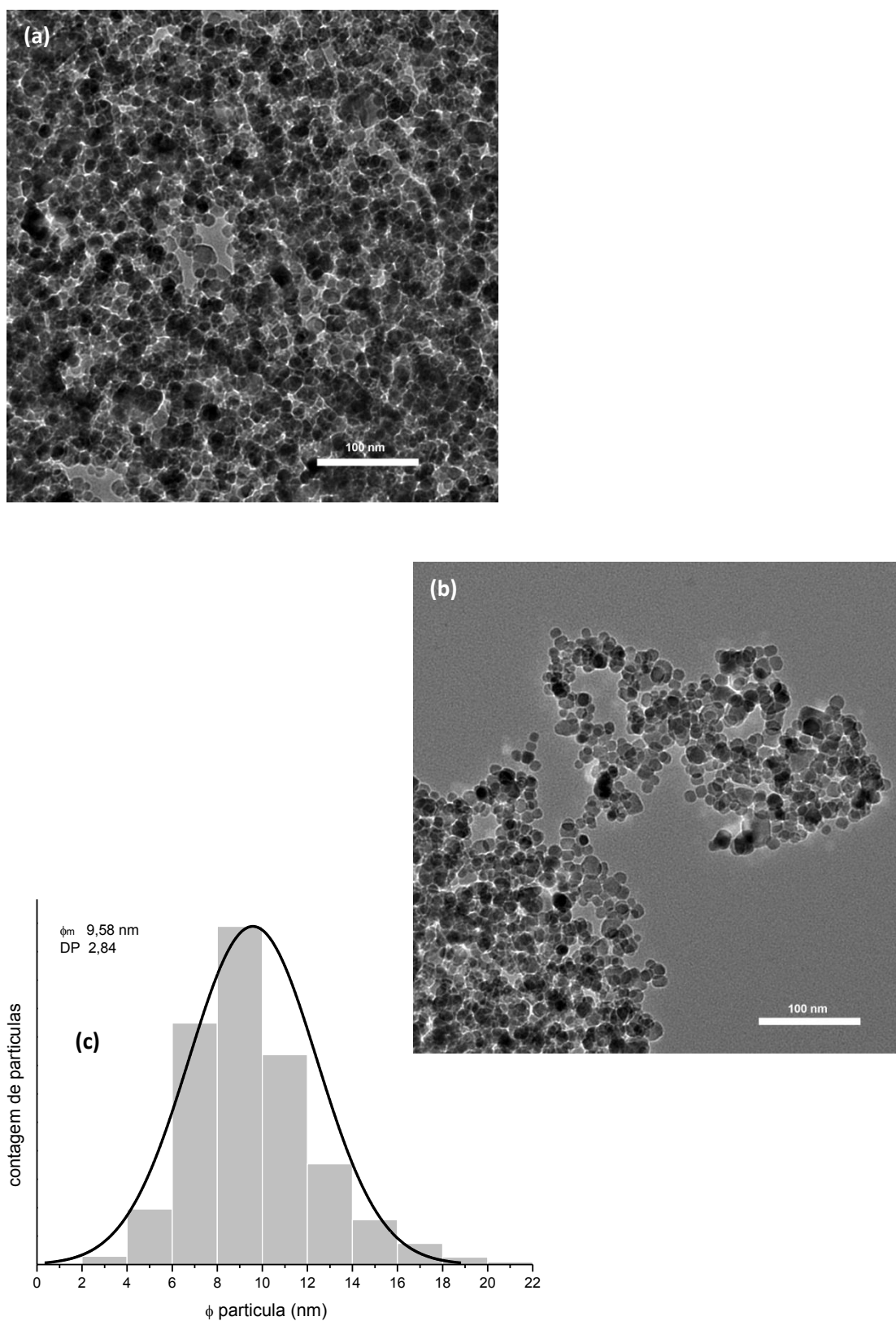
desvio padrão. Estas análises foram baseadas nos histogramas de distribuição de tamanho correspondentes, onde foram usadas mais de 500 partículas.

As imagens de MET das amostras Mag\_S e Mag\_H, bem como os histogramas de distribuição de tamanho, obtidos através da contagem individual, estão presentes nas Figuras 40 e 41, respectivamente. As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas entre as várias obtidas para cada amostra, sendo que estas foram escolhidas justamente por serem as mais representativas do conjunto de imagens coletadas de todas as amostras. De maneira comparativa, pode-se notar que as imagens das amostras revelam que o tamanho das partículas aumenta de um processo para o outro, confirmando com isso os resultados obtidos pelos dados qualitativos dos difratogramas de raios X.

A amostra Mag\_S apresenta diâmetro médio muito pequeno de cerca de 7,36 nm e partículas mais arredondadas e mais uniformes com relação à forma e distribuição de tamanho, como pode-se observar nas imagens das Figuras 40 e 41. Na amostra Mag\_H, as partículas estão maiores, com um diâmetro de 9,58 nm, o que pode ser uma consequência da pressão, que é maior no método hidrotérmico, apesar de um tempo de reação muito menor. Além disso, apresentam distribuição de tamanho mais larga, e formas menos homogêneas (99).

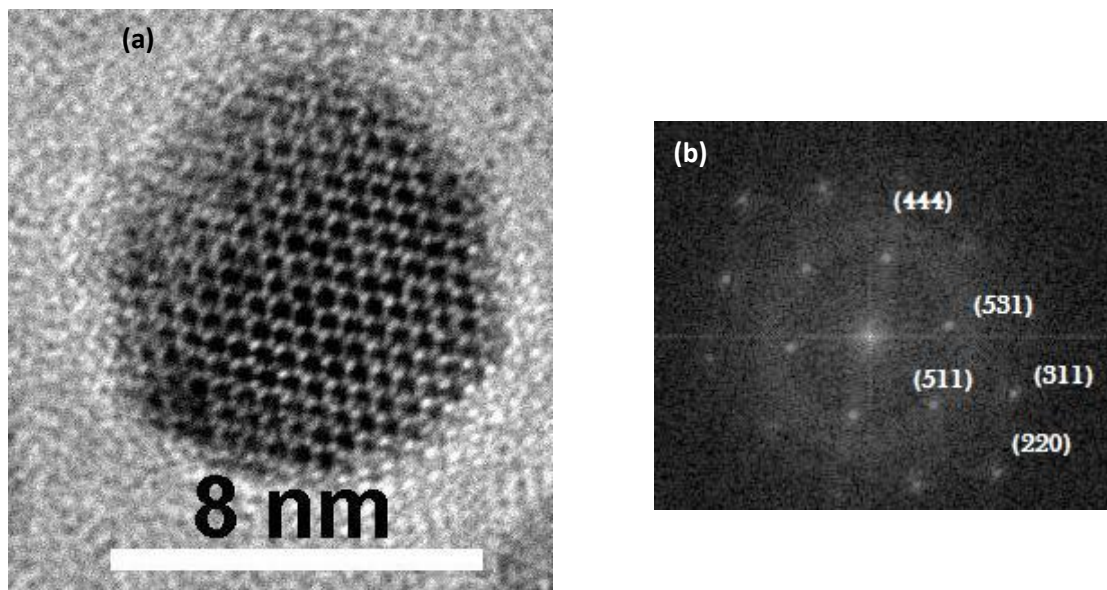


**Figura 40** - Imagens de TEM da amostra da Magnetita por refluxo (a) e (b), juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas (c).

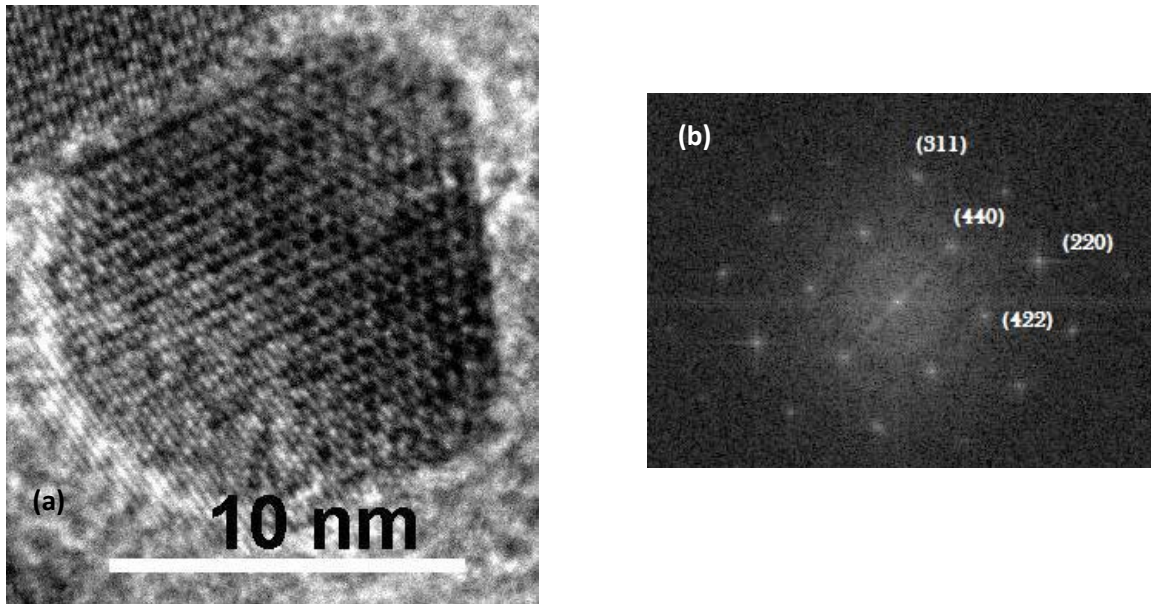


**Figura 41** - Imagens de TEM da amostra da Magnetita pelo método hidrotérmico (a) e (b), juntamente com o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas (c).

As Figuras 42e 43 mostram imagens de nanopartículas individuais selecionadas das amostras Mag\_S e Mag\_H respectivamente. Essas imagens evidenciam a alta cristalinidade das NPs, na qual pode-se identificar os planos atômicos da magnetita. Nas Figuras 42 (b) e 43 (b), estão destacados alguns dos planos atômicos da magnetita dentre eles o pico (311) que é o pico de maior intensidade.



**Figura 42** - Imagem de alta resolução da microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) da NP individual da amostra Mag\_S (a) e a imagem da Transformada de Fourier da nanopartícula (b).



**Figura 43** - Imagem de alta resolução da microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) da NP individual da amostra Mag\_H (a) e a imagem da Transformada de Fourier da nanopartícula (b).

Uma informação relevante para sistemas nanoparticulados é justamente a estimativa do número de átomos presentes em cada partícula, bem como a porcentagem desses átomos na superfície. Pode-se estimar o número total de átomos por nanopartículas levando-se em conta os parâmetros da rede cristalina. Sabe-se pelos difratogramas de raios X das amostras que o empacotamento de átomos nas NPs é cúbico de face centrada, sendo a célula unitária ( $a_0$ ), igual a 0,8393 nm. Considerando que todas as partículas têm formato esférico e o mesmo diâmetro ( $d$ ), o número de átomos envolvidos em cada nanopartícula,  $\langle N \rangle$ , bem como o número de átomos na superfície  $\langle N_{\text{sup}} \rangle$ , pode ser estimado a partir das seguintes equações (100).

$$\langle N \rangle = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{\frac{a_0^3}{4}}$$

Eq.(13)

$$\langle N_{sup} \rangle = \frac{\frac{4}{3} \pi \left\{ \left( \frac{d}{2} \right)^3 - [(d - \sqrt{2} a_0)^3 / 2] \right\}}{a_0^3 / 4} \quad \text{Eq.(14)}$$

Na Tabela 10 encontram-se sumarizados os valores estimados para o número total de átomos, bem como a porcentagem de átomos na superfície das nanopartículas, para as amostras Mag\_S e Mag\_H. Estes dados estão muito próximos aos valores encontrados frequentemente na literatura (101).

**Tabela 10** - Número de átomos por partículas (N) e número de átomos de superfície (N<sub>sup</sub>) calculados a partir do diâmetro médio de cada amostra.

Amostras	d <sub>med</sub> (nm)	<N>	<N <sub>sup</sub> >	% Átomo na superfície
Mag_S	5,442135	589	453	77%
Mag_H	10,93555	4.672	1.325	28%

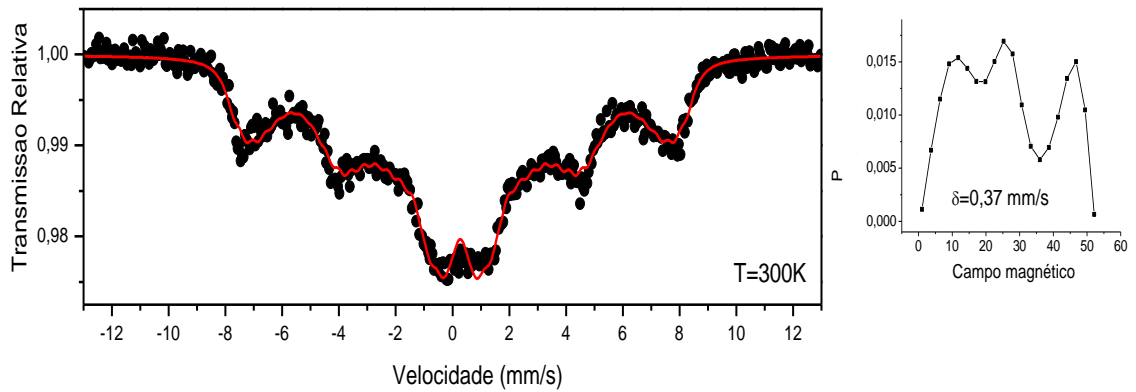
Essa metodologia, embora simplificada, é ideal para estimar rapidamente tamanho e porcentagem de átomos superficiais de nanopartículas metálicas. Como é de se esperar, quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior será a porcentagem de átomos na superfície, em função do aumento da área superficial.

### 5.2.6. Espectroscopia Mössbauer

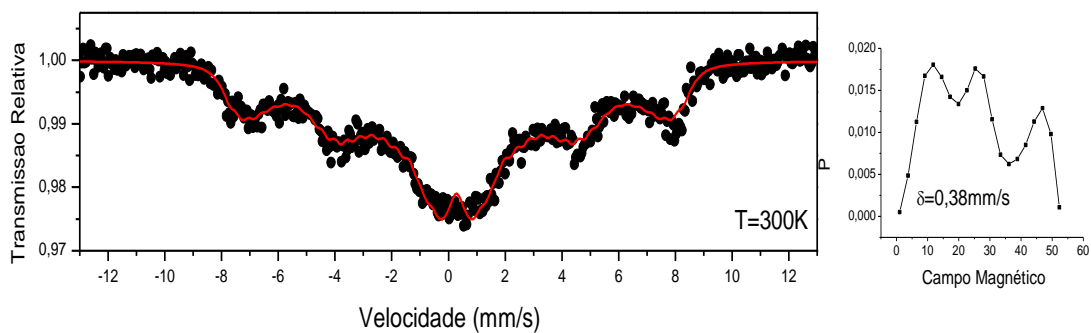
Os espectros de Mossbauer em temperatura ambiente das nanopartículas esféricas magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) são mostrados nas Figuras 44 e 45. Os espectros de Mössbauer são caracterizados pela presença de linhas na região central dos doubletos, típicas do fenômeno de relaxação superparamagnética.

Esse comportamento superparamagnético é uma característica das nanopartículas magnéticas muito pequenas (geralmente < 10 nm). Assim, o

comportamento superparamagnético das nanopartículas esféricas de magnetita nos espectros de Mössbauer à temperatura ambiente confirmam que essas partículas esféricas são conjuntos primários de pequenas nanopartículas da magnetita.



**Figura 44** - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra Mag\_S.

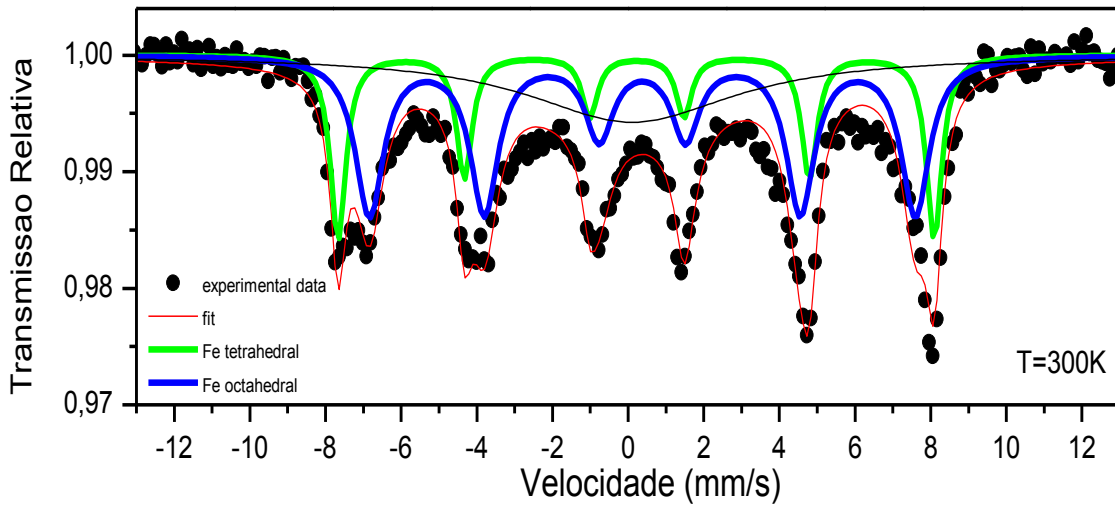


**Figura 45** - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra Mag\_H.

Para confirmar a formação da fase da magnetita pelo método de síntese proposto e pelos parâmetros adotados, com o tamanho de partícula que se obteve nas sínteses não foi possível, então utilizou-se as nanopartículas com diâmetro médio de 13 nm, confirmado pela equação de Scherrer.

As nanopartículas foram submetidas à análise Mössbauer em que o espectro está mostrado na Figura 46. Utilizando-se do método de análise, cada sextuplet

correspondente ao sistema foi ajustado com sub-espectros dos quais foram constituídas curvas de distribuição dos campos hiperfinos.



**Figura 46** - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da nova amostra.

A Tabela 11 mostra os principais parâmetros extraídos destas distribuições. A razão entre área relativa ao sítio tetraédrico ( $R_A$ ) e sítio octaédrico ( $R_B$ ) foi determinada considerando-se que as linhas eram lorentzianas (96).

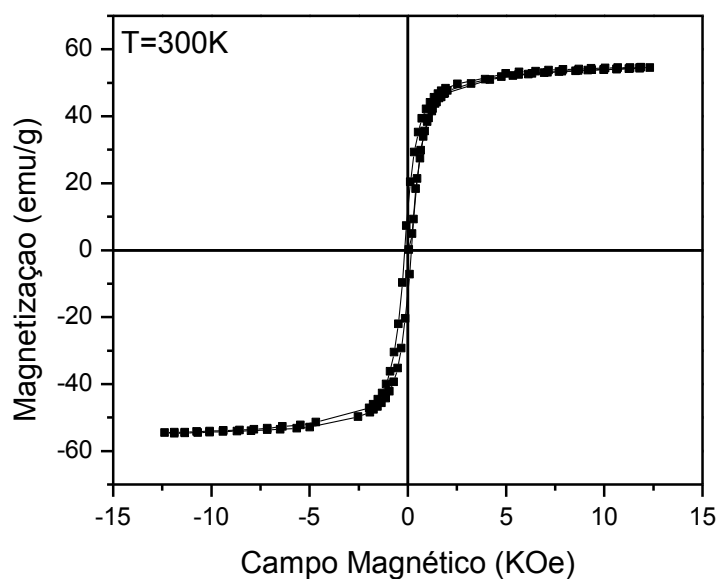
Os resultados foram  $R_B/R_A = 1,96$ , ou seja, aproximadamente 2, o que confirma a formação da fase da Magnetita e não da Maguemita (97).

**Tabela 11** - Parâmetros hiperfinos para a amostra de magnetita a temperatura ambiente.

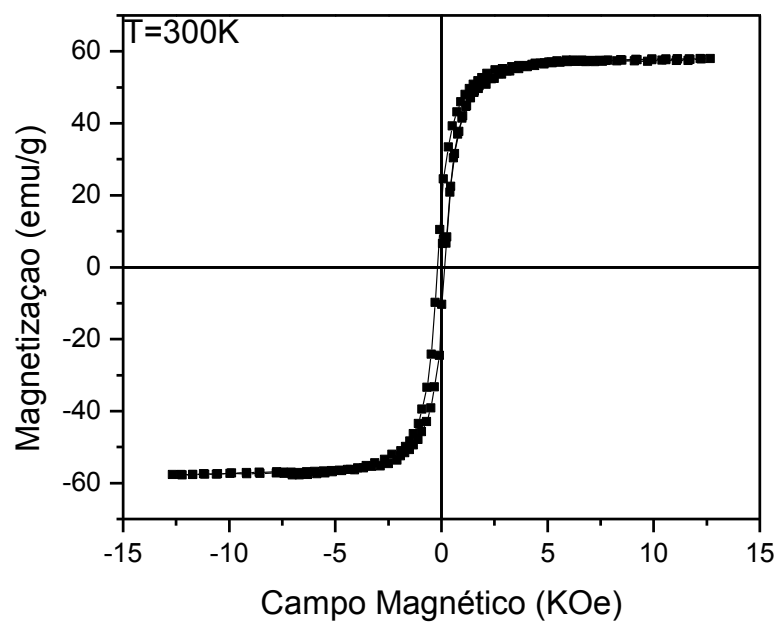
Amostras	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (Tesla)	A (%)	Conf.	Temp. (K)
Nova	0,32	-	49	24	Tetraedral	300
Amostra	0,49	-	45	47	Octaedral	

### 5.2.7. Magnetometria de amostra vibrante (“VSM”)

As Figuras 47 e 48 mostram as curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente, das amostras Mag\_S e Mag\_H. Pode-se dizer que, nessa temperatura, coexistem partículas em regimes ferromagnético, ou seja, com magnetização remanescente e sua coercividade relativamente baixa (98). A curva de histerese da amostra Mag\_S, Figura 47, indica que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) da fase sólida do pó da magnetita é de 54,91 emu.g<sup>-1</sup> e valor baixo de campo coercitivo ( $H_c$ ) é de 0,188 kOe, característico de material magnético mole. A curva de histerese da amostra Mag\_H, Figura 48, mostra um pequeno aumento do valor de  $M_s$  para 57,88 emu.g<sup>-1</sup>, e o  $H_c$  0,151 kOe. Estes valores também estão associados a uma característica de material magnético mole. A pequena diferença do valor de magnetização de saturação entre as amostras pode ser atribuída ao efeito do tamanho de partícula, apesar de apresentarem tamanhos muitos pequenos, essa diferença se reflete nas curvas de magnetização (98).



**Figura 47** - Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente, das amostras Mag\_S.



**Figura 48** - Curvas de magnetização versus campo magnético em temperatura ambiente, das amostras Mag\_H.

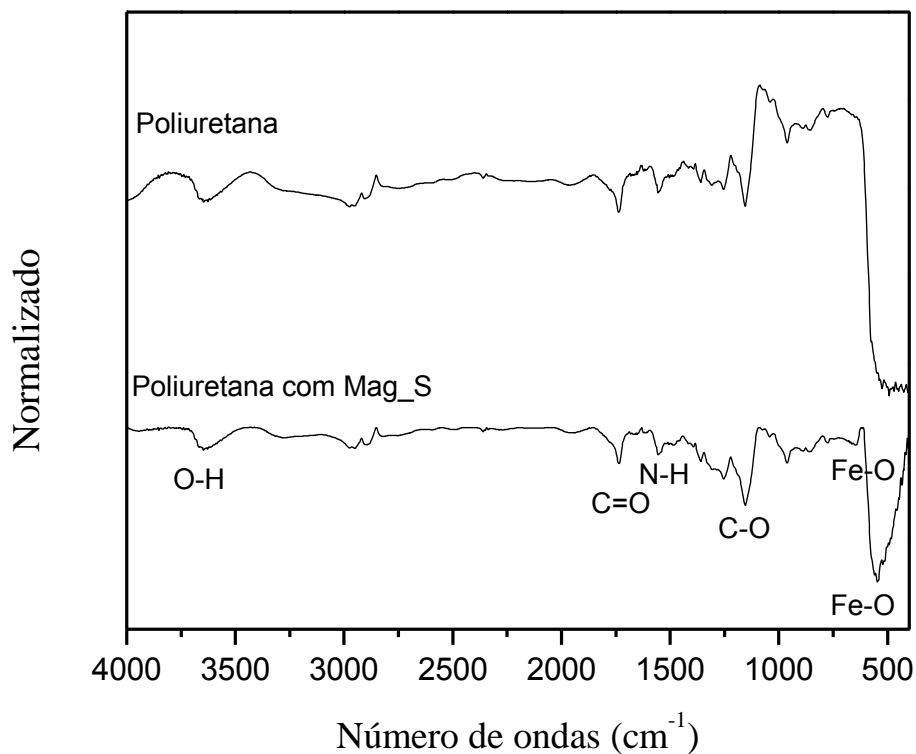
### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO POLIURETANO.

A terceira parte desse capítulo trata da caracterização do polímero poliuretano obtido com nanopartículas magnetita. Estes apresentam características típicas de poliuretanas termoplásticas lineares, tais como solubilidade em THF, transparência e deformação elástica quando submetidas à tração. Como pode ser observada na Figura 49, a amostra apresentou uma cor marrom (mesma cor da dispersão das nanopartículas magnéticas) e também transparente. Apesar do uso destas nanopartículas magnéticas como pigmentos estarem fora do estudo deste trabalho, é importante ressaltar aqui que uma pequena quantidade (5 mg) de nanopartículas de magnetita, resultou em um polímero de cor marrom e transparente. As propriedades mecânicas do polímero obtido também não são objeto de estudo deste trabalho, apesar de ser possível observar uma deformação elástica quando o material é submetido a forças trativas.



**Figura 49** - Fotos do polímero obtido destacando sua coloração e sua transparência (a) na imagem (b) destacando sua deformação elástica quando submetido a esforços trativos.

No FT-IR, Figura 50, foi possível identificar as absorções específicas das ligações N-H ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ); C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ); O-H ( $3630\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ), do grupo uretana formado durante a polimerização, comum para os dois espectros, o da poliuretana pura e o da poliuretana obtida com nanopartículas funcionalizadas de magnetita. Não foi observada a banda de absorção característica do grupo NCO ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), indicando assim o consumo completo destes grupos durante a polimerização.



**Figura 50** - Gráfico dos Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da poliuretana pura e poliuretana obtida com nanopartículas funcionalizadas de magnetita.

## 6. CONCLUSÃO

As nanopartículas magnéticas de magnetita foram obtidas através de síntese de decomposição térmica do Fe acetilacetonato em meio poliol, em temperaturas relativamente baixas.

Confirmou-se a formação das ferritas de ferro, com diâmetros de partículas  $5 < np < 11$  nanômetros. Os diâmetros médios encontrados pela difração de raio-X mostraram que a síntese por decomposição térmica em meio poliol, pelo método simples com refluxo, apresentou menor tamanho de partícula e um melhor controle no tamanho na geometria e menor teor de aglomerados das nanopartículas.

As medidas de diâmetro por espalhamento de luz dinâmica, não se mostraram satisfatórios no caso de medidas de nanopartículas magnéticas, uma vez que essa medida é fortemente influenciada pelas forças das ligações dipolo-dipolo magnética, interações essas que induzem a interpretação dos clusters como sendo um aglomerado.

Os parâmetros de deslocamento isométrico e do campo magnético hiperfinos, foram confirmados pela razão entre as áreas dos sítios octaedros e tetraedros, no nosso caso foi encontrado uma razão de 1,96, o que chega muito próximo ao valor da literatura que é uma razão de 2, confirmando a formação da fase de magnetita sem a presença da maguemita ou hematita. Confirmou-se também o comportamento superparamagnético, característica apresentada pelo tamanho das nanopartículas com diâmetro menor ou igual a 10 nm. Os resultados das curvas de histereses revelaram valores de  $M_s$  com valores de campo coercitivo baixo, menos de 0,2 KOe, configurando assim, o material como sendo um material magnético mole, ou seja, com um magnetismo facilmente reversível.

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi possível averiguar as formas geométricas das nanopartículas, a faixa de distribuição do

tamanho dessas nanopartículas e a cristalinidade das mesmas, através de imagens de alta resolução (HRTEM). Quanto ao tamanho das nanopartículas e a forma geométrica, a síntese pela rota simples com refluxo mostrou-se com resultados mais satisfatórios, apresentando também melhor quantidade de aglomerados. A síntese por rota assistida por hidrotérmico apresentou maior deformação na geometria das nanopartículas, maior região de aglomerados e um menor controle no tamanho das nanopartículas.

Através dos resultados das análises térmicas, pode-se acompanhar as temperaturas de mudança de fase da magnetita, onde em aproximadamente 270°C a magnetita se transforma em maguemita e a segunda mudança de fase ocorre em aproximadamente a 550°C, mudando de maguemita para hematita. Essas transformações de fases foram constatadas para ambas as amostras.

A deposição das hidroxilas (OH) e da formação de uma camada polimérica envolta da nanopartícula, por meio do polímero polioliol utilizado nas sínteses foi confirmada pelas análises termogravimétrica, na qual a síntese simples por refluxo mostrou um melhor desempenho, com aproximadamente 40% em massa de hidroxila adicionada na superfície das nanopartículas da magnetita, enquanto que a síntese por hidrotérmico apresentou uma percentual muito abaixo a esse valor, cerca de 6% da massa das nanopartículas, e também pela análise do infravermelho (FTIR) na qual observou-se as bandas de absorção do polímero de do ferro nas nanopartículas de magnetita.

Ao final desse trabalho comprovou-se a eficiência das duas rotas por termod decomposição utilizando um polioliol, para obtenção de nanopartículas de magnetita de boa qualidade a baixa temperatura sem uso de tratamento de pré-calcinação e calcinação, bem como sem introdução de surfactantes, para promover uma melhor

desaglomeração das nanopartículas, bastando para isso um maior controle em relação ao meio e aos reagentes, no que se refere a umidade dos reagentes.

Levando-se em consideração a qualidade das nanopartículas quanto ao tamanho de partícula, quanto à deposição de hidroxilas na superfície, quanto a sua geometria e a formação de baixos aglomerados, pode-se considerar a síntese por termodecomposição por meio simples com refluxo, a melhor rota para obtenção de nanopartículas com diâmetros muito pequenos.

Assim a eficiência da síntese pelo método de poliol foi comprovada pela aplicabilidade das nanopartículas para obtenção de um polímero, no nosso caso a poliuretana. A obtenção da poliuretana utilizando hidroxilas das nanopartículas da magnetita foi comprovada através da análise de FT-IR.

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) Morais, C. C., Introdução aos ferrofluidos. Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2009.
- (2) Neto, A. M. J. C., Projeto de Implantação de um Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais. Universidade Federal do Pará, Belém – PA, 2009.
- (3) Santos, C. M. B., Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de  $\bullet$ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2006.
- (4) Feynman, R.P. There's plenty of room at the bottom. In: Annual Meeting of the American Physical Society, 29 dez 1959, California Institute of Technology (Caltech). Eng. Sci. Califórnia: Caltech, fev 1960.
- (5) CGEE Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Consulta Delphi em Nanociência e Nanotecnologia/NanoDelphi, Relatório Final, Brasília: CGEE, 2005.
- (6) Zhao, D., X. Wu, H. Gvan, E.Han – Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>9</sub> nanoparticles – The journal of supercritical Fluids, 2007.
- (7) Papaefthymiou , G. C., Nanoparticle Magnetism, Nanotoday, september 2009.
- (8) Lili Wang, Ji-Sem Jiang – Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spherical nanoporous particles facilitated by polyethylene glycol 4000, Nanoscale Res Lett, 2009.
- (9) Xiaohong Sun, Chunming Zheng, Fuxiang Zhang, Yali Yang, Guangjun Wu, Aimin Yu, and Naijia Guan. Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. *J. Phys. Chem.* p. 113, 16002–16008, 2009.

- (10) Xiaohong Sun, Chunming Zheng, Fuxiang Zhang, Landong Li, Yali Yang, Guangjun Wu, and Naijia Guan.  $\beta$ -Cyclodextrin-Assisted Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles from a Single Fe(III) Precursor. *J. Phys. Chem.* 112, p. 17148–17155, 2008.
- (11) Roca, A. G.; Marco, J. F.; Morales, M. P. and Serna, C. J. Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 111, p. 18577-18584, 2007.
- (12) Ling Li, Yang Yang, Jun Ding, and Junmin Xue. Synthesis of Magnetite Nanooctahedra and Their Magnetic Field-Induced Two-/Three-Dimensional Superstructure. *Chem. Mater.* 22, 3183–3191 3183, 2010.
- (13) Eli D. Sone and Samuel I. Stupp. Bioinspired Magnetite Mineralization of Peptide\_Amphiphile Nanofibers. *Chem. Mater* 23, p. 2005–2007, 2011.
- (14) Laura De Matteis, Laura Custardoy, Rodrigo Fernández-Pacheco, César Magén, Jesús M. de la Fuente, Clara Marquina, and M. Ricardo Ibarra. Ultrathin MgO Coating of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by Combined Coprecipitation and Sol-Gel Synthesis. *Chem. Mater.* 24, p. 451-456, 2012.
- (15) Clara Pereira, André M. Pereira, Carlos Fernandes, Mariana Rocha, Ricardo Mendes, María Paz Fernández-García, Alexandra Guedes, Pedro B. Tavares, Jean-Marc Grenèche, João P. Araujo and Cristina Freire. Superparamagnetic MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route. *Chem. Mater.* 24, p. 1496-1504, 2012.
- (16) Nikorn Pothayee, Nipon Pothayee, Neeta Jain, Nan Hu, Sharavanan Balasubramaniam, Lindsay M. Johnson, Richey M. Davis, Nammalwar Sriranganathan, and J. S. Riffle. Magnetic Block Ionomer Complexes for

- Potential Dual Imaging and Therapeutic Agents. *Chem. Mater* 24, p. 2056-2063, 2012.
- (17) Nadja C Bigall, Claire Wilhelm, Marie-Lys Beoutis, Mar Garcia-Hernandez, Abid Ali Khan, Cinzia Giannini, Antoni Sanchez-Ferrer, Raffaele Mezzenga, Maria Elena Materia, Miguel Angel Garcia, Florence Gazeau, Alexander M Bittner, Liberato Manna, and Teresa Pellegrino. Colloidal Ordered Assemblies in a Polymer Shell – A Novel Type of Magnetic Nanobeads for Theranostic Applications. *Chem. Mater.* 2000, Just Accepted Manuscript, 2013.
- (18) Morais, P. C.; Da Silva, S. w.; Soler, M.A. G.; Buske, N. Raman spectroscopy in magnetite fluids, *Biomolecular Engineering*; v 17, p 41-49, 2001.
- (19) Duran, N.; Matoso, L. H. C.; Morais, P. C. (ORG) Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação. 1ed. São Paulo: Artliber, v1, p. 175-181, 2006.
- (20) Zhu, Y.; Wu, Q. Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing. *Journal of Nanoparticle Research* 1, p. 393–396, 1999.
- (21) Konishi, Y.; Nomura, T.; Mizoe, K. A new synthesis route from spent sulfuric acid pickling solution to ferrite nanoparticles. *Hydrometallurgy* 74, p. 57-65, 2004.
- (22) Wu, M.; Xiong, Y.; Jia, Y.; Niu, H.; Qi, H.; Ye, J.; Chen, Q. Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite. *Chemical Physics Letters* 401, p. 374-379, 2005.
- (23) Franger S.; Berthet P.; Berthon J. Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. *Journal of Solid State Electrochemistry* 8, p. 218-223, 2004.

- (24) Zhang, Z.; Zhang L.; Chen L.; Chen L.; Wan Q. H. Synthesis of novel porous magnetic silica microspheres as adsorbents for isolation of genomic DNA. *Biotechnology Progress* 22, p. 514-518, 2006.
- (25) Verwey, E. J. W. ; Haayman, P. W. ; *Physica VIII*, n. 9, p. 979 - 987, 1941.
- (26) Cornell, R. W., Schuwertmann, U. *The Iron Oxides*. Weinheim: VCH, 573, 1996.
- (27) Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 1° Ed. Addison-Wesley: London, 1972.
- (28) J.P. Sinnecker, *Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos*, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000.
- (29) C. W. CHEN, *Magnetism and Metallurgy of Solt Magnetic Materials*, illustrated Ed Books, Publicado por Courier Dover Publications, 1986.
- (30) B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2ed Books, Publicado por Wiley-IEEE, 2008.
- (31) Griffiths, David J., *Introdution to electrodynamics*, 3ed Books, Upper Saddle River, N. J. Prentice Hall 1999.
- (32) Jiles, D. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chappman&Hall Ed, Books, 1991.
- (33) Moskowitz B.M., *Hitchhiker Guide to magnetism*, 3ed, 16 mar, 2006.
- (34) Chikazumi, S., *Physics of Ferromagnetism*, Oxford Press, Nova Iorque 1997.
- (35) Cofinas, S., Gyparis, I.K., *Advances In Magnetic Materials And Their Impact On Electric Machine Design*, *Journal Of Materials Processing Technology*, Volume 181, Número 1-3, 2006.
- (36) Machado, K. D. *Teoria do Eletromagnetismo Volume 2*. Ponta Grossa – PR. Ed UEPG, 2002.

- (37) Koroleva, L. I.; Khapaeva, A. T. M. Ferromagnetism, Antiferromagnetism and Superconductivity in Periodic Table of D.I. Mendeleev. Solid State Phenomena. v. 152-153 p. 474-477, 2009.
- (38) Reitz, John R., Milford, Frederick J., CHRISTY, Robert W., Fundamentos da teoria eletromagnética, 3. ed Livro, Rio de Janeiro, 1982.
- (39) Miguel A. Novak, Introdução ao Magnetismo, <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf> 22 de novembro de 2011.
- (40) Criando um ímã. Disponível em: <http://www.fc.unesp.br/experimentosdefisica/ele14.htm> 4 p. Acesso em: 24 de novembro de 2011.
- (41) Klabunde, K.J. Nanoscale materials in chemistry. Sorensen, C.M.: CRC, 2001. Cap. 6, Magnetism, p. 189-221, 2001.
- (42) Moskowitz, B.M. Hitchhiker's guide to magnetism. [http://geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m\\_a/hg2m\\_a.html](http://geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m_a/hg2m_a.html) 3 p. 24 de novembro de 2011.
- (43) Conceitos básicos sobre o ferromagnetismo. Disponível em: <http://sites.uol.com.br/lancarot/intro.html> Acesso em 28 de novembro de 2011.
- (44) Gontijo, M. R. F. Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto BaNbXFe<sub>2</sub>-XO<sub>4</sub>. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá: UFI, 2007.
- (45) Yamamura, A. P. G. Aplicação De Nanotecnologia No Meio Ambiente: Biossorvente Magnético Na Remoção De Urânio. Dissertação Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo: IPEN/USP, 2009.

- (46) Camilo, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recoberta por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. Tese de Doutorado, Instituto de Tecnologias Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- (47) Buschow, K. H. J.; de Boer, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, p 81.
- (48) B.D. Cullity, C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, New Jersey, p. 386, 2009.
- (49) Barboza, J. S. Caracterização de compósitos magnéticos macios desenvolvidos através da metalurgia do pó aplicados a núcleos de máquinas elétricas. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- (50) Xavier Batlle and Amílcar Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 R15, 2002.
- (51) Elmore, W. C., *Phys. Rev.* 54, 309, 1938.
- (52) G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cebers, B. Farago and R. Perzynski. *J. Phys. Chem. B* 110, 4378, 2006.
- (53) Guimarães; A. P. *Introdução ao nanomagnetismo - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*, 2006.
- (54) O. Iglesias e A. Labarta. Finite-size and surface effects in maghemite nanoparticles: Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 63:184416–11, 2001.
- (55) Ferreira, T. P. Preparação e caracterização de materiais híbridos de magnetita/polianilina por polimerização in situ. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis: UEG, 2011.

- (56) Chengyi Song, Gongpu Zhao, Peijun Zhang, and Nathaniel L. Rosi. Expeditious Synthesis and Assembly of Sub-100 nm Hollow Spherical Gold Nanoparticle Superstructures. *J. AM. CHEM. SOC.* 132, 14033–14035, 2010.
- (57) Xiao-Fei Qu, Qi-Zhi Yao, Gen-Tao Zhou, Sheng-Quan Fu, and Jian-Liu Huang. Formation of Hollow Magnetite Microspheres and Their Evolution into Durian-like Architecture. *J. Phys. Chem. C* 114, 8734–8740, 2010.
- (58) Claine L. Snow, Quan Shi, Juliana Boerio-Goates, and Brian F. Woodfield. Heat Capacity Studies of Nanocrystalline Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *J. Phys. Chem. C* 114, 21100–21108, 2010.
- (59) Xiaochen Xing, Guanqing Sun, Zifu Li, and To Ngai. Stabilization of Colloidal Suspensions: Competing Effects of Nanoparticle Halos and Depletion Mechanism. | *Langmuir* 28, 16022-16028, 2012.
- (60) J.-J. Yuan and S. P. Armes, Y. Takabayashi and K. Prassides, C. A. P. Leite and F. Galembeck and A. L. Lewis. Synthesis of Biocompatible Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine]-Coated Magnetite Nanoparticles. *Langmuir* 22, 10989-10993, 2006.
- (61) Cullity, B. D., Introduction to Magnetic Material, Addison – Wesley Publishing Company, Estados Unidos 1972.
- (62) Roch A, Gossuin Y, Muller RN, Gillis P. Superparamagnetic colloid suspensions: Water magnetic relaxation and clustering. *J Magn Magn Mater*; 293: 532-539, 2005.
- (63) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: John Wiley, 2003.

- (64) Zofia Lendzion-Bieluń; Roman Jędrzejewski; Ewa Ekiert; Walerian Arabczyk, Heterogeneity of ingot of the fused iron catalyst for ammonia synthesis, *Applied Catalysis A: General* 400, p. 48-53, 2011.
- (65) Zboril, R.; Mashlan, M.; Petridis, D. Iron (III) oxides from thermal processes— synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 969 - 982, 2002.
- (66) Ozin, G.A., Nanochemistry - synthesis in diminishing dimensions, *Advanced Materials*, v.4, 612, 1992.
- (67) Zarbin, A. J. G., Novos nanocompósitos obtidos pelas interações, de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997.
- (68) Zanetti, S. M. Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  e  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  obtidos por método químico. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2007.
- (69) Pessoa, R. C. Estabilização da zircônia em matriz de sílica amorfa. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- (70) Marchesi, L. F. Q. P. Caracterização dos processos de eletrodo em compostos do tipo  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$  utilizando técnicas de impedância. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- (71) Yuanting Wu, Xiufeng Wang. Preparation and characterization of single-phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-powders by Pechini sol-gel method. *Materials Letters* 65, 2062–2065, 2011.

- (72) Dyakonov, A. J.; McCormick B. J.; KaholP. K.; Hamdeh H. H. Magnetic materials based on iron dispersed in graphitic matrices II. High temperatures and mesophase pitch. *J. Magn. Magn. Mater.*, v.127 , p. 115 - 122, 1997.
- (73) Wei Zhang, Fenglei Shen, Ruoyu Hong. Solvothermal synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticles via self-assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Particuology* 9 179–186, 2011.
- (74) Viau, G., Fievet-Vincent, F., Fievet, F., Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols, *Solid State Ionics*, v. 84, p. 259-270, 1996.
- (75) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics*, v. 32□33, Part 1, n. 3, p. 198-205, 1989.
- (76) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, 2000.
- (77) Sun, S.; Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.
- (78) Varanda, L. C.; Jafelicci Junior., M. Self-Assembled FePt Nanocrystals with Large Coercivity: Reduction of the fcc-to-L1 Ordering Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- (79) Varanda, L. C.; Jafelicci Junior., M.; Imaizumi, M. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L10- Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> ferromagnetic nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 12, p. 123918-5, 2007.

- (80) Tartaj, P., Morales, M. P., Verdaguer, S. V., Carreño, T. G., Serna, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.36, R182–R197, 2003.
- (81) Wei Cai, Jiaqi Wan. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. *Journal of Colloid and Interface Science* 305, 366–370, 2007.
- (82) Dipak Maity, Prashant Chandrasekharan, Feng Si-Shen, Jun-Min Xue and Jun Ding. Polyol-based synthesis of hydrophilic magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 107, 09B310, 2010 .
- (83) Hiratsuka, R. S. “Preparação e caracterização estrutural de sóis e géis a base de oxidróxido de estanho”, *Dissertação de Mestrado, IQ/UNESP*, 1992.
- (84) Brito, G.E.S, Evolução da textura durante a sinterização de xrogéis de SnO<sub>2</sub>: Contribuição à análise de tamanho de cristalito e distribuição de tamanho de microporos, *Dissertação de Mestrado, IQ/UNESP*, 1993. Heck, R.M.; Farrauto, R.J., *Applied Catalysis A*, v.221, p. 443, 2001.
- (85) Mamai, J. B. Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel. *Tese de Doutorado, IF/USP, São Paulo*, 2009.
- (86) Pechini, M. P., Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, 1967.
- (87) A. P. Herrera, C. Barrera and Carlos Rinaldi, *J. Mater. Chem.*, 18, 3650–3654, 2008.
- (88) N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti and M. Niederberger, *Chem. Mater.*, 17, 3044–3049, 2005.

- (89) S. H. Sun and H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 8204–8205. 29 Y. Hou, J. Yu and Song Gao, *J. Mater. Chem.*, 13, 1983–1987, 2003.
- (90) J. Wan, W. Cai, X. Meng and E. Liu, *Chem. Commun.*, 5004–5006, 2007.
- (91) B.E. Warren: *X-Ray diffraction*. London: Dover Publications, 1990.
- (92) Wei Cai, Jiaqi Wan, Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols, *Journal of Colloid and Interface Science* 305 (366–370) 2007.
- (93) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of organic compounds*, Ed. John Wiley & Sons, inc., New York, 1991.
- (94) Siraprapa Meeroda, Gamolwan Tumcharern b, Uthai Wichai a, Metha Rutnakornpituk. Magnetite nanoparticles stabilized with polymeric bilayer of poly(ethylene glycol) methyl ether–poly( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers. *Polymer* 49, 3950–3956, 2008.
- (95) D. Maity and D.C. Agrawal. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Volume 308, Issue 1, Pages 46–55, 2007.
- (96) Madsen, M. B.; Mærup, S.; Knudsen, J. M.; *Hyperfine Interact.*, 50, 659, 1989.
- (97) J.F. de Carvalho, S.N. de Medeiros, M.A. Morales, A.L. Dantas, A.S. Carrico. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Applied Surface Science* 2013.
- (98) Mohallem NDS, Seara LM: Magnetic nanocomposite thin films of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  prepared by sol-gel process. *Appl Surf Sci*, 214:143-150, 2003.

- (99) Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan et al. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics* 113, 011301, 2013.
- (100) Tu, W., Takai, K., Fukui, K., Miyazaki, A., Enoki, T., Interface effect on the electronic structure of alkanethiol-coated platinum nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 10134-10140, 2003.
- (101) Haw, C. Y., Mohamed, F., Chia, C. H., Radiman, S., Zakaira, S., Huang, N.M., Lim, H. N. Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. *Ceramic International* 36 – 1417- 1422, 2010.