

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz
de poli(metacrilato de metila-*co*-ácido metacrílico)
por processo de polimerização em miniemulsão

Juliana de Souza Nunes

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz
de poli(metacrilato de metila-*co*-ácido metacrílico) por
processo de polimerização em miniemulsão**

Mestrando: Juliana de Souza Nunes

Orientador: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

Natal, outubro de 2007.

Dissertação de Mestrado

**Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz
de poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) por
processo de polimerização em miniemulsão**

Juliana de Souza Nunes

*Dissertação realizada sob a orientação do Prof.
Dr. José Luís Cardozo Fonseca, apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química da UFRN em
preenchimento parcial dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Química.*

Natal, outubro de 2007.

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Nunes, Juliana de Souza.

Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz de poli(metacrilato de metila-*co*-ácido metacrílico) por processo de polimerização em miniemulsão / Juliana de Souza Nunes. – Natal, RN, 2007.

133 f.

Orientador: José Luís Cardozo Fonseca.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Polimerização – Dissertação. 2. Partículas poliméricas magnéticas – Dissertação. 3. Magnetita – Dissertação. 4. Látex magnético – Dissertação. I. Fonseca, José Luís Cardozo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU: 66.095.26(043.3)


JULIANA DE SOUZA NUNES

**ENCAPSULAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EM MATRIZ DE
POLI(METACRILATO DE METILA-CO-ÁCIDO METACRÍLICO) POR PROCESSO
DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 18/10/2007


Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite – UFRSA



Prof. Dr. José Humberto de Araújo – UFRN



Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca – UFRN (orientador)



Aos meus queridos pais

Nunes, Juliana de Souza. Encapsulação de nanopartículas de magnetita em matriz de poli(metacrilato de metila-*co*-ácido metacrílico) por processo de polimerização em miniemulsão. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Química, Natal-RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

BANCA EXAMINADORA

PRESIDENTE: Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca (DQ/UFRN)

MEMBROS:

Prof. Dr. José Humberto de Araújo (DFTE/UFRN)

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (DACS/UFERSA)

DATA DA DEFESA: 18 de outubro de 2007.

Agradecimentos

Dirijo o meu mais sincero agradecimento...

A Deus pela vida;

Ao Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca e à Prof^a. Dra. Márcia Rodrigues Pereira pela orientação, dedicação e amizade que estiveram sempre presentes no decorrer destes anos;

À minha família pelo apoio e carinho sempre presentes em minha vida;

Aos amigos e amigas pelo incentivo e companheirismo dedicado;

Ao Prof. Dr. José Humberto de Araújo pelas medidas de magnetização de amostra vibrante e pela valorosa contribuição dada ao trabalho;

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva e à Janaíne pelas análises térmicas realizadas;

À Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e ao Prof. Dr. Marconi Floripe Ginani pelo suporte dado a este trabalho;

Ao Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite pela disponibilidade;

Aos amigos e amigas do Laboratório de Membranas e Colóides que me ajudaram na realização desse trabalho;

Ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), FINEP, CTPETRO-LIEM, e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PROPESQ-UFRN) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

Resumo

Partículas magnéticas são sistemas com potencial de uso em liberação controlada de fármacos, ferrofluidos e tratamentos de efluentes. Em muitas situações, como em aplicações biológicas, é necessário revestir as partículas magnéticas com um material orgânico, como polímeros. Neste trabalho, partículas magnéticas foram obtidas pelo revestimento de partículas de magnetita por poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) via processo de polimerização em miniemulsão. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), medidas de potencial zeta (ζ) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). Os resultados de DRX mostraram que a magnetita é a fase cristalina dominante em todas as amostras, tendo seus cristalitos dimensões nanométricas. A análise termogravimétrica revelou um aumento na estabilidade térmica das amostras com magnetita encapsulada e que a eficiência de encapsulação foi diretamente relacionada ao grau de hidrofobização das nanopartículas. Medidas de magnetização mostraram que as partículas poliméricas magnéticas foram superparamagnéticas, podendo ser satisfatoriamente utilizadas em processos de (bio)separação magnética.

Palavras-chave: partículas poliméricas magnéticas, polimerização em miniemulsão, magnetita, látex magnético.

Abstract

Magnetic particles are systems with potential use in drug delivery systems, ferrofluids, and effluent treatment. In many situations, such as in biomedical applications, it is necessary to cover magnetic particles with an organic material, such as polymers. In this work, magnetic particles were obtained through covering of magnetite particles with poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) via miniemulsion polymerization process. The resultant materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), zeta potential (ζ) measurements and vibrating sample magnetometry (VSM). XRD results showed magnetite as the predominant crystalline phase in all samples and that crystallites had nanometric dimensions. Thermogravimetric analysis revealed an increase in polymer thermal stability as a result of magnetite encapsulation. TGA results showed also that the encapsulation efficiency was directly related to nanoparticles's hydrophobicity degree. VSM measurements showed that magnetic polymeric particles were superparamagnetic, so that they may be potentially used for magnetic (bio)separation.

Keywords: magnetic polymeric particles, miniemulsion polymerization, magnetite, magnetic latex.

Símbolos

pm	picômetro ($10^{-12}m$);
θ	ângulo de incidência do feixe de raios X;
λ	comprimento de onda;
d	distância entre dois planos atômicos;
n	ordem de reflexão;
$K\alpha$	radiação emitida pelo átomo de Cu;
\bar{D}	tamanho médio dos grãos cristalinos;
β	largura a meia-altura de um pico de difração;
$2\theta_{(hkl)}$	posição do pico referente a um plano cristalino hkl ;
cm^{-1}	unidade de número de ondas;
T	transmitância;
A	absorbância;
I_0	intensidade inicial da radiação;
I	intensidade da radiação após passagem pela amostra;
ϵ	absortividade molar da amostra;
b	espessura da amostra;
c	concentração da amostra;
λ	número de ondas;
μm	micrômetro ($10^{-6}m$)
ν	freqüência da radiação;
c	velocidade da luz no vácuo;
ζ	potencial zeta;

μ_E	mobilidade eletroforética;
ε	permissividade relativa do meio;
ε_0	permissividade relativa do vácuo;
η	viscosidade da fase dispersora;
\vec{M}	vetor magnetização;
μ	momento de dipolo magnético;
\vec{B}	vetor indução magnética;
\vec{H}	vetor intensidade do campo magnético;
Φ	fluxo magnético;
$d\vec{a}$	vetor normal a superfície magnetizada;
μ_0	permeabilidade magnética do vácuo;
M_S	magnetização de saturação;
H_c	coercividade;
M_r	magnetização de remanência;
ΔE	barreira de energia;
K	constante de anisotropia;
T_c	temperatura de Curie;
f	freqüência;
P	potência;
r_{AO/Fe_3O_4}	razão mássica entre ácido oléico e magnetita;
$r_{Fe_3O_4/monômeros}$	razão mássica entre magnetita e monômeros;
$\%_{sólidos}$	porcentagem de sólidos do látex;
kV	kilovolts (unidade de voltagem);
mA	miliampère (unidade de corrente elétrica);

kOe	kilooersted (unidade de campo magnético);
hkl	índice de Miller;
D	tamanho dos cristalitos;
a	parâmetro de rede;
σ	critério de ajuste;
Δv	diferença entre a deformação axial assimétrica e deformação axial simétrica dos íons carboxilato;
v_{as}	deformação axial assimétrica;
v_s	deformação axial simétrica;
f_i	fração mássica do resíduo do componente puro i.

Lista de tabelas

Tabela 4.1: Tipos de magnetitas hidrofobizadas neste trabalho. r_{AO/Fe_3O_4} é a razão mássica entre ácido oléico e magnetita.	56
Tabela 4.2: Ingredientes utilizados na preparação dos látices magnéticos.....	58
Tabela 4.3: Razões mássicas entre ácido oléico e magnetita (r_{AO/Fe_3O_4}) e magnetita e monômeros ($r_{Fe_3O_4/monômeros}$) utilizadas nesse trabalho.....	60
Tabela 5.1: Porcentagem de sólidos dos látices obtidos.....	69
Tabela 5.2: Dados de DRX para as partículas sintetizadas.....	73
Tabela 5.3: Tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede da magnetita, obtidos pelo método de Rietveld.....	77
Tabela 5.4: Dados de temperatura e perdas de massa para as partículas poliméricas obtidas nesse trabalho.....	94
Tabela 5.5: Fração de resíduos sólidos esperada, $f_{r,esperada}$ (calculada a partir da Equação 5.2 e fração de resíduos sólidos experimentalmente obtida, $f_{r,experimental}$ para os látices sintetizados nesse trabalho.	97
Tabela 5.6: Potencial zeta, ζ , das partículas em função do pH.	104
Tabela 5.7: Propriedades magnéticas das partículas obtidas.....	108

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura cristalina da magnetita.....	23
Figura 2.2: Representação da estabilização de partículas de magnetita (círculos cheios) pela interação da extremidade polar das moléculas de ácido oléico (carboxilas, círculos vazios) com a superfície do óxido.	27
Figura 2.3: Representação esquemática de um processo de polimerização via processo radicalar. O iniciador (I) é decomposto formado radicais (R^*), que por sua vez, se adicionam ao monômero rompendo a ligação π e gerando novos radicais.	31
Figura 2.4: Esquema representativo para a preparação de uma miniemulsão.	33
Figura 2.5: Esquema representativo para o efeito da ultrassonicação em uma emulsão.....	34
Figura 3.1: Fenômenos envolvidos na difração de raios X. (a) Espalhamento da radiação pelos átomos em um cristal; (b) espalhamento dos raios X por cristalitos (método do pó); (c) condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e (d) representação do ângulo θ	38
Figura 3.2: Curva de decomposição térmica de um material. A linha contínua ilustra a curva de decomposição térmica (TG) e a linha pontilhada mostra a curva da derivada (DTG) ⁷⁵	43
Figura 3.3: Ciclo de histerese de um material magnético ²⁷	48
Figura 3.4: Domínios magnéticos em um sólido paramagnético (a e b) e ferromagnético (c e d).....	50
Figura 4.1: Estrutura química dos monômeros utilizados neste trabalho. (a) Ácido metacrílico (MAA) e (b) metacrilato de metila (MMA).....	55

Figura 4.2: Esquema representando a obtenção de látex magnético.....	59
Figura 5.1: Representação esquemática de uma nanopartícula de magnetita coberta por uma dupla camada de surfactante.....	68
Figura 5.2: Imagens das amostras obtidas nesse trabalho. Na imagem à esquerda, os tubos numerados I, II, III correspondem a látex V (sem magnetita), ferrofluido e látex I, respectivamente. A imagem à direita ilustra o pó obtido a partir da coagulação do látex.	69
Figura 5.3: Difratoograma das partículas de (a) padrão de magnetita (PDF n°19-0629), (b) magnetita I e (c) magnetita II. Linhas contínuas: difratogramas obtidos experimentalmente; círculos vazios: difratogramas obtidos a partir do método de Rietveld.....	71
Figura 5.4: Difratoograma das partículas de (a) látex I, (b) látex II, (c) látex III e (d) látex IV. Os picos assinalados com losangos e círculos correspondem às fases magnetita e SDS, respectivamente.....	75
Figura 5.5: Espectro no infravermelho para as amostras de (a) magnetita (pura), (b) magnetita I, (c) magnetita II e (d) ácido oléico.....	78
Figura 5.6: Interação do tipo bidentada (quelato) entre o íon oleato formado e os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na superfície da partícula de magnetita.....	81
Figura 5.7: Espectro no infravermelho para as partículas de (a) látex V, (b) látex II e (c) látex IV. O pequeno gráfico enxertado é uma ampliação do gráfico entre $720-480\text{ cm}^{-1}$ para melhor visualização das bandas de absorção da magnetita.	83
Figura 5.8: Curva TG das partículas de (a) magnetita (pura) e (b) magnetita I e (c) magnetita II.....	87

Figura 5.9: Representação esquemática de uma cobertura parcial (a) e total (b) de nanopartículas de magnetita pelo ácido oléico.....	87
Figura 5.10: Curva TG das partículas de (a) látex V, (b) látex I, (c) látex III, (d) látex II e (e) látex IV.....	89
Figura 5.11: Curva DTG para as partículas de (a) látex V e (b) látex IV.	90
Figura 5.12: Representação da eliminação intramolecular de água e metanol entre grupos carboxílicos e ésteres vizinhos. Etapa I: eliminação de água e metanol e conseqüente formação de anidrido. Etapa II: descarboxilação da cadeia polimérica.....	92
Figura 5.13: Potencial zeta, ζ , em função do pH para a magnetita sintetizada neste trabalho.	101
Figura 5.14: Curvas de magnetização para (a) magnetita pura e (b) látex IV.	106

Sumário

1 Introdução	19
2 Revisão Bibliográfica	23
2.1 Magnetita	23
2.2 Polimerização em miniemulsão	29
3 Técnicas Utilizadas	36
3.1 Difração de raios X (DRX)	36
3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	40
3.3 Análise termogravimétrica (TG)	42
3.4 Medidas eletroforéticas	44
3.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	46
4 Metodologia Experimental	54
4.1 Materiais.....	54
4.2 Síntese de nanopartículas de magnetita hidrofobizadas	55
4.3 Preparo dos ferrofluidos	56
4.4 Encapsulação das partículas de magnetita.....	57
4.5 Determinação de sólidos	60

4.6 Coagulação dos látices.....	61
4.7 Caracterização das partículas	61
4.7.1 Difração de raios X (DRX)	61
4.7.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	62
4.7.3 Análise termogravimétrica.....	62
4.7.4 Medidas eletroforéticas	63
4.7.5 Magnetização de amostra vibrante (MAV).....	63
5 Resultados e discussão	66
5.1 Aspectos gerais.....	66
5.2 Difração de raios X (DRX)	70
5.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	77
5.4 Análise termogravimétrica (TG).....	84
5.5 Medidas eletroforéticas	100
5.6 Magnetização de amostra vibrante (MAV).....	105
6 Conclusões	110
7 Perspectivas futuras	113
Referências Bibliográficas	114

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Partículas poliméricas magnéticas representam uma nova classe de materiais. Elas são geralmente compostas por nanopartículas inorgânicas magnéticas que são revestidas por moléculas orgânicas, como polímeros, por meio de ligações químicas estabelecidas entre o revestimento e a superfície das partículas¹. A incorporação de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica pode afetar significativamente as propriedades da matriz polimérica. O compósito obtido pode exibir propriedades térmicas, mecânicas, magnéticas e ópticas melhoradas². As propriedades dos compósitos poliméricos dependem do tipo de nanopartícula incorporada, seu tamanho e forma, sua concentração e de suas interações com a matriz polimérica³.

O principal problema na síntese de nanocompósitos poliméricos é a agregação das nanopartículas. Esse problema pode ser superado pela modificação da superfície de tais partículas, cujo resultado é a melhoria das interações interfaciais entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica².

As partículas magnéticas mais comumente utilizadas para a produção de partículas poliméricas magnéticas são a magnetita (Fe_3O_4)⁴, maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)⁵, ferritas de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_9$)⁶, entre outros. A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro misto que apresenta uma maior susceptibilidade magnética e magnetização de saturação⁵, sendo dessa forma o material magnético mais utilizado na forma de nanopartículas para a produção de partículas poliméricas magnéticas. Além disso, tem sido mostrado que a sua toxicidade é baixa, sendo bem tolerada no organismo humano^{7,8}. Devido a essa propriedade, a magnetita, na

1 Introdução

forma de partículas poliméricas magnéticas, tem encontrado vasta aplicação na área biomédica, sendo utilizada na imobilização de enzimas e proteínas^{4, 9}, separação de ácido nucléicos^{10, 11}, técnicas de imagem de ressonância magnética para diagnósticos médicos^{12, 13} e terapia do câncer como carreadores de fármacos⁷. Outro importante exemplo de aplicação para estas partículas é a remoção de elementos tóxicos de resíduos industriais¹⁴⁻¹⁶. Em todas essas aplicações, o princípio do método é a funcionalização da superfície das partículas magnéticas através de ligantes que formam complexos com as espécies químicas de interesse (moléculas ou íons) e que podem ser separados do interior da solução pela ação de um campo magnético.

Diversas formas têm sido relatadas na literatura para a preparação de partículas poliméricas magnéticas, incluindo a polimerização em emulsão^{17, 18}, em microemulsão¹⁹, em suspensão²⁰, em dispersão²¹ e em miniemulsão²². Outro importante método é baseado na precipitação de polímeros pré-formados na presença de magnetita^{4, 23}.

Dentre eles, o método de polimerização em miniemulsão tem ganhado particular atenção em recentes publicações, por permitir uma eficiente encapsulação de materiais insolúveis em polímeros, de modo a obter partículas híbridas que são homogêneas em tamanho e no conteúdo de material encapsulado²⁴.

Nesse trabalho, pretendeu-se desenvolver e caracterizar partículas poliméricas magnéticas a base de poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico) através do método de polimerização em miniemulsão. Magnetita foi utilizada como nanopartícula magnética e ácido oléico foi utilizado como agente compatibilizante para a dispersão das mesmas nos monômeros. Neste sentido,

1 Introdução

para um melhor entendimento do assunto que trata esta dissertação, o capítulo 2 apresenta os aspectos teóricos relativos à magnetita e o método de polimerização em miniemulsão. O capítulo 3 trata de forma geral das técnicas utilizadas na caracterização das partículas obtidas e o capítulo 4 da metodologia experimental empregada na obtenção e caracterização das mesmas. No capítulo 5, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos e, no último capítulo, apresentam-se as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de ferro misto que apresenta uma estrutura cúbica de espinélio invertida, onde os íons Fe^{2+} ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons Fe^{3+} dividem-se igualmente entre sítios octaédricos e tetraédricos²⁵, como mostra a Figura 2.1.

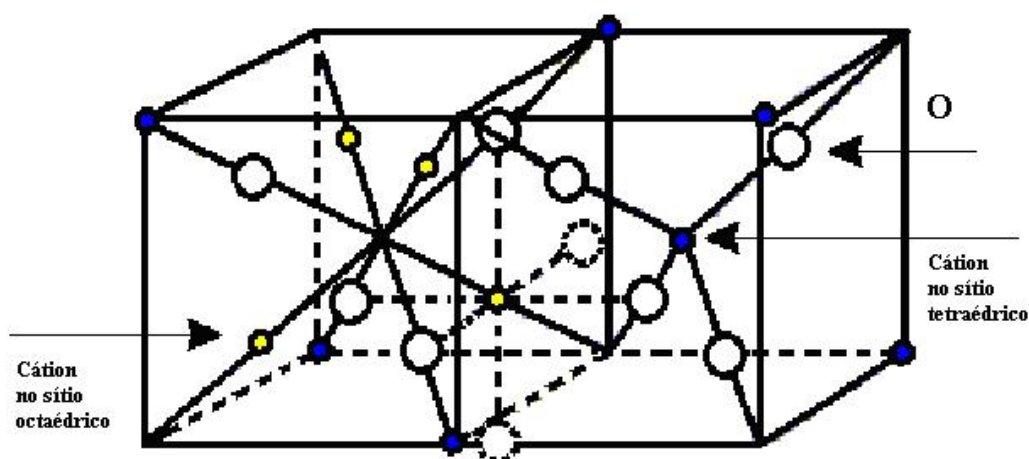


Figura 2.1: Estrutura cristalina da magnetita.

Em sua célula unitária existem 8 posições disponíveis para os íons Fe^{2+} (nos sítios tetraédricos) e 16 posições para os íons Fe^{3+} (8 íons em sítios tetraédricos e 8 em octaédricos). Os spins dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos cancelam os 8 restantes nos sítios octaédricos. Os spins dos íons Fe^{2+} não se cancelam e são responsáveis pela alta magnetização apresentada pelo óxido^{26,27}.

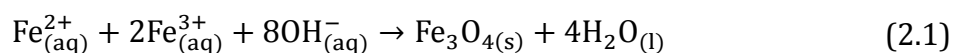
2 Revisão Bibliográfica

Sistemas ordenados de magnetita são também encontrados na natureza na forma de mineral²⁷ e em alguns organismos biológicos, como bactérias²⁸. Em laboratório, pode ser sintetizado de várias formas, tais como:

- ✓ pela coprecipitação alcalina de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ^{22, 29};
- ✓ pela decomposição térmica de precursores orgânicos de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ³⁰⁻³⁴;
- ✓ pela coprecipitação por redução parcial de sais de Fe^{3+} ³⁵;
- ✓ pela oxidação controlada de sais de Fe^{2+} ^{11, 32, 36};
- ✓ a partir da emulsões contendo íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ³⁷.

Dessa forma, este material tem sido bastante caracterizado em muitos aspectos, como morfologia^{36, 38}, cristalinidade⁵, magnetização³⁵, carga eletrostática³⁹ e capacidade de adsorção⁴⁰.

Entretanto, devido a sua praticidade, rapidez e economia, o método mais utilizado é o método da coprecipitação química. Este método foi pioneiramente desenvolvido por Khalafalla e Reimers em 1974⁴¹ e consiste na junção de quantidades estequiométricas de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução básica em excesso, precipitando a magnetita de acordo com a seguinte reação:

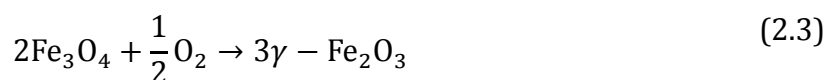
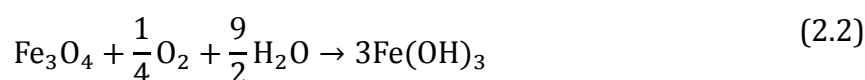


Da equação química acima apresentada, observa-se que na síntese da magnetita a razão molar necessária entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$. No trabalho desenvolvido por Reimers e Khalafalla, sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram dissolvidos em água destilada numa razão molar menor que 2, de modo a

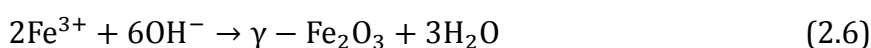
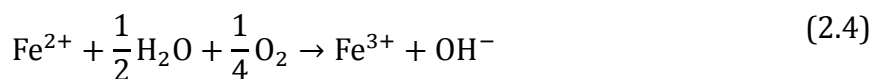
2 Revisão Bibliográfica

compensar uma possível oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} . Após adição de hidróxido de amônio concentrado, partículas coloidais de magnetita foram obtidas rapidamente e o sistema foi aquecido para evaporação de amônia.

Vários trabalhos na literatura têm reportado que as partículas de magnetita sintetizadas por este método são muito sensíveis a oxidação pelo oxigênio do ar⁵ e, na presença de água e oxigênio, podem formar hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como mostrado na Equação 2.2 ou maghemita, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, de acordo com a Equação 2.3:



A ocorrência de uma fase hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) é mais difícil do que a de uma fase maghemita, uma vez que esta fase ocorre somente sob condições de desidratação térmica⁴². Adicionalmente, pequenas quantidades de oxigênio dissolvido em água podem oxidar íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} , como mostrado na Equação 2.4, também resultando na formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, como mostrado nas Equações 2.5 e 2.6, respectivamente:



2 Revisão Bibliográfica

Dessa forma, muitos trabalhos têm investigado o tipo de atmosfera utilizada e a influência da estequiometria nas propriedades das partículas sintetizadas. Kim *et al.*⁴³ sintetizaram partículas de magnetita com razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ sob atmosfera de nitrogênio e aquecimento. Os resultados obtidos indicaram que a presença de nitrogênio preveniu a oxidação das partículas e causou uma pequena redução no tamanho de partícula de 8 para 6 nm. Por outro lado, no trabalho desenvolvido por Maity e Agrawal⁵, a influência da estequiometria nas propriedades das partículas sintetizadas sob atmosfera ambiente e aquecimento foi investigada. Estequiometrias de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$, $1,75:1$ e $1,5:1$ foram utilizadas e os resultados obtidos indicaram que a combinação de uma atmosfera oxidante com aquecimento no preparo das nanopartículas causaram a formação de outras fases cristalinas (principalmente em altas razões $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), o que causou uma diminuição nos valores de magnetização. Outrossim, a síntese de nanopartículas de magnetita de 13 nm a temperatura ambiente utilizando a estequiometria $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$ foi recentemente desenvolvida e evidenciou que é possível a obtenção de nanopartículas isentas de outras fases cristalinas e com propriedades magnéticas satisfatórias para futuras aplicações²⁹.

Após a sua síntese, as partículas de magnetita devem permanecer pequenas o suficiente para que possam ficar estáveis no meio líquido a ser utilizado. Para mantê-las pequenas, interações do tipo van der Waals e magnéticas devem ser vencidas. A atração de van der Waals de duas partículas é mais forte quando estas se aproximam a pequenas distâncias e interações magnetostáticas entre os cristais formados podem resultar na formação de dipolos permanentes³³. Um método para minimizar estas interações consiste na adição de um agente compatibilizante ou um surfactante às nanopartículas⁴⁴. Dependendo da aplicação desejada, vários

tipos de compostos podem ser utilizados. Ácidos graxos insaturados (ácido oléico⁴⁵) e saturados (esteárico e palmítico⁴⁶) e sais derivados (surfactantes) (oleato de sódio⁴⁷ e oleato de amônio⁴⁸) têm sido comumente utilizados para a cobertura de partículas que necessitam ser dispersas em meios apolares, enquanto que polímeros a base de ácidos acrílicos^{38, 49} têm sido utilizados quando o líquido a ser disperso é água ou outro meio polar. O mais eficiente agente estabilizante da magnetita é o ácido oléico. Ele é um ácido carboxílico insaturado de longa cadeia carbônica ($C_{18}H_{34}O_2$) cuja ligação dupla, posicionada no meio de sua cadeia (carbono 9), desenvolve um papel crucial na organização das moléculas do ácido na superfície da partícula magnética. Os pares eletrônicos envolvidos nessa ligação sofrem repulsão eletrônica com os pares eletrônicos de uma cadeia de ácido adjacente, fazendo com que suas moléculas fiquem radialmente orientadas na superfície da partícula, como ilustra a Figura 2.2. Além disso, o tamanho da cadeia carbônica promove uma repulsão estérica entre as cadeias de ácido de partículas adjacentes, permitindo a estabilidade destas partículas em um meio orgânico. ^{50, 51}

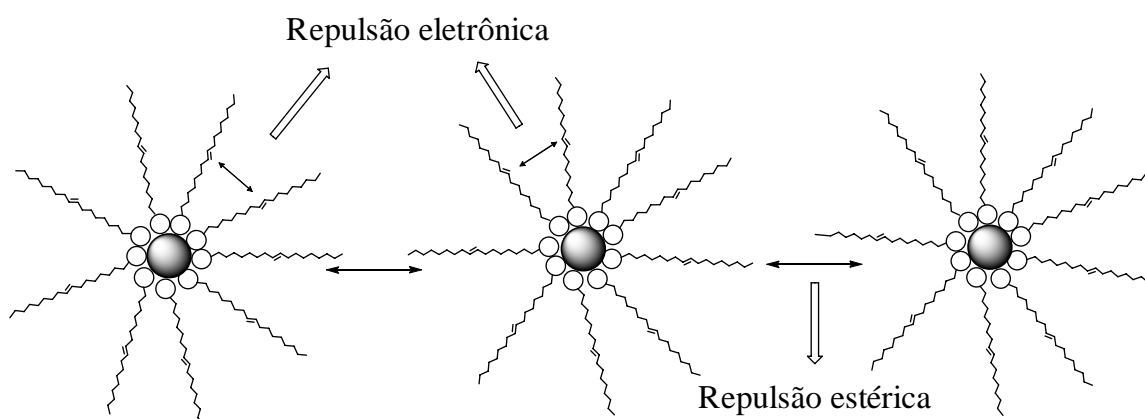


Figura 2.2: Representação da estabilização de partículas de magnetita (círculos cheios) pela interação da extremidade polar das moléculas de ácido oléico (carboxilas, círculos vazios) com a superfície do óxido.

2 Revisão Bibliográfica

Os fluidos que contêm partículas de magnetita uniformemente dispersas são chamados ferrofluidos. Ferrofluidos ou fluidos magnéticos são dispersões coloidais estáveis de partículas magnéticas em um meio carreador orgânico ou aquoso⁵². Essas partículas devem apresentar superparamagnetismo, ou seja, elas são atraídas por um campo magnético, mas não retêm nenhuma magnetização residual após o campo magnético ser removido⁵. Os ferrofluidos foram inicialmente preparados nos anos 60, no centro de pesquisas da NASA^{52, 53}, onde cientistas estavam investigando maneiras de controlar líquidos no espaço. Os benefícios de um fluido magnético ficaram imediatamente evidentes, pois a localização do fluido pode ser precisamente controlada através de um campo magnético e, variando a força do campo, os ferrofluidos podem ser forçados a fluírem⁵⁴.

Uma forma de obter ferrofluidos aquosos na ausência de poliácidos foi recentemente desenvolvida por Wang e colaboradores⁴⁷. Os ferrofluidos foram preparados inicialmente pela hidrofobização de nanopartículas de magnetita com oleato de sódio. Num segundo passo, essas partículas foram adicionadas a uma solução aquosa de dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS, surfactante aniônico) e, sob vigorosa agitação e aquecimento, um ferrofluido estável foi obtido. Contudo, a síntese de ferrofluidos aquosos só foi possível através do uso de grandes quantidades de DBS (uma solução 15 % massa/massa foi utilizada).

2.2 Polimerização em miniemulsão

Uma dispersão coloidal é tradicionalmente definida como uma mistura de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás), denominada fase dispersa, que se distribui aleatoriamente no seio de outra fase (sólido, líquido ou gás), a fase dispersante ou contínua⁵⁵. As partículas coloidais são significativamente maiores do que as moléculas de solvente, mas pequenas o bastante para mostrar movimento browniano, o movimento de pequenas partículas resultante do constante bombardeamento por moléculas de solventes. As partículas coloidais são delimitadas por uma dimensão linear R que se encontra na faixa $10 \text{ nm} < R < 1 \mu\text{m}$. Exemplos de partículas coloidais são os vírus, as proteínas, as partículas poliméricas sintéticas e as micelas⁵⁶.

Dispersões poliméricas são usadas em uma ampla variedade de aplicações tais como borracha sintética, tintas, adesivos, aditivos em papéis e tecidos, aditivos para materiais de construção e floculantes^{57, 58}.

Os colóides poliméricos, ou látices, são dispersões coloidais formadas por partículas de um polímero orgânico dispersas em água, que são formadas por cadeias de polímero que cresceram e se agregaram, simultaneamente. Em relação à sua síntese, o processo mais comumente utilizado é o da polimerização em emulsão⁵⁹. Neste processo, monômeros insaturados são dispersos em uma solução aquosa de um surfactante cuja concentração esteja excedendo a concentração micelar crítica (CMC). Quando a concentração de tensoativos supera a CMC, as moléculas de tensoativos excedentes agregam-se para formar pequenos aglomerados coloidais esféricos chamados de micelas. Este fenômeno ocorre a fim

de se diminuir a energia livre da solução. Os tensoativos arranjam-se nas micelas de modo que seus segmentos hidrofóbicos se orientem para o interior e seus segmentos hidrofílicos se orientem para fora das micelas⁶⁰. Quando um monômero insolúvel ou ligeiramente solúvel em água é adicionado, uma pequena fração desse é dissolvida na fase aquosa e a maior parte dos monômeros encontra-se no interior das micelas (porção hidrofóbica). Estas micelas apresentam tamanhos compreendidos entre 10-20 nm. Entretanto, boa parte dos monômeros adicionados (cerca de 95 %) encontram-se na forma de gotas de monômeros (*monomer droplets*, do inglês), que são estabilizados de maneira análoga às micelas, mas apresentam diâmetros muito maiores (1-10 μm)⁶¹.

A polimerização é iniciada por meio de um iniciador geralmente solúvel em água. O iniciador, por sua vez, é uma substância que, ao ser aquecida, sofre cisão homolítica de uma ligação química e libera radicais livres que atacam os sítios insaturados dos monômeros, iniciando a polimerização⁵⁹. Quando ocorre a decomposição do iniciador, ocorre a formação de radicais livres. Estes, por sua vez, ligam-se às moléculas de monômeros via mecanismo radicalar, no qual a ligação π dos monômeros insaturados é rompida homoliticamente e um elétron do radical reage com um elétron do monômero formando uma nova ligação química, restando um elétron desemparelhado. Dessa forma, à medida que os monômeros são adicionados sempre ocorre a formação de um novo radical⁶². Este processo está bem ilustrado na Figura 2.3.

Em princípio, as partículas poliméricas podem ser formadas pela entrada de radicais nas micelas (nucleação heterogênea), pela precipitação de oligômeros em crescimento na fase aquosa (nucleação homogênea) ou pela entrada de radicais

nas gotas de monômeros. Uma vez nucleadas, as partículas poliméricas crescem substancialmente em tamanho, durante a polimerização.

O monômero requerido para a polimerização deve ser transportado das gotas de monômeros por difusão pela fase aquosa por transporte de massa. Entretanto, em casos de monômeros altamente hidrofóbicos, a transferência de massa dos monômeros contidos nas grandes gotas para as partículas em crescimento pela fase aquosa é difusionalmente controlada e isso representa uma limitação do processo de polimerização em emulsão. O transporte em massa destes monômeros pela fase aquosa seria satisfatoriamente diminuído se as gotas de monômeros pudessem ser nucleadas. A nucleação das gotas de monômeros somente ocorreria se a área superficial destas gotas for da mesma ordem de grandeza que a das micelas contendo monômeros⁶¹.

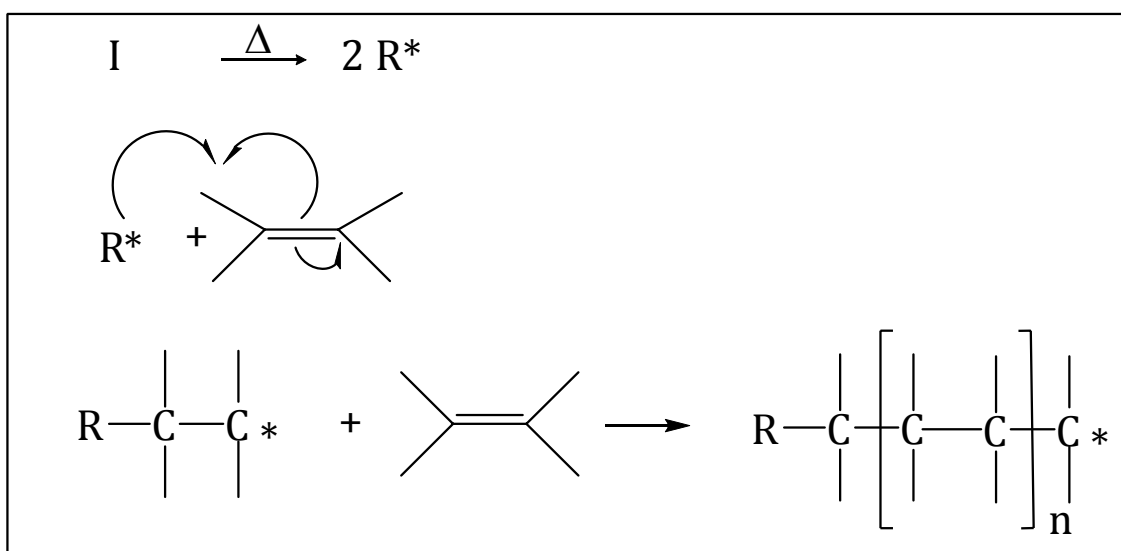


Figura 2.3: Representação esquemática de um processo de polimerização via processo radicalar. O iniciador (I) é decomposto formado radicais (R^*), que por sua vez, se adicionam ao monômero rompendo a ligação π e gerando novos radicais.

2 Revisão Bibliográfica

Ugelstad *et al.*⁶³ foram os primeiros a demonstrar sobre quais condições gotas de monômeros de pequeno tamanho podem ser obtidas. O método usado para reduzir o tamanho das gotas foi adicionar agentes hidrofóbicos (álcoois de longa cadeia ou hexadecano) e aplicar alto cisalhamento nas emulsões formadas gerando miniemulsões. O agente hidrofóbico atuaria impedindo a difusão dos monômeros pela fase aquosa favorecendo a nucleação das gotas de monômeros, enquanto um alto cisalhamento (agitação mecânica e ultrassônica) do sistema reduziria o tamanho das mesmas. O agente hidrofóbico, também chamado de co-estabilizador, retarda a degradação da emulsão por difusão molecular (a baixa taxa de difusão do agente hidrofóbico permite que o monômero permaneça essencialmente equilibrado entre as gotas de monômero), o que confere uma maior estabilidade da emulsão^{61, 64}.

Miniemulsões podem ser entendidas como dispersões de gotas de monômero criticamente estabilizadas, de tamanho compreendido entre 50 - 500 nm, preparadas pelo cisalhamento de um sistema contendo monômero, água, surfactante e um agente hidrofóbico. Reações de polimerização em tais miniemulsões, quando cuidadosamente preparadas, resultam em partículas de látex que possuem tamanho semelhante ao tamanho inicial das gotas de monômero⁶⁵.

Uma típica formulação para uma polimerização em miniemulsão inclui água, monômeros, co-estabilizador, surfactante e o iniciador. A Figura 2.4 ilustra o método utilizado na preparação de uma miniemulsão. O surfactante é dissolvido na água, e o co-estabilizador é dissolvido no(s) monômero(s) sob agitação. A junção das duas soluções sobre forte agitação mecânica e ultrassônica leva à formação de uma miniemulsão.



Figura 2.4: Esquema representativo para a preparação de uma miniemulsão.

Durante o processo de ultrassonicação, as ondas de ultrassom fazem as moléculas oscilarem sob sua posição central conforme as ondas se propagam. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui ao passo que durante a expansão a distância aumenta. A expansão resulta em uma pressão negativa que pode causar a formação de cavidades (bolhas de cavitação) que podem crescer em tamanho. Durante ciclos sucessivos de compressão, as bolhas são forçadas a se contraírem, podendo até mesmo desaparecer totalmente. As ondas de choque produzidas no colapso total das bolhas causam a quebra das gotículas de monômero presentes na circunvizinhança⁶¹. Como consequência, ocorre a diminuição das gotículas de monômero, como está ilustrado na Figura 2.5.

Recentemente, o método de polimerização em miniemulsão tem sido bastante utilizado para a encapsulação de partículas inorgânicas, como por exemplo CaCO_3 ²⁴ e Fe_3O_4 ^{22, 66, 67}, entre outros. Entretanto, no caso da magnetita, alguns trabalhos^{22, 68} têm reportado que a eficiência da encapsulação é maior se miniemulsões inorgânicas forem preparadas anteriormente e depois combinadas com miniemulsões de monômeros.

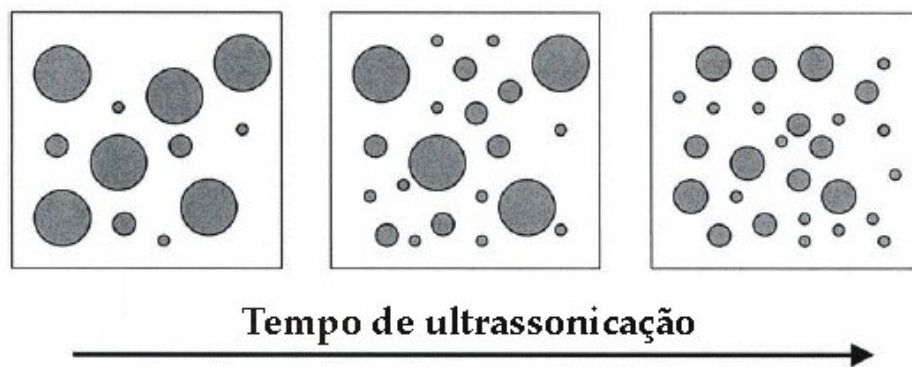


Figura 2.5: Esquema representativo para o efeito da ultrassonicação em uma emulsão.

As miniemulsões inorgânicas são preparadas inicialmente pela hidrofobização de nanopartículas de magnetita hidrofobizada com ácido oléico em um carreador orgânico. A dispersão resultante é então pré-emulsificada em uma solução aquosa concentrada de um surfactante aniônico e, com auxílio de agitação ultrassônica, uma miniemulsão inorgânica magnética é obtida. Após cuidadosa evaporação do solvente orgânico, obtém-se um ferrofluido estável de agregados de magnetita em água. Quando este ferrofluido, por sua vez, é adicionado a uma miniemulsão monomérica e submetido a uma vigorosa agitação mecânica e ultrassônica, ocorre o processo de fusão/fissão das micelas das duas emulsões obtidas anteriormente e apenas micelas híbridas compostas por magnetita e monômeros permanecem, devido à estabilidade adquirida⁶⁴.

Capítulo 3

Técnicas Utilizadas

3 Técnicas Utilizadas

3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é baseada no fenômeno de interferência entre duas ondas. A interferência ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço; resultando em um aumento ou uma diminuição na amplitude total da onda. A interferência construtiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda, resultando no aumento da amplitude total da onda. Se as ondas são radiações eletromagnéticas, um aumento na amplitude corresponde a um aumento na intensidade da radiação, pois a intensidade da onda é proporcional ao quadrado de sua amplitude. A interferência destrutiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales da outra onda, produzindo uma diminuição na amplitude total da onda e uma redução na sua intensidade. O fenômeno da difração, por sua vez, acontece quando duas ondas interferentes encontram um obstáculo de mesma ordem de grandeza de seus comprimentos de onda. Portanto, só é possível obter padrões de difração de camadas de átomos em um cristal se o comprimento de onda da radiação utilizada for comparável às dimensões dos átomos em um cristal, ou seja, a radiação deve ter comprimento de onda em torno de 100 pm, que corresponde à região dos raios X⁵⁴.

O processo de difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons da radiação X pelos átomos de um material analisado que estão dispostos numa rede cristalina. Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um sólido cristalino,

3 Técnicas utilizadas

num determinado ângulo θ , uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde uma outra fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada, como está representado na Figura 3.1 **a**. Para que ocorra a difração de raios X, o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da ordem da radiação incidente e os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um caminho altamente regular⁵⁴.

As condições para que ocorram interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância entre dois planos atômicos, θ é o ângulo entre os raios X incidentes e o plano da rede cristalina e n é um número inteiro, que é chamado de ordem de reflexão⁶⁹.

Os raios X serão refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (3.2)$$

sendo a interferência em outros ângulos destrutiva⁶⁹.

Na técnica de difratometria de raios X de um pó policristalino, uma fonte estacionária monocromática (usualmente a radiação $K\alpha$ do Cu) e um detector móvel exploram a intensidade da radiação difratada como função do ângulo 2θ entre o feixe incidente e o difratado, apresentado na Figura 3.1 **d**.

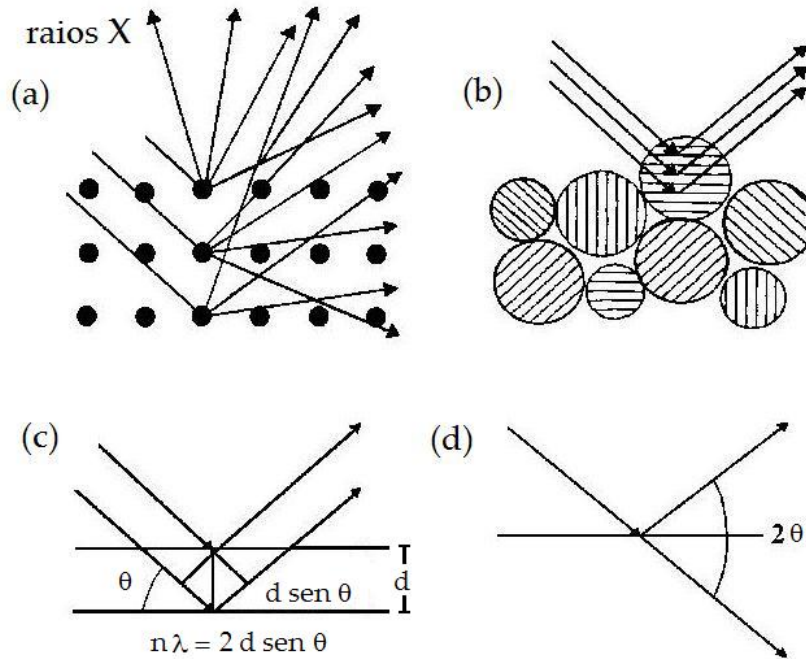


Figura 3.1: Fenômenos envolvidos na difração de raios X. (a) Espalhamento da radiação pelos átomos em um cristal; (b) espalhamento dos raios X por cristalitos (método do pó); (c) condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e (d) representação do ângulo θ .

As linhas de difração ocorrem devido a uma pequena fração das partículas do material que estão orientadas em um ângulo θ adequado com o feixe incidente, proporcionando uma interferência construtiva. Rotacionando a amostra durante a medida, o número de partículas que contribuem para a difração se torna acentuado. Os ângulos de máxima intensidade possibilitam a verificação de fases cristalográficas presentes no material. O padrão é obtido por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios X tira uma impressão digital da amostra. Também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo de célula unitária medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração^{54, 69}.

3 Técnicas utilizadas

No tocante à determinação do tamanho do cristalito, muitos trabalhos têm recorrido à fórmula de Scherer por ser de fácil aplicação. A fórmula de Scherer relaciona a largura a meia-altura β de um pico de difração com o tamanho médio dos grãos cristalinos na direção perpendicular ao conjunto de planos difratantes, \overline{D}_{hkl} :

$$\overline{D}_{hkl} \cong \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.3)$$

onde λ é o comprimento de onda e $2\theta_{hkl}$ é a posição do pico ⁷⁰.

Entretanto, essa fórmula não considera o efeito de possíveis distorções na rede cristalina, pois assume que o alargamento do pico é devido unicamente à pequena dimensão dos cristais. Com relação à distribuição de tamanhos, deve-se observar que o cálculo do tamanho médio de grão a partir da largura a meia-altura do pico pode superestimar o valor real, pois os grãos maiores dão uma forte contribuição à intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico. Adicionalmente, a presença de distorções em quantidade significativa ocasiona um alargamento adicional da linha de difração. Considerando esse alargamento, o tamanho efetivo das regiões cristalinas é menor que a dimensão externa ou tamanho real dos grãos⁷¹.

Diante desse contexto, o método de Rietveld vem ganhando mais aplicação na determinação do tamanho médio dos grãos. O método de Rietveld baseia-se na simulação teórica do espectro completo de DRX a partir de um modelo onde se assume a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios de rede. O espectro simulado é ajustado ao experimental num procedimento numérico onde são refinados vários parâmetros estruturais (parâmetro de rede, orientação

preferencial, fator de temperatura) além de parâmetros que refletem as condições experimentais (geometria utilizada, posicionamento incorreto da amostra, etc.). Dessa forma a confiabilidade dos parâmetros estruturais obtidos dessa maneira é muito maior, pois se utiliza o espectro experimental completo, em vez de um único pico de Bragg^{71, 72}.

3.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à região do espectro entre o visível e as microondas e está situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} . A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. Esse processo é quantizado e o seu espectro vibracional apresenta-se como uma série de linhas, pois a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas geradas se sobrepõem dando lugar as bandas⁷³. O processo de mudança eletrônica, incluindo suas vibrações e rotações associadas, pode ser representado em termos de níveis de energia quantizados⁷⁴.

Um espectro no infravermelho é comumente apresentado em dois formatos: em transmitância (T) ou absorbância (A). Se uma radiação de intensidade I_0 incidir sobre uma amostra, observar-se-á como resposta uma radiação I . A razão entre I e I_0 é conhecida como transmitância, ou seja:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (3.4)$$

3 Técnicas utilizadas

A absorvância, por sua vez, relaciona-se com a transmitância através da Lei de Beer:

$$A = -\log T = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon bc, \quad (3.5)$$

onde ϵ é a absorvância molar da amostra, b é o caminho óptico e c é a concentração da amostra responsável pela absorção da radiação infravermelha⁷⁰.

As posições das bandas que se apresentam no espectro de infravermelho são dadas em número de ondas ($\bar{\nu}$), onde a unidade corresponde a cm^{-1} , sendo o inverso dos comprimento de onda (λ) que é dado em micrômetros (μm), ou seja:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \quad (3.6)$$

onde ν é a frequência da radiação e c é a velocidade da luz no vácuo⁷⁴.

Através da análise da Equação 3.5, é possível observar que apenas 1 % da energia radiante incidente é transmitida quando a absorvância atinge o valor de 2, isso indica que valores maiores para absorvância resultam em uma quantidade muito baixa de energia radiante transmitida, comprometendo a análise do espectro gerado.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. A deformação axial é obtida quando os átomos presentes nos grupos moleculares vibram ao longo do eixo de ligação. As vibrações de deformações angulares correspondem a uma variação dos ângulos de ligação, tanto internos num conjunto de átomos, quanto para grupos de átomos em relação à molécula como um todo. Somente as vibrações que resultam em uma alteração

rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional⁷³.

3.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa^{69, 75}.

O resultado da análise é, em geral, mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. A Figura 3.2 mostra uma curva de decomposição de um material. Ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor (balança registradora) vai registrando essa perda de massa. Instrumentos equipados com computador permitem acompanhar as alterações sofridas pela amostra e podem também fornecer a derivada da curva. Nestes equipamentos, a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt) é denominada DTG (termogravimetria derivativa)⁷⁶.

Vários fatores podem influenciar numa análise termogravimétrica. Se existirem variações nas condições de análise, as curvas de TG podem apresentar resultados que não serão reprodutíveis. Entre os fatores que afetam as curvas de degradação podem ser citados aqueles referentes a: i. amostra (massa, volume e forma física); ii. sonda (forma e natureza), iii. tipo de atmosfera e iv. condições

3 Técnicas utilizadas

operacionais (velocidade de variação de temperatura, tamanho e geometria do cadinho e posicionamento do sensor)⁷⁵.

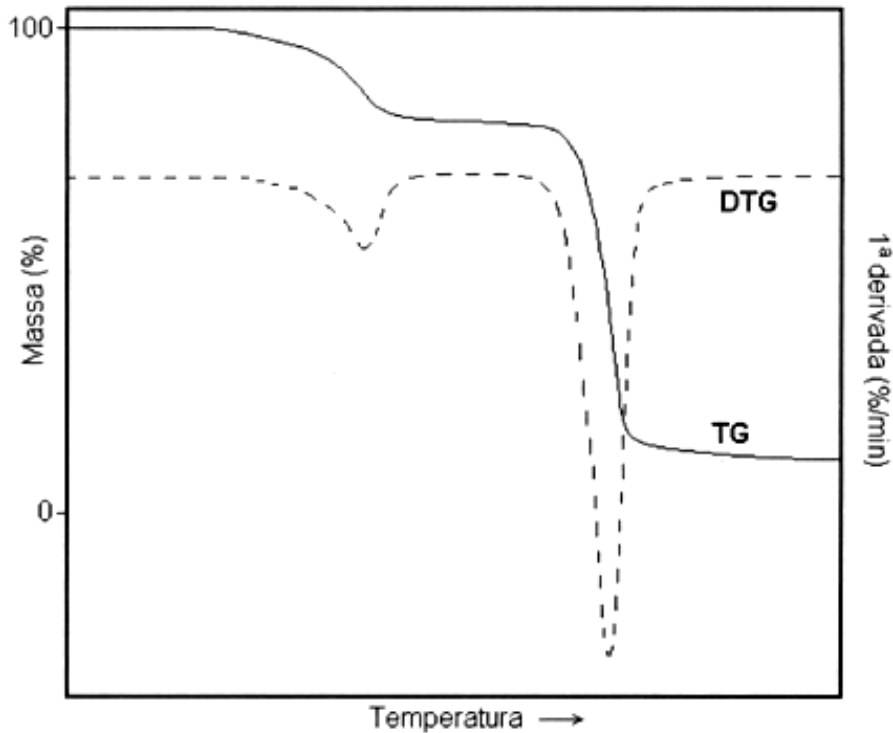


Figura 3.2: Curva de decomposição térmica de um material. A linha contínua ilustra a curva de decomposição térmica (TG) e a linha pontilhada mostra a curva da derivada (DTG)⁷⁵.

A termogravimetria encontra aplicação em diversas áreas, como química, geologia, farmácia, entre outras. Dessa forma, pode-se citar como aplicações da termogravimetria:

- ✓ Decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas de baixa massa molar e de polímeros: determinação da temperatura de decomposição;
- ✓ Pirólise de diversas substâncias;

3 Técnicas utilizadas

- ✓ Determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas;
- ✓ Estudos de degradação e higroscopicidade;
- ✓ Oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas;
- ✓ Curvas de adsorção e dessorção⁷⁵.

3.4 Medidas eletroforéticas

Quando partículas coloidais são expostas ao contato com meios polares (água, por exemplo), a superfície dessas partículas adquire cargas elétricas por diferentes mecanismos como: dissolução de grupos da superfície e adsorção ou dissolução de íons da superfície. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição dos íons da solução na vizinhança. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos para a superfície da partícula e esses contra-íons, por sua vez, atraem íons de carga semelhante à superfície da partícula (co-íons), levando à formação de uma dupla camada elétrica composta de superfícies carregadas e de contra-íons e co-íons distribuídos de maneira difusa no meio polar⁷⁷. Essa distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais. O potencial da interface entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução⁵⁶.

Quando um campo elétrico é aplicado tangencialmente ao longo de uma superfície carregada, as partículas carregadas tendem a se mover numa direção,

3 Técnicas utilizadas

enquanto que os contra-íons tendem a migrar na direção oposta, caracterizando um processo eletrocinético. A magnitude da velocidade de curso da partícula devido ao movimento dirigido no campo elétrico é proporcional à força do campo elétrico aplicado. A constante de proporcionalidade é denominada mobilidade eletroforética, μ_E , da partícula⁷⁷.

O comportamento eletrocinético depende do potencial no plano de cisalhamento entre a superfície da partícula carregada eletricamente e a solução eletrolítica. Esse potencial é chamado de potencial zeta, ζ , ou potencial eletrocinético. O comportamento eletrocinético de uma partícula coloidal está relacionado apenas à natureza da parte móvel da dupla camada elétrica e pode, portanto, ser interpretado somente em termos de potencial zeta ou da densidade de carga na superfície de cisalhamento⁷⁷.

A determinação do ζ fornece consideráveis informações a respeito do comportamento da superfície de sólidos em função do meio dispersante⁷⁸. Por exemplo, a determinação do potencial zeta pode ser útil na elucidação do mecanismo de associação de alguns fármacos a nanopartículas⁷⁹. Alguns métodos experimentais desenvolvidos para determinar o ζ incluem a eletroforese, a eletroosmose e o potencial de sedimentação, sendo a eletroforese a técnica com maior aplicabilidade. Na técnica de eletroforese, as partículas carregadas movem-se em um líquido sob a ação de um campo aplicado. As partículas negativamente carregadas movimentam-se em direção ao anodo e as partículas positivamente carregadas ao catodo. A força de atrito sofrida pelas partículas tende a ser oposta a esse movimento. Quando o equilíbrio de forças é atingido, as partículas movem-se a uma velocidade constante^{77, 78}. A medição da mobilidade eletroforética pela

eletroforese permite então calcular o potencial zeta, através do emprego da relação de Smoluchowski⁸⁰ (Equação 3.7),

$$\zeta = \frac{\mu_E \eta}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (3.7)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε é a permissividade dielétrica relativa do meio (constante dielétrica) e η é a viscosidade da fase dispersora.

3.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momentum angular orbital e nos spins dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria, portanto depende da distribuição eletrônica dos átomos e moléculas^{27,81}.

Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} . Ele é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume, ou seja,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i, \quad (3.8)$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos i nos quais há dipolos de momento $\vec{\mu}_i$, no interior de volume V . V é escolhido suficientemente grande para que haja uma boa média macroscópica, porém pequeno em relação ao tamanho da amostra para que \vec{M} represente uma propriedade magnética local.

3 Técnicas utilizadas

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor intensidade do campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} é relacionado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio. É o vetor \vec{B} que determina o fluxo magnético Φ através de uma superfície S^{27} :

$$\Phi = \int_S \vec{B} \times d\vec{a}, \quad (3.9)$$

onde $d\vec{a}$ é um vetor normal à superfície em cada ponto. Na teoria macroscópica, a magnetização entra nas equações de Maxwell levando informações das propriedades magnéticas do material, através da relação entre \vec{B} e \vec{H} . No Sistema Internacional de Unidades, tem-se que:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (3.10)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$ é a permeabilidade magnética do vácuo²⁷.

Se um material magnético é colocado num campo magnético uniforme, obtém-se como resposta um ciclo de histerese, tal como é ilustrado na Figura 3.3. Considerando somente o quadrado positivo no ciclo, nota-se que a magnetização pode ir de zero ao valor máximo, ou saturação (M_s), com uma pequena mudança no campo aplicado. Isto acontece devido ao gradativo alinhamento dos domínios magnéticos no material, até chegar a um valor máximo de \vec{M} , onde todos os domínios estão alinhados paralelamente com o campo²⁶. Domínios magnéticos são regiões do sólido em que todos os dipolos atômicos são paralelos entre si. O comportamento dos domínios durante o processo de aplicação ou inversão de um

3 Técnicas utilizadas

campo pode ser usado para explicar a natureza do ciclo de histerese de um material²⁶. Os pontos onde a curva intercepta os eixos são conhecidos como coercividade ou força coerciva (H_c) e magnetização remanente (M_r). Materiais que são utilizados para produzir um alto fluxo magnético devem apresentar um ciclo de histerese pequeno, ou seja, um H_c pequeno e uma inclinação grande na curva de $\vec{M} \times \vec{H}$ ⁸².

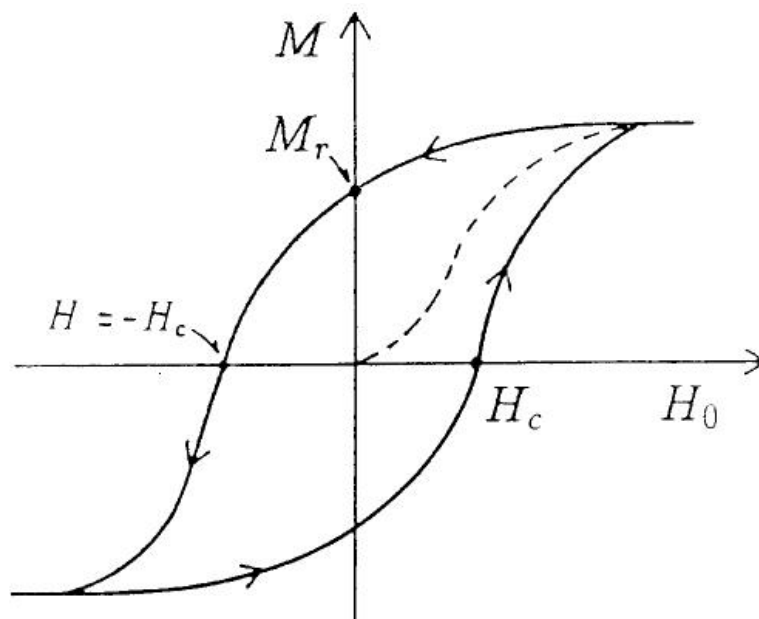


Figura 3.3: Ciclo de histerese de um material magnético²⁷.

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos²⁷.

Diamagnetismo: O diamagnetismo é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema e é caracterizado por ter susceptibilidade negativa e da ordem de grandeza

3 Técnicas utilizadas

de 10^{-5} . Sua origem está relacionada à variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo externo. A explicação clássica deste fenômeno vem da Lei de Lenz, pela qual uma variação no campo magnético resulta numa corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, criando um campo oposto ao aplicado. Este fenômeno ocorre em qualquer átomo, mas, por ser muito fraco, ele só aparece quando o material não apresenta dipolos magnéticos permanentes, ou seja, em átomos ou íons que tenham camadas eletrônicas completas⁸².

Paramagnetismo: Na ausência de um campo magnético externo, os elétrons estão orientados aleatoriamente (Figura 3.4 a) e, por causa do movimento térmico, não interagem. Em presença de campo magnético, o sólido paramagnético tem seus spins alinhados ao longo do campo ou em oposição, e a magnetização resultante é pequena (Figura 3.4 b). Esta propriedade é devido à ausência de comunicação ou ordem magnética entre os spins ou alguma desordem dos spins induzida termicamente. Além disso, os materiais paramagnéticos perdem suas propriedades magnéticas quando o campo magnético externo é retirado⁸³.

Em sistemas de natureza nanométrica, partículas de tamanhos bastante pequenos preferem ficar uniformemente magnetizadas e evitar a formação de domínios.

Sob a ação de um campo externo nulo, a partícula fica entre dois estados equivalentes de magnetização oposta e o seu estado dependerá de seu histórico. A partícula manter-se-á no estado inicial somente em baixas temperaturas. Sob temperatura finita, flutuações térmicas fornecem algumas probabilidades de vencer a barreira de energia ΔE . Se o volume de uma partícula é V , então a barreira

3 Técnicas utilizadas

de energia associada a ser vencida é KV , onde K é a constante de anisotropia. Então, se o tamanho dos monodomínios for reduzido o bastante, KV deve-se tornar menor que as flutuações térmicas de energia, revertendo espontaneamente a direção de magnetização, mesmo na ausência de campo aplicado. Se um campo é aplicado, os momentos magnéticos das partículas tenderão a se desalinhar devido à ação da energia térmica, caracterizando um comportamento paramagnético, onde o momento magnético total é múltiplo de poucos momentos magnéticos atômicos. Entretanto, em tais partículas descritas, o momento magnético total é múltiplo de milhares de momentos magnéticos atômicos, evidenciando o chamado superparamagnetismo⁸⁴. O comportamento superparamagnético é caracterizado num ciclo de histerese por baixos valores de H_c e M_r ⁶⁸.

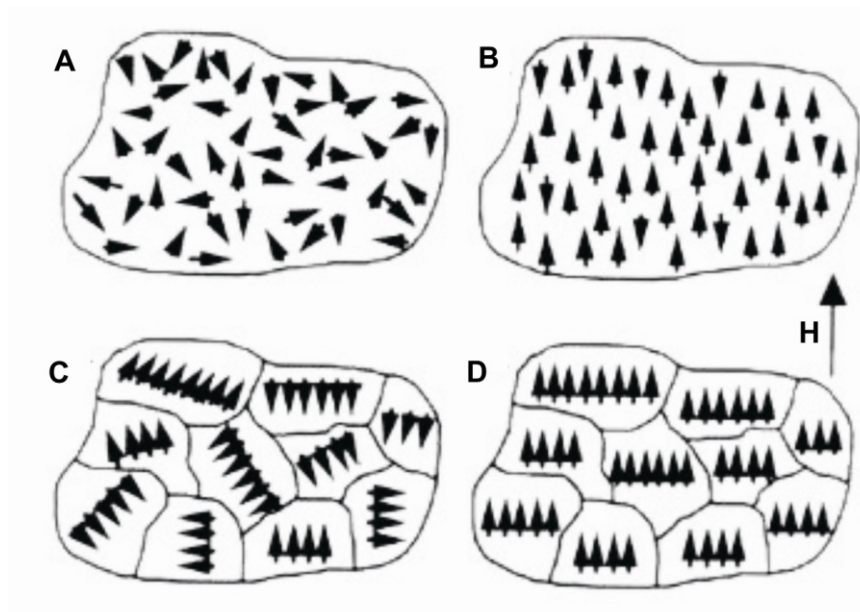


Figura 3.4: Domínios magnéticos em um sólido paramagnético (a e b) e ferromagnético (c e d).

3 Técnicas utilizadas

Ferromagnetismo: Numa escala microscópica, os materiais ferromagnéticos exibem magnetização espontânea mesmo sem qualquer campo aplicado. Em relação a materiais paramagnéticos e diamagnéticos, estes materiais apresentam um módulo da magnetização cerca de várias ordens de grandeza maior do que nos anteriores. Quando um material ferromagnético está na ausência de um campo magnético, os domínios individuais estão ordenados aleatoriamente de modo que a magnetização resultante de uma peça microscópica é muito pequena ou até mesmo nula (Figura 3.4 **c**). Entretanto, na presença de um campo magnético, todos os spins se alinham na direção do campo, resultando numa grande magnetização^{81, 83}, conforme ilustra a Figura 3.4 **d**.

A magnetização espontânea de um material ferromagnético diminui com o aumento da temperatura e torna-se nula acima de um certo valor T_c , chamado de temperatura de Curie²⁷. A explicação para este comportamento foi proposta por Heisenberg com o advento da mecânica quântica em 1907. De acordo com Heisenberg, a magnetização de materiais ferromagnéticos é devida à interação entre os spins dos elétrons (interação de intercâmbio). Dessa forma, para $T > T_c$, embora exista interação entre os spins, esta interação é suprimida pela agitação térmica e assim não comportam-se cooperativamente, aparentando que não existe interação entre os spins, dando origem ao paramagnetismo. Com a diminuição da temperatura, a interação entre os spins passa a ser cada vez mais relevante (interação positiva) e, para $T < T_c$, os efeitos da agitação térmica são pequenos em relação as forças de interação entre os momentos magnéticos e os spins devem se alinhar. Este alinhamento faz com que exista um campo interno sem a presença de um campo externo, que é a magnetização espontânea⁸¹.

3 Técnicas utilizadas

Antiferromagnetismo: A origem do antiferromagnetismo é similar à origem do ferromagnetismo. A principal diferença é que, enquanto o alinhamento dos spins num material ferromagnético se dá de forma paralela, num material antiferromagnético, este alinhamento ocorre em sentido oposto. Como os momentos magnéticos em posição antiparalela nesses materiais são iguais, o momento magnético resultante é nulo^{81, 83}. A magnetização nula apresentada por esses materiais é resultado de uma interação de intercâmbio negativa entre dois íons vizinhos, originando ordenamentos magnéticos mais complexos que o ferromagnético²⁷.

Ferrimagnetismo: Assim como no antiferromagnetismo, os materiais ferrimagnéticos também são caracterizados por interação de intercâmbio negativa. Entretanto, como os momentos magnéticos vizinhos são diferentes, a magnetização resultante é diferente de zero. Um exemplo clássico de materiais que apresentam ferrimagnetismo são as ferritas. As ferritas são compostos conhecidos por apresentarem uma estrutura do tipo espinélio (descrita na Seção 2.1). Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras distribuídos de forma que os spins fiquem opostos uns aos outros, caracterizando o ferrimagnetismo.

Um dos instrumentos mais utilizados para medidas de magnetização é o magnetômetro de amostra vibrante (MAV). Ele utiliza como princípio de funcionamento a Lei de Faraday, e através dele, é possível medir a coercividade, a remanência e a magnetização de saturação dessas amostras⁸⁴.

Capítulo 4

Metodologia Experimental

4 Metodologia Experimental

4.1 Materiais

Os reagentes sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P. A., Vetec, Brasil), sulfato férrico nonahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, P. A., Brasil), hidróxido de amônio (NH_4OH , 24-28%, CRQ, Brasil), dodecilsulfato de sódio (SDS) ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NaO}_4\text{S}$, 90%, Synth, Brasil), octano (C_8H_{18} , P. S., Vetec, Brasil), hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, P. A., Vetec, Brasil), persulfato de amônio (APS) ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), P. A., Cromoline, Brasil), ácido oléico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, P. S., Vetec, Brasil), ácido metacrílico (MAA, Figura 4.1 a) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 99%, Aldrich, Alemanha), ácido nítrico (HNO_3 , 64-66%, Synth, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH , P. A., Vetec, Brasil) e etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, P. A., Cromoline, Brasil) foram utilizados como recebidos. Anteriormente à polimerização, o metacrilato de metila (MMA, Figura 4.1 b) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Proquigel, Brasil) foi purificado pela adição de uma solução de NaOH 5% (massa/volume) para a separação do inibidor (metil-hidroquinona) presente no monômero que foi utilizado na reação de copolimerização em miniemulsão. O mesmo procedimento não foi usado para o MAA devido a sua solubilidade em água, como também pelo fato de ele ter sido usado em uma pequena porcentagem em massa (5%), em termos de composição monomérica.

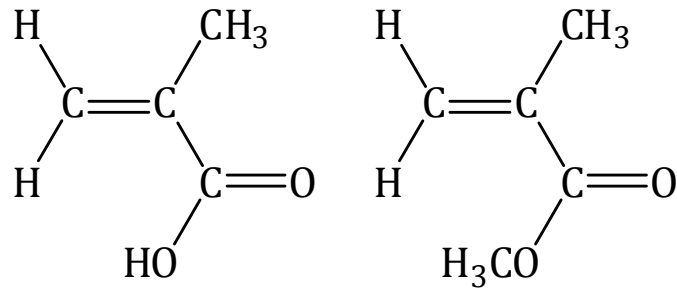


Figura 4.1: Estrutura química dos monômeros utilizados neste trabalho. (a) Ácido metacrílico (MAA) e (b) metacrilato de metila (MMA).

4.2 Síntese de nanopartículas de magnetita hidrofobizadas

As partículas de magnetita utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo método da coprecipitação química. Este método consiste na coprecipitação de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ pela adição de uma solução de NH₄OH concentrada em uma mistura de soluções de seus sais que mantenha a razão molar Fe³⁺/Fe²⁺ igual a 2 até alcançar um pH em torno de 11 à temperatura ambiente.

Neste trabalho, para a síntese de 20 g de magnetita, 24,0 g de FeSO₄ · 7H₂O (0,086 mol de Fe²⁺) e 48,5 g de Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O (0,173 mol de Fe³⁺) foram dissolvidos em aproximadamente 200 mL de água bidestilada até completa solubilização. Em seguida, sob vigorosa agitação mecânica, 120 mL de NH₄OH (20 mL em excesso) foram adicionados rapidamente até pH = 11. Após 30 minutos, ácido oléico foi adicionado (para quantidades ver Tabela 4.1) e o sistema permaneceu sob agitação mecânica por mais 30 min. Após decantação, as partículas de magnetita foram separadas do sobrenadante e redispersas em água destilada por várias vezes até que o pH do meio atingisse a neutralidade. Então, fez-se uma última lavagem com água bidestilada e uma com etanol e, após secagem à vácuo a temperatura ambiente, obteve-se um pó que foi utilizado no preparo dos

Tabela 4.1: Tipos de magnetitas hidrofobizadas neste trabalho. r_{AO/Fe_3O_4} é a razão mássica entre ácido oléico e magnetita.

Amostra	Massa de magnetita (g)	Massa de ácido oléico adicionada (g)	r_{AO/Fe_3O_4}
Magnetita I	20	5	0,25
Magnetita II	20	10	0,50

ferrofluidos. Para efeitos de comparação, magnetita sem ácido oléico foi também sintetizada nas mesmas condições e seca a vácuo para posterior caracterização.

4.3 Preparo dos ferrofluidos

Para o preparo dos ferrofluidos, uma determinada quantidade do pó composto por magnetita e ácido oléico como descrito acima (para detalhes ver Tabela 4.2) foi adicionado a 5,660 g de octano. Após 30 min de agitação mecânica e 5 min de agitação ultrassônica em banho de gelo ($f = 37$ kHz, $P = 35$ W, Elmasonic S15H, Elma, Alemanha), uma dispersão de magnetita em octano foi obtida e em seguida adicionada a uma solução aquosa (3% em massa) de SDS. A mistura foi então agitada vigorosamente por 1 h e submetida à agitação ultrassônica por 15 min. Devido fato de o ponto de ebulição do octano ser 126°C à pressão atmosférica e levando-se em consideração que uma rápida evaporação desse reagente causa a desestabilização da emulsão, o sistema foi cuidadosamente evaporado por 6 h a uma faixa de temperatura de 80-85°C, obtendo-se uma estável dispersão de magnetita em água. Experimentalmente foi observado que a adição de 1 mL de

água a cada 30 min foi necessária para compensar a evaporação de água durante o preparo dos ferrofluidos.

4.4 Encapsulação das partículas de magnetita

A miniemulsão de metacrilato de metila e ácido metacrílico foi preparada através da adição dos monômeros e do hexadecano (agente hidrofóbico) a uma solução aquosa de SDS. Após agitação mecânica por 1 h para pré-emulsificação, a miniemulsão foi obtida pela agitação ultrassônica por 15 min para formar a miniemulsão em banho de gelo (para prevenir polimerização).

Para a encapsulação das partículas de magnetita, o ferrofluido anteriormente preparado e a miniemulsão dos monômeros foram combinados e submetidos à agitação ultrassônica por mais 15 min em banho de gelo. A miniemulsão resultante foi transferida para um balão reacional de vidro com três entradas, acoplado a um condensador, termômetro e um agitador mecânico. Após purga com nitrogênio gasoso por 30 s, a reação de polimerização foi iniciada pela adição de persulfato de amônio e elevação da temperatura de polimerização a 80°C. A temperatura da reação foi mantida por 4 h entre 80-85 °C com contínua agitação mecânica. A adição de iniciador foi dividida igualmente em duas vezes e, após 2 h de reação, o iniciador foi novamente adicionado ao sistema. Após a polimerização, um látex estável foi separado de partículas coaguladas, que permaneceram no fundo do recipiente. A Tabela 4.2 contém em detalhes as proporções dos ingredientes utilizados. A Figura 4.2 mostra um esquema representativo do processo de obtenção dos látices magnéticos.

Tabela 4.2: Ingredientes utilizados na preparação dos látices magnéticos.

Látex	I	II	III	IV	V
Magnetita I	0,962 g	1,754 g	-	-	-
Magnetita II	-	-	1,132 g	2,034 g	-
Octano	5,661 g	5,661 g	5,661 g	5,661 g	-
SDS^(a)(ferrofluido)	0,808 g	0,737 g	0,792 g	0,712 g	-
H₂O (ferrofluido)	26,923 g	24,561 g	26,415 g	23,729 g	-
MAA	0,385 g	0,351 g	0,377 g	0,339 g	0,426 g
MMA	7,308 g	6,667 g	7,170 g	6,441 g	8,085 g
Hexadecano^(b)	0,308 g	0,281 g	0,302 g	0,271 g	0,340 g
SDS^(c) (polimerização)	0,077 g	0,070 g	0,076 g	0,068 g	0,979 g
H₂O (polimerização)	63,077 g	65,439 g	63,585 g	66,271 g	90,000g
Iniciador^(d)	0,154g	0,140 g	0,151 g	0,136 g	0,170 g
Total	100,000 g	100,000 g	100,000 g	100,000 g	100,000 g
<i>%sólidos esperada</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

(a) SDS(ferrofluido)/ H₂O(ferrofluido) = 0,03

(b) Hexadecano/monômeros = 0,04

(c) SDS (polimerização)/ H₂O (polimerização) = 0,01

(d) Iniciador/monômeros = 0,02

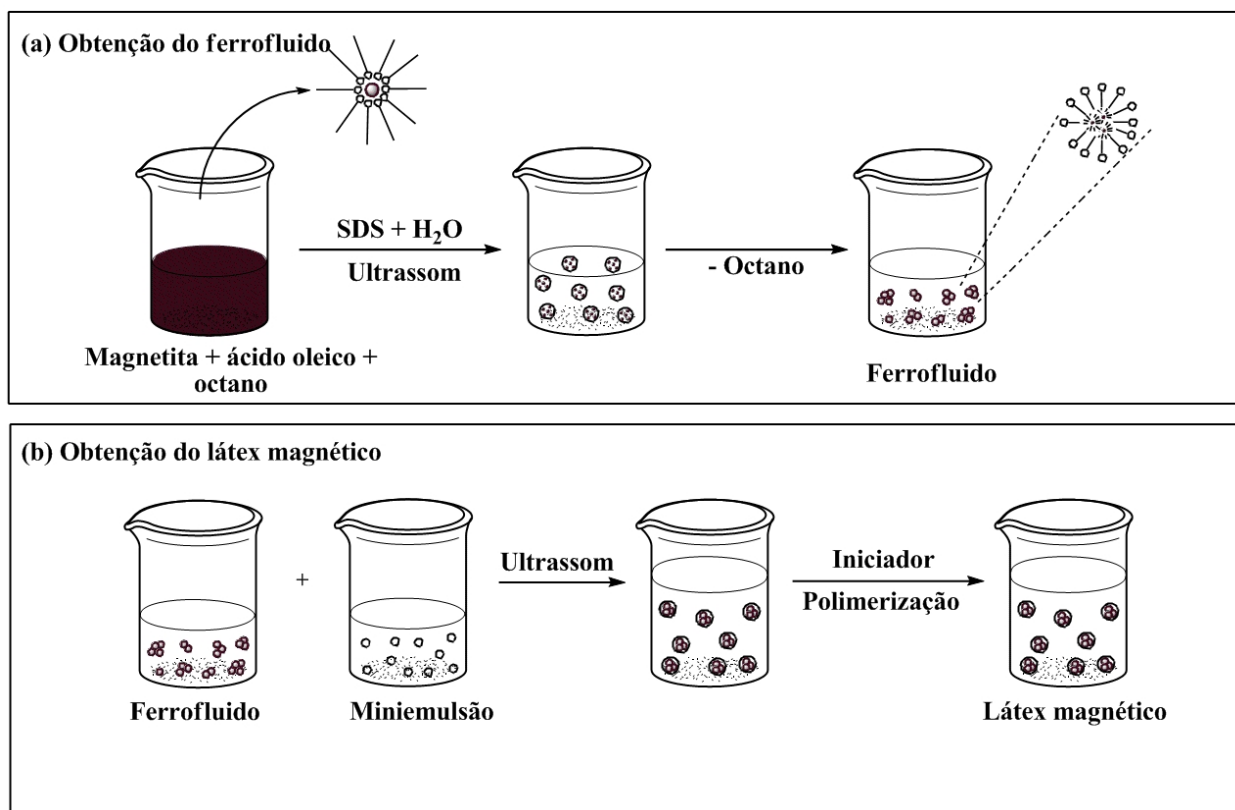


Figura 4.2: Esquema representando a obtenção de látex magnético.

Cinco tipos de látices foram sintetizados. Os látices I e II possuem uma razão mássica magnetita/monômeros de 10 % e 20 % e uma razão mássica magnetita/ácido oléico (r_{AO/Fe_3O_4}) de 0,25, respectivamente. Da mesma forma, os látices III e IV possuem uma razão mássica magnetita/monômeros de 10 % e 20 %, mas a razão mássica ácido oléico/magnetita (r_{AO/Fe_3O_4}) utilizada foi 0,50. Para efeitos de comparação, um látex sem magnetita também foi sintetizado nas mesmas condições que os demais, e foi denominado látex V. Estes parâmetros experimentais estão dispostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Razões mássicas entre ácido oléico e magnetita (r_{AO/Fe_3O_4}) e magnetita e monômeros ($r_{Fe_3O_4/monômeros}$) utilizadas nesse trabalho.

Látex	r_{AO/Fe_3O_4}	$r_{Fe_3O_4/monômeros}$
I	0,25	0,10
II	0,25	0,20
III	0,50	0,10
IV	0,50	0,20

4.5 Determinação de sólidos

A determinação de sólidos não voláteis foi definida como a fração em massa de uma dada amostra de látex que não vaporizou quando deixada a 100 °C. Essa determinação foi realizada através do convencional método gravimétrico, que consiste na pesagem de uma dada massa de látex, $m_{látex}$, e após secagem em estufa a 100 °C até peso constante, a amostra é pesada novamente e o teor de sólidos é obtido a partir da Equação 4.1.

$$\%_{sólidos} = \frac{m_{seco}}{m_{látex}}, \quad (4.1)$$

onde m_{seco} é a massa da amostra após evaporação.

Todos os ingredientes utilizados na síntese dos látices sintetizados nesse trabalho foram calculados de modo a obter um látex com 10 % de sólidos ($\%_{sólidos} = 10$), como disposto na Tabela 4.2. Essa porcentagem foi calculada pela divisão da massa total dos componentes com ponto de ebulição maior que o da

água pela massa total dos componentes. De modo a conhecer o erro envolvido nessa análise, os experimentos de determinação de sólidos não voláteis foram realizados em triplicatas.

4.6 Coagulação dos látices

Os látices foram coagulados pela adição de etanol às dispersões poliméricas. Após coagulação, os látices foram lavados com água destilada até que a condutância do sobrenadante fosse semelhante à da água. Os látices foram então secos à vácuo em temperatura ambiente por 12 horas. Os agregados foram pulverizados e submetidos a uma peneira mesh (n° 80), o que levou a formação de um pó de coloração variável com a quantidade de magnetita presente na composição de cada látex.

4.7 Caracterização das partículas

As partículas foram caracterizadas quanto a sua estrutura cristalina (DRX), composição química (FTIR), estabilidade térmica (TG), carga superficial (potencial zeta) e resposta magnética (MAV).

4.7.1 Difração de raios X (DRX)

A fase cristalina dos látices e das partículas de magnetita hidrofobizadas foi identificada por medidas de difração de raios X utilizando uma radiação Cu K α (1,54056 Å) a 30 kV/30 mA em um difratômetro de raios X Lab-X, Shimadzu,

4 Metodologia Experimental

modelo XRD 6000, numa varredura angular 2θ de 10-80 °C, em intervalos de 0,02°, e com um tempo de 1,20 s por intervalo. O software PCPDFWIN, versão 1.20, que possui um banco de dados proveniente do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), foi utilizado para a identificação das fases cristalinas.

O método de Rietveld foi utilizado para a determinação do tamanho do cristalito dos parâmetros de rede da magnetita nas partículas sintetizadas. A análise foi desenvolvida utilizando o programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) versão 2.058, por meio de um padrão de difração de raios X obtido da literatura para a magnetita⁸⁵. A estrutura cristalina é refinada de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o melhor possível do difratograma observado.

4.7.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 470 FTIR. A técnica utilizada foi a de transmissão em pastilhas de KBr, na região de comprimento de onda compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.7.3 Análise termogravimétrica

Os estudos de análise termogravimétrica (TG) foram realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo 60H, para as partículas de látex com e sem magnetita e para as partículas de magnetita sintetizadas. Duas a cinco miligramas

das partículas foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de N₂ (50 ml/min).

4.7.4 Medidas eletroforéticas

As medidas de mobilidade eletroforética, μ_E , das partículas poliméricas magnéticas e da magnetita pura foram realizadas usando um equipamento Zeta-Meter 3.0+ (Zeta-Meter Inc., EUA). As medidas de mobilidade eletroforética foram desenvolvidas em valores de pH entre 2 e 11 e em constante força iônica de NaNO₃ 10⁻³M para todas as partículas obtidas. O pH foi ajustado pela adição de soluções de NaOH e HNO₃. Um pHmetro Micronal, modelo B474, Brasil, foi usado para determinação do pH das dispersões.

As dispersões utilizadas neste experimento foram preparadas a partir da dispersão de 0,0050 g das partículas poliméricas magnéticas e da magnetita seguida da adição de 50 mL da solução salina. A dispersão formada foi então ultrassonicada por 2 min e deixada em repouso por cerca de 14 h para a medição da μ_E . O potencial zeta, então, foi calculado pela aplicação da Equação 3.7. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente (27°C ±2°C).

4.7.5 Magnetização de amostra vibrante (MAV)

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) operando com campos magnéticos entre -12 e 12 kOe para as partículas de magnetita pura e para as partículas poliméricas magnéticas.

4 Metodologia Experimental

Uma descrição mais detalhada do equipamento utilizado pode ser encontrada em trabalho já publicado recentemente⁸⁶.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5 Resultados e discussão

5.1 Aspectos gerais

No sentido de obter uma encapsulação homogênea das partículas em matriz de poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico), as partículas sintetizadas pelo método convencional da coprecipitação foram hidrofobizadas com ácido oléico e redispersas em octano. O processo de miniemulsificação foi então aplicado para a obtenção de miniemulsões inorgânicas. Mesmo em miniemulsões inorgânicas, a adição de agente hidrofóbico é requerida para promover a estabilização das mesmas²². Entretanto, os ferrofluidos sintetizados nesse trabalho mostraram-se estáveis e não tiveram a adição de hexadecano em sua preparação. Resultado semelhante foi também encontrado por outros trabalhos na literatura. Ramírez e Landfester⁶⁸ atribuíram esse resultado ao fato de o ácido oléico não atuar somente como um agente de cobertura das nanopartículas de magnetita, protegendo-as de aglomeração e oxidação, mas também como um agente de pressão osmótica que se opõe ao processo de difusão molecular na fase aquosa, o que confere estabilidade a emulsão.

Como descrito no capítulo 2 dessa dissertação, o método desenvolvido por Wang e colaboradores⁴⁷ mostrou-se eficiente para a produção de ferrofluidos aquosos a base de magnetita. No entanto, a quantidade de surfactante exigida para a estabilização dos mesmos foi altíssima (uma solução aquosa de dodecilbenzenosulfonato de sódio 15% em massa foi utilizada no preparo dos ferrofluidos). Pelo método desenvolvido nesse trabalho, ferrofluidos aquosos

puderam ser obtidos com uma concentração de surfactante cinco vezes menor (ver legenda da Tabela 4.2) e mostraram estabilidade suficiente até a encapsulação de suas partículas em uma matriz polimérica. Por outro lado, o mecanismo de estabilização dos ferrofluidos é semelhante nos dois casos. De acordo com alguns trabalhos publicados na literatura, quando o ácido oléico é adicionado às partículas de magnetita em meio básico, ocorre uma reação de neutralização, gerando íons oleato no meio. Estes íons, por sua vez, possuem acentuada polaridade em relação ao ácido oléico e suas carboxilas neutralizadas interagem fortemente com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na superfície das partículas^{30, 41, 87}. As cadeias carbônicas (porção hidrofóbica) ficam radialmente orientadas como ilustra a Figura 2.2. Entretanto, com a adição de um segundo surfactante, como o SDS utilizado nesse trabalho, as porções hidrofóbicas de suas moléculas ficam em contato com as porções hidrofóbicas dos íons oleato, enquanto as porções hidrofílicas ficam direcionadas para a fase aquosa, permitindo a estabilização das partículas por uma bicamada de surfactantes, como está ilustrado na Figura 5.1.

Quando esses ferrofluidos foram combinados com as miniemulsões monoméricas sob agitação mecânica e ultrassônica, ocorreu o processo de fusão/fissão das micelas. Dessa forma, os íons oleato permitiram a estabilização das partículas de magnetita na interface magnetita/monômeros enquanto que o SDS proveniente das duas miniemulsões estabilizam as partículas de látex na interface polímero/água.

Conseqüentemente, os látices magnéticos resultantes da polimerização em miniemulsão foram estáveis por vários meses. A Figura 5.2 mostra uma imagem dos látices sintetizados, bem como as partículas obtidas da coagulação dos mesmos.

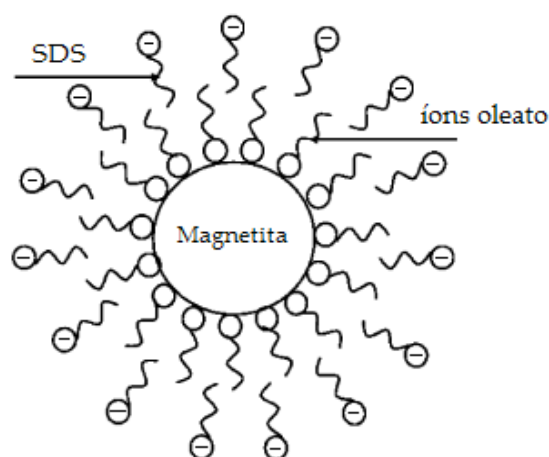


Figura 5.1: Representação esquemática de uma nanopartícula de magnetita coberta por uma dupla camada de surfactante.

Os resultados da porcentagem de sólidos dos látices sintetizados encontram-se na Tabela 5.1. Os resultados obtidos indicam que a porcentagem de sólidos para os látices magnéticos (látices I-IV) é inferior à porcentagem de sólidos do látex sem magnetita (látex V).

Alguns trabalhos na literatura, como o desenvolvido por Mori e Kawaguchi⁸⁸, que obteve látices acrílicos a base de estireno e um ferrofluido comercial por polimerização em miniemulsão, relataram que os látices sintetizados com hexadecano apresentaram valores menores de porcentagem de sólidos do que os látices magnéticos obtidos sem esse reagente. De acordo com os autores, o hexadecano, que é um típico agente hidrofóbico, atua suprimindo a difusão dos monômeros causando, como consequência, uma menor conversão monômero-polímero, permitindo a formação de partículas sem magnetita. A formação de partículas sem magnetita seria resultante da separação de fases entre monômero e hexadecano.

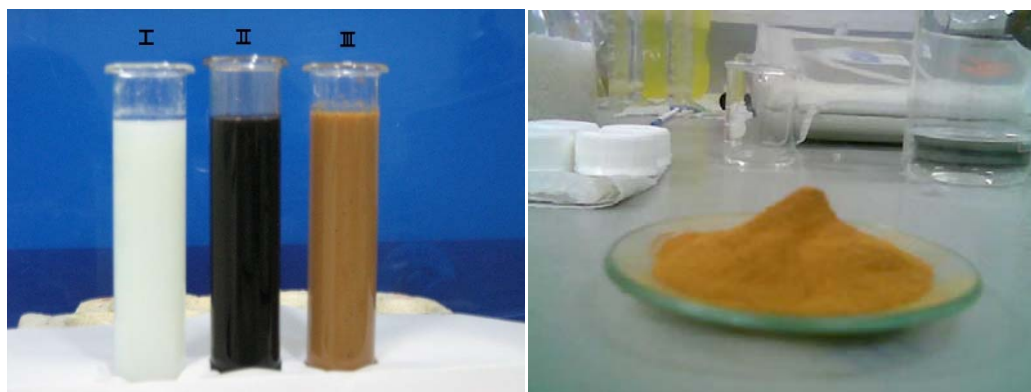


Figura 5.2: Imagens das amostras obtidas nesse trabalho. Na imagem à esquerda, os tubos numerados I, II, III correspondem a látex V (sem magnetita), ferrofluido e látex I, respectivamente. A imagem à direita ilustra o pó obtido a partir da coagulação do látex.

Tabela 5.1: Porcentagem de sólidos dos látices obtidos.

Látex	%<i>sólidos</i>
I	8,69 ± 0,04%
II	8,12 ± 0,05%
III	8,85 ± 0,07%
IV	8,43 ± 0,07%
V	9,53 ± 0,07%

Observando os resultados para os látices I-IV, nota-se que é possível que o hexadecano cause tal resultado, mas não seria o fator preponderante, pois o látex V, que possui hexadecano nas mesmas proporções que os demais látices, possui uma porcentagem de sólidos muito próxima à esperada. De fato, o látex V obteve uma porcentagem de sólidos de 9,5 %, isto é, ocorreu conversão de 95 % dos monômeros utilizados. Isto indica que o hexadecano não seria o fator preponderante na conversão dos monômeros a polímero. Por outro lado, o que difere os látices I-IV é a razão entre ácido oléico e magnetita (r_{AO/Fe_3O_4}) e a razão entre magnetita e monômeros ($r_{Fe_3O_4/monômeros}$). Uma análise mais detalhada sobre as variáveis do processo na conversão dos monômeros a polímero foi realizada a partir dos resultados de análise termogravimétrica e está descrita na Seção 5.4.

5.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.3 mostra os resultados da difração de raios X para as partículas de magnetita hidrofobizadas, sintetizadas nesse trabalho. O espectro de raios X dos materiais consistiu em picos ligeiramente alargados e de baixa intensidade, como esperado para materiais nanocristalinos^{89, 90}. As posições e intensidades relativas dos picos no espectro permitiram identificar a estrutura e a composição das amostras. Dois tipos de magnetitas hidrofobizadas foram sintetizados nesse trabalho. As posições e a largura dos picos observados para os dois tipos de magnetita foram as mesmas, o que indica que a quantidade de ácido oléico adicionada a cada uma das amostras não influenciou nas propriedades estruturais das partículas após a sua síntese.

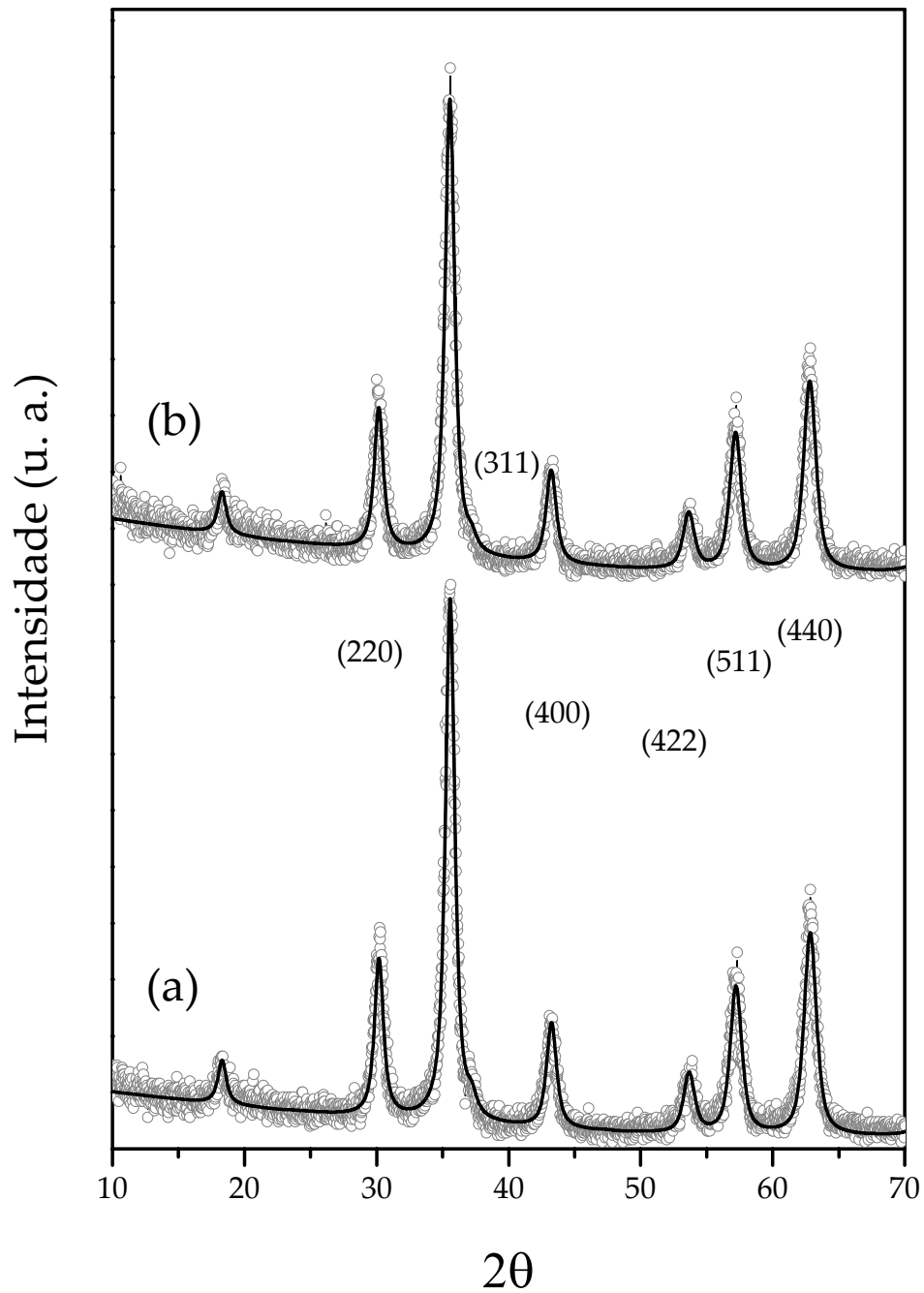


Figura 5.3: Difratoograma das partículas de (a) magnetita I e (b) magnetita. Linhas contínuas: difratogramas obtidos experimentalmente; círculos vazios: difratogramas obtidos a partir do método de Rietveld.

No gráfico, a curva **a** corresponde à magnetita I e a curva **b** corresponde à magnetita II, respectivamente. Pode ser visto que as posições dos picos observados nos espectros foram muito semelhantes ao difratograma obtido pelo método de Rietveld (círculos vazios). Esses picos possuem as maiores intensidades nos difratogramas e ocorreram exatamente em $2\theta = 30,2, 35,6, 43,2, 53,6, 57,2$ e $62,8^\circ$. Quando partículas de magnetita sofrem reações de oxidação, produtos como hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) podem ser formados, como já foi discutido nesse trabalho na Seção 2.1. Picos nas posições $2\theta = 23,5, 33,4, 37,6, 48,0$ e $54,2^\circ$ (PDF n°46-1436) relativos a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ não foram encontrados nos difratogramas, indicando que esta fase não foi formada durante a coprecipitação das partículas. De acordo com a literatura, os picos relatados para a maghemita ($2\theta = 30,2, 35,6, 43,3, 53,7, 57,3$ e $62,9^\circ$, PDF n° 39-1346) ocorrem em posições semelhantes às posições observadas para a magnetita. Isso se deve ao fato de que tanto magnetita quanto maghemita apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina, o que acarreta em valores semelhantes tanto para as posições dos picos (e suas intensidades relativas) quanto para as distâncias interplanares entre os planos cristalinos d^{42} . De fato, trabalhos na literatura têm reportado que as constantes dos retículos cristalinos dos dois óxidos são muito próximas. Para a magnetita, tem-se um valor de $8,346 \text{ \AA}$ e para a maghemita, este valor é $8,396 \text{ \AA}^{91}$. Visualmente, a maghemita é um óxido de ferro caracterizado por uma coloração marrom-avermelhada e pouca magnetização, enquanto a magnetita apresenta coloração preta e é fortemente magnética. Dessa forma, quando presente em traços, torna-se impossível distingui-las somente pela cor. Por outro lado, a magnetita resultante do método da coprecipitação utilizado nesse trabalho mostrou-se densa, de coloração preta e fortemente magnética, sendo facilmente

atraída por um ímã. Considerando estes aspectos, as partículas magnéticas sintetizadas nesse trabalho foram indexadas como magnetita, como está representado na Figura 5.3. A Tabela 5.2 mostra os resultados de DRX para as magnetitas hidrofobizadas, bem como para o padrão de referência.

Tabela 5.2: Dados de DRX para as partículas sintetizadas.

Magnetita I			Magnetita II			Magnetita*			
2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	hkl
30,2°	2,96	32	30,2°	2,96	31	30,1°	2,97	30	(220)
35,6°	2,52	100	35,6°	2,52	100	35,4°	2,53	100	(311)
43,2°	2,09	19	43,2°	2,09	20	43,1°	2,10	20	(400)
53,6°	1,71	9	53,6°	1,71	28	53,4°	1,71	10	(422)
57,2°	1,61	28	57,2°	1,61	30	56,9°	1,62	30	(511)
62,8°	1,48	42	62,8°	1,48	42	62,5°	1,48	40	(440)

2θ é o ângulo de incidência da radiação, d é a distância interplanar entre os planos cristalinos, I/I_0 é a intensidade relativa de cada pico e hkl é o índice (índice de Miller) referente a cada plano cristalino.

*O padrão de referência utilizado foi obtido do banco de dados do ICDD (PDF nº19-0629).

A Figura 5.4 mostra os difratogramas obtidos para as partículas poliméricas magnéticas sintetizadas. Os resultados revelaram que os picos observados para as magnetitas hidrofobizadas apareceram nas mesmas posições para as partículas poliméricas, o que indicou a presença de magnetita na matriz polimérica. Adicionalmente, os difratogramas obtidos para estas partículas revelaram a presença de picos nas posições $2\theta = 37,76$ e $44,02^\circ$. Estes picos são relacionados ao surfactante utilizado neste trabalho, o dodecilsulfato de sódio (SDS) (PDF n° 39-1996). Uma explicação para a existência desses picos reside no fato que, nos látices, as moléculas do SDS interagem por ligações de hidrogênio com grupos carboxilas provenientes do ácido metacrílico na superfície das partículas de látex, como já publicado por alguns pesquisadores⁹². Como descrito na Seção 2.2, para um típico processo de polimerização em miniemulsão é necessário que a concentração do SDS no meio exceda a concentração micelar crítica (CMC). A CMC do SDS reportada na literatura encontra-se na faixa entre 0,004 e 0,01 M, dependendo do pH e da concentração de outros eletrólitos⁹². Neste trabalho, entretanto, uma maior quantidade de SDS foi necessária para a estabilização dos ferrofluidos, de modo que a concentração molar total de SDS usada no experimento foi de aproximadamente 0,03 M, ou seja, cerca de três vezes maior do que a CMC.

Dessa forma, quando os látices foram coagulados pela adição de etanol, as dispersões foram desestabilizadas e grandes aglomerados foram formados. Esses aglomerados foram lavados com água destilada e secos a vácuo, mas devido à alta concentração de SDS no meio, é possível que uma fração de SDS permaneça no interior dos agregados e seja responsável pela existência desses picos nos difratogramas obtidos.

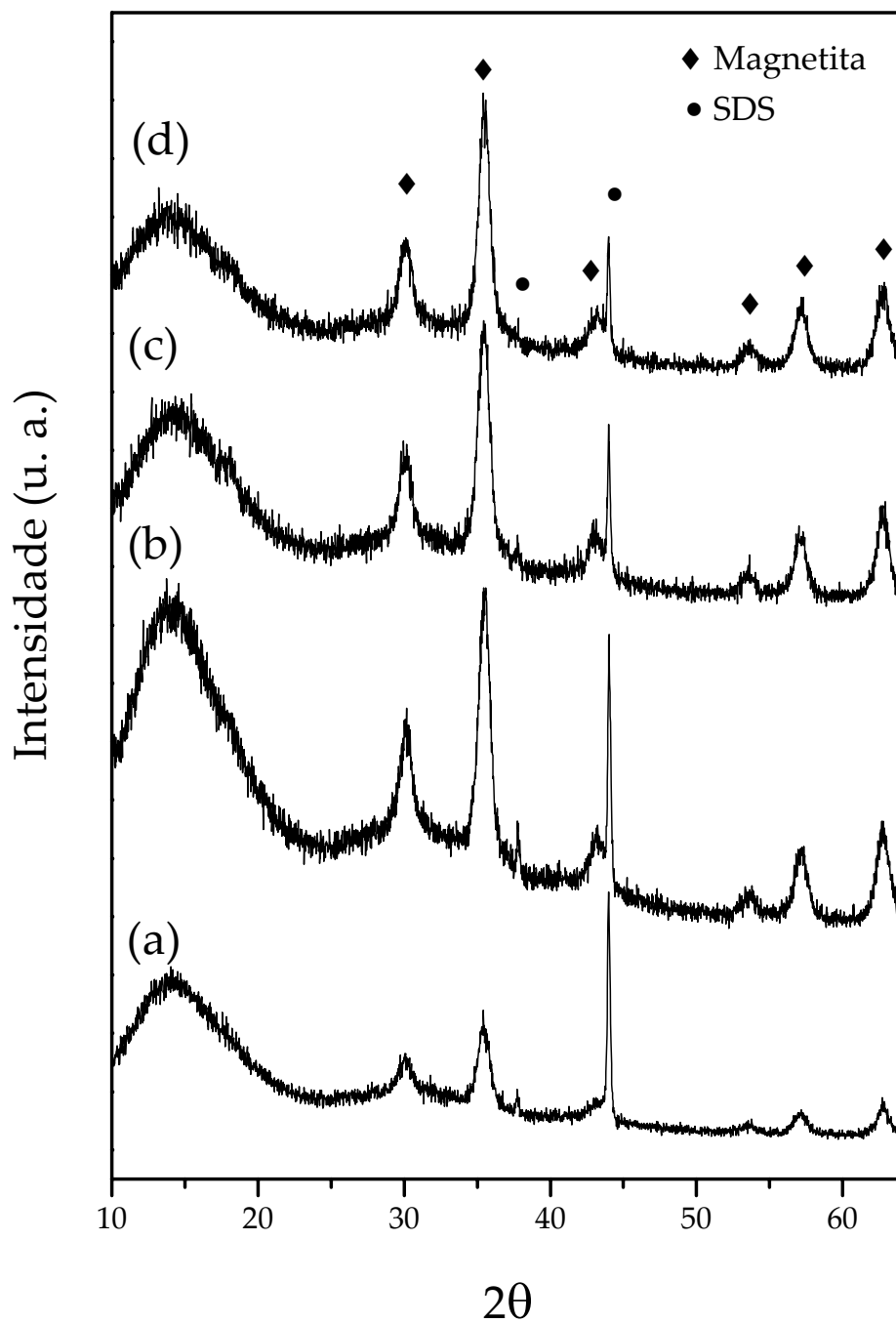


Figura 5.4: Difratoograma das partículas de (a) látex I, (b) látex II, (c) látex III e (d) látex IV. Os picos assinalados com losangos e círculos correspondem às fases magnetita e SDS, respectivamente.

O método de Rietveld foi utilizado para a determinação dos tamanhos dos cristalitos de magnetita (D) e parâmetros de rede (a) nas amostras sintetizadas, bem como para se avaliar o critério de ajuste (σ) da análise. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.3 e mostram que os cristalitos de magnetita possuíram tamanhos em torno de 14 nm, independentemente se a magnetita estava sendo dispersa na matriz polimérica ou não. Estes resultados indicaram a natureza nanométrica das partículas de magnetita sintetizada e estão de acordo com alguns trabalhos na literatura^{29, 93}. Quando as partículas de magnetita são submetidas a um tratamento térmico, o cristalito pode crescer em tamanho e ter suas propriedades físicas modificadas^{42, 94}. No entanto, os tamanhos dos cristalitos de magnetita nos látices sintetizados revelaram que o processo de evaporação durante o preparo dos ferrofluidos e a reação de polimerização não foram suficientes para causar tal crescimento e, conseqüentemente, afetar as propriedades físicas destas partículas.

Dos resultados dispostos na Tabela 5.3 observou-se também que as margens de erro envolvidas na determinação do tamanho do cristalito foram maiores para as partículas poliméricas do que para as partículas de magnetita. Esse resultado decorre do fato de que, para executar o refinamento nas amostras poliméricas, a fase amorfa do polímero e a fase relativa ao SDS não foram levadas em consideração, o que ocasionou um aumento nas margens de erro do experimento, bem como um aumento nos valores de σ (quanto mais próximo de 1 for esse valor, melhor será o ajuste). Quanto aos valores de parâmetros de rede das amostras sintetizadas, notou-se que eles foram levemente menores em relação ao valor reportado na literatura (8,39 Å)⁹¹. Essas diferenças são atribuídas à dimensão nanométrica do material, o que pode causar um leve deslocamento nos

parâmetros de rede do material, bem como um alargamentos dos picos no espectro^{89, 90}.

Tabela 5.3: Tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede da magnetita, obtidos pelo método de Rietveld.

Amostra	a (Å)	σ	D (nm)
Magnetita I	$8,36 \pm 1,34 \times 10^{-3}$	1,17	$14,9 \pm 0,2$
Magnetita II	$8,36 \pm 9,74 \times 10^{-4}$	1,18	$14,8 \pm 0,2$
Látex I	$8,33 \pm 8,66 \times 10^{-3}$	2,51	$13,2 \pm 1,2$
Látex II	$8,36 \pm 3,32 \times 10^{-3}$	1,70	$13,2 \pm 0,5$
Látex III	$8,37 \pm 3,80 \times 10^{-3}$	2,21	$13,7 \pm 0,4$
Látex IV	$8,36 \pm 5,38 \times 10^{-3}$	1,65	$13,8 \pm 0,4$

5.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A Figura 5.5 mostra o espectro de infravermelho para as partículas de magnetita pura, magnetita I e magnetita II. A identificação dos grupos funcionais foi realizada a partir da comparação das bandas assinaladas com valores encontrados na literatura. Recentemente, alguns trabalhos na literatura têm reportado que as bandas de absorção no infravermelho características da magnetita ocorrem em regiões de baixa frequência e são devidas à deformação das ligações entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e íons O^{2-} ^{95, 96}. Essas bandas ocorrem em 570 e 375 cm^{-1} , embora possam ser encontradas em números de ondas maiores.

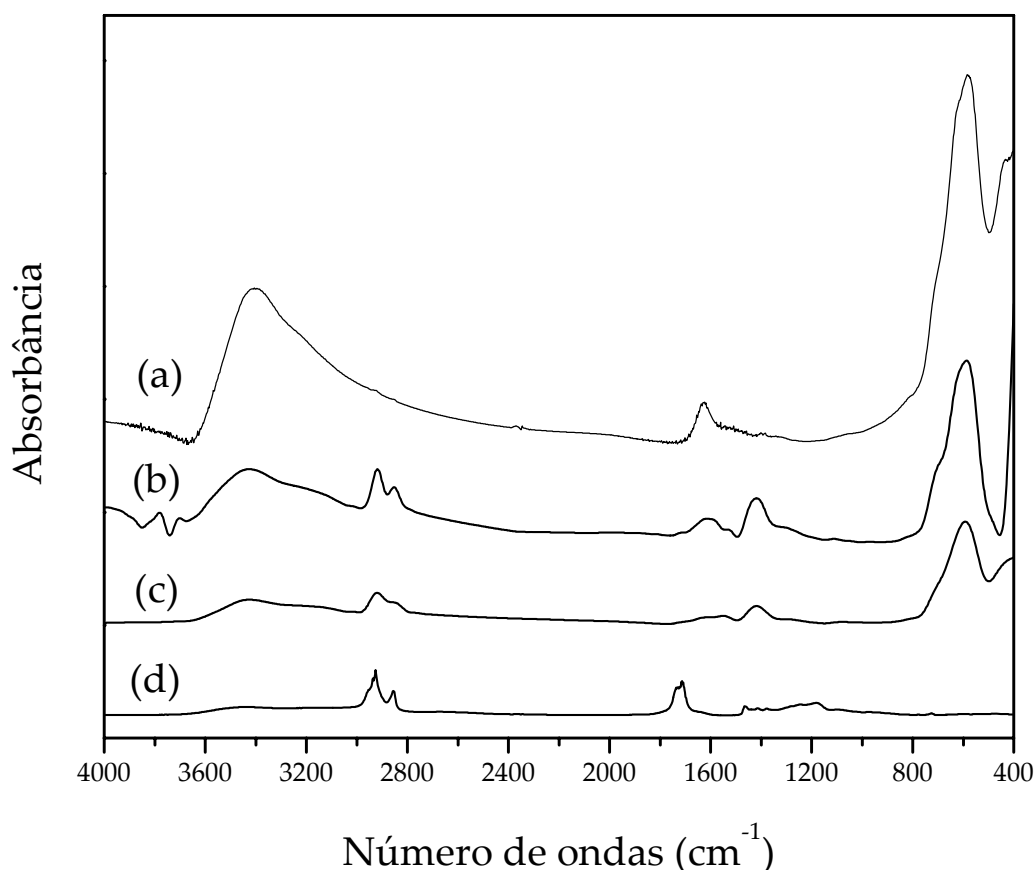


Figura 5.5: Espectro no infravermelho para as amostras de (a) magnetita (pura), (b) magnetita I, (c) magnetita II e (d) ácido oléico.

A razão para este deslocamento baseia-se no fato que, quando o tamanho das partículas é reduzido a dimensões nanométricas, um grande número de ligações na superfície da partícula se rompe, resultando no rearranjo de elétrons deslocalizados na superfície da mesma. Como resultado, as constantes de força das ligações dos átomos na superfície aumentam e o espectro no infravermelho para a magnetita exibe um leve deslocamento de suas bandas de absorção para número de ondas maiores, em aproximadamente 580 e 434 cm^{-1} ³⁸. A banda de intensidade forte em 580 cm^{-1} corresponde à vibração das ligações entre íons Fe^{2+} e O^{2-} , enquanto a banda em 434 cm^{-1} corresponde a vibrações das ligações entre íons

Fe^{3+} e O^{2-} ^{95, 97}. A banda em 434 cm^{-1} nem sempre é observada, pois possui intensidade fraca e pode ser facilmente sobreposta pela banda em 580 cm^{-1} . A banda existente em 570 cm^{-1} pode ser encontrada freqüentemente na forma de duas fortes bandas em torno de 632 e 585 cm^{-1} , onde a divisão destas bandas é atribuída a uma divisão dos níveis de energia de nanopartículas de magnetita quantizadas⁹⁸.

Observando o espectro para a magnetita pura (curva **a**), as bandas acima citadas aparecem em 584 cm^{-1} e 434 cm^{-1} . Além disso, bandas de absorção moderada relacionadas à absorção de grupos hidroxilas ocorrem em 3405 cm^{-1} (deformação axial simétrica) e 1627 cm^{-1} (deformação axial assimétrica), o que indica que a superfície das partículas é rica em grupos hidroxilas, proveniente provavelmente de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílica das mesmas^{47, 73}. As curvas **b** e **c** correspondem aos espectros da magnetita I e II, respectivamente. Para efeitos de comparação, um espectro de FTIR para o ácido oléico também foi obtido (curva **d**) pela técnica de transmissão em pastilhas de KBr. Uma banda larga de baixa intensidade foi observada no espectro do ácido oléico em torno de 3440 cm^{-1} e se deve à deformação axial do grupo O-H associado a outros grupos polares através de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares⁷³. A presença de bandas em 2925 e 2856 cm^{-1} são atribuídas a deformações axiais assimétrica e simétrica de grupos CH_2 e CH_3 ^{73, 99}, enquanto as bandas em 1465 , 1415 e 1376 são atribuídas às deformações angulares dos mesmos grupos. Os grupos carboxílicos do ácido são responsáveis pelas bandas observadas em 1712 cm^{-1} (deformação axial da ligação C=O) e em 1246 cm^{-1} (deformação axial da ligação C-O)^{73, 74}. Para as partículas de magnetita hidrofobizadas (curvas **b** e **c**), além das bandas observadas em 588 e 438 cm^{-1}

atribuídas a magnetita, as bandas de absorção referentes a deformação axial de grupos CH₂ e CH₃ ocorreram nas mesmas posições espectrais observadas no espectro do ácido oléico⁴⁷. É interessante notar que a banda de deformação axial do grupo carbonila que ocorreu em 1710 cm⁻¹ para o ácido oléico puro não foi observada nos espectros dessas amostras. A ausência desse pico indica que não há moléculas de ácido oléico livres nas magnetitas hidrofobizadas, o que indica que o grupo carbonila possa estar interagindo com íons Fe²⁺ e Fe³⁺ na superfície das partículas de magnetita. Por outro lado, houve o surgimento de duas novas e largas bandas em 1530 e 1417 cm⁻¹. Na literatura, essas bandas têm sido relatadas, respectivamente, à deformação axial assimétrica e simétrica de íons carboxilato (COO⁻)^{38, 73, 100}. Os íons carboxilatos foram formados devido ao fato de o ácido oléico ter sido adicionado em valores altos de pH (pH = 11). Quando o ácido oléico é adicionado em solução básica de hidróxido de amônio, ocorre a formação de oleato de amônio devido a reação de neutralização entre o ácido e a base. Dessa forma, era de se esperar que uma banda em torno de 2700-2200 cm⁻¹ atribuída à absorção do íon amônio fosse observada⁷³. Entretanto, não ocorre nenhuma banda nessa região nos espectros, o que reforça a idéia de que os íons carboxilato estão interagindo com a magnetita. De acordo com a literatura, as posições dessas bandas no espectro no infravermelho são relacionadas à forma que os íons carboxilatos estão ligados a metais, através da diferença $\Delta\nu$ entre os números de onda da deformação axial assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s)^{101, 102}. Assim sendo, as seguintes situações são possíveis:

- i. quando $\Delta\nu$ encontra-se entre 200-320 cm⁻¹, tem-se uma interação do tipo monodentada;

5 Resultados e Discussão

- ii. quando $\Delta\nu$ encontra-se entre 140-190 cm^{-1} , a interação é do tipo bidentada (ponte); e
- iii. quando $\Delta\nu$ possui valores menores que 140 cm^{-1} , a interação é do tipo bidentada (quelato).

O valor de $\Delta\nu$ obtido pela posições das bandas nos espectros foi 113 cm^{-1} . Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos, a possível interação entre os íons carboxilatos do ácido oléico e os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é a bidentada (quelato), onde os átomos de oxigênio do grupo COO^- estão coordenados aos íons metálicos na superfície da partícula, como ilustrado na Figura 5.6. Resultados semelhantes para a interação entre íons oleato e magnetita foram encontrados no trabalho desenvolvido por Zhang *et al.*¹⁰³, onde a diferença observada entre as posições dessas bandas foi 98 cm^{-1} . Adicionalmente, trabalhos recentes como o desenvolvido por Korolev *et al.*¹⁰⁴ indicaram através de estudos de isotermas de adsorção que os íons oleato se adsorvem covalentemente à superfície das partículas.

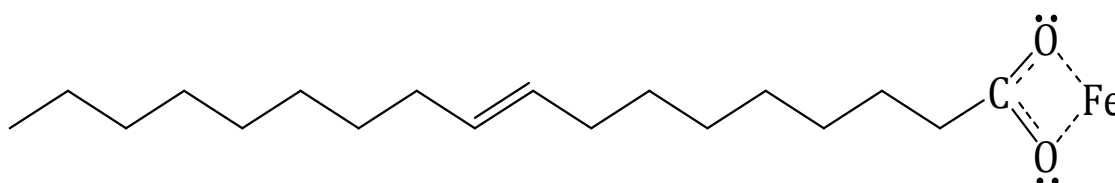


Figura 5.6: Interação do tipo bidentada (quelato) entre o íon oleato formado e os íons Fe^{2+} e Fe^+ na superfície da partícula de magnetita.

Devido a sua simplicidade e praticidade, a espectroscopia de absorção no infravermelho é a técnica mais comumente utilizada para a identificação e caracterização de polímeros. Neste âmbito, a Figura 5.7 mostra os espectros de FTIR para as partículas poliméricas obtidas. A presença de magnetita nos látices magnéticos pôde ser evidenciada pela presença de duas bandas de absorção em 636 e 586 cm^{-1} . As demais bandas encontradas nos espectros são bandas de absorção características de polímeros acrílicos. A absorção de grupos metilênicos das cadeias poliméricas resultou nas bandas de intensidade moderada observadas em 2931 cm^{-1} (deformação axial assimétrica) e 2854 cm^{-1} (deformação axial simétrica). A vibração de deformação axial assimétrica e simétrica de grupos metila ocorreu em números de ondas ligeiramente maiores do que os valores reportados na literatura⁷³ para grupos CH_3 em hidrocarbonetos, devido provavelmente à proximidade deste grupo a átomos eletronegativos como o oxigênio nos grupamentos éster ($-\text{COOCH}_3$) presentes no polímero. A deformação axial assimétrica ocorreu em 2998 cm^{-1} , enquanto a deformação axial simétrica ocorreu em 2952 cm^{-1} .

As deformações angulares correspondentes aos grupos metila foram observadas em 1448 cm^{-1} (deformação angular assimétrica) e 1388 cm^{-1} (deformação angular simétrica). As deformações angulares dos grupos CH_2 ocorreram respectivamente em 1483 cm^{-1} (deformação angular simétrica) e 750 cm^{-1} (deformação angular assimétrica)⁷³.

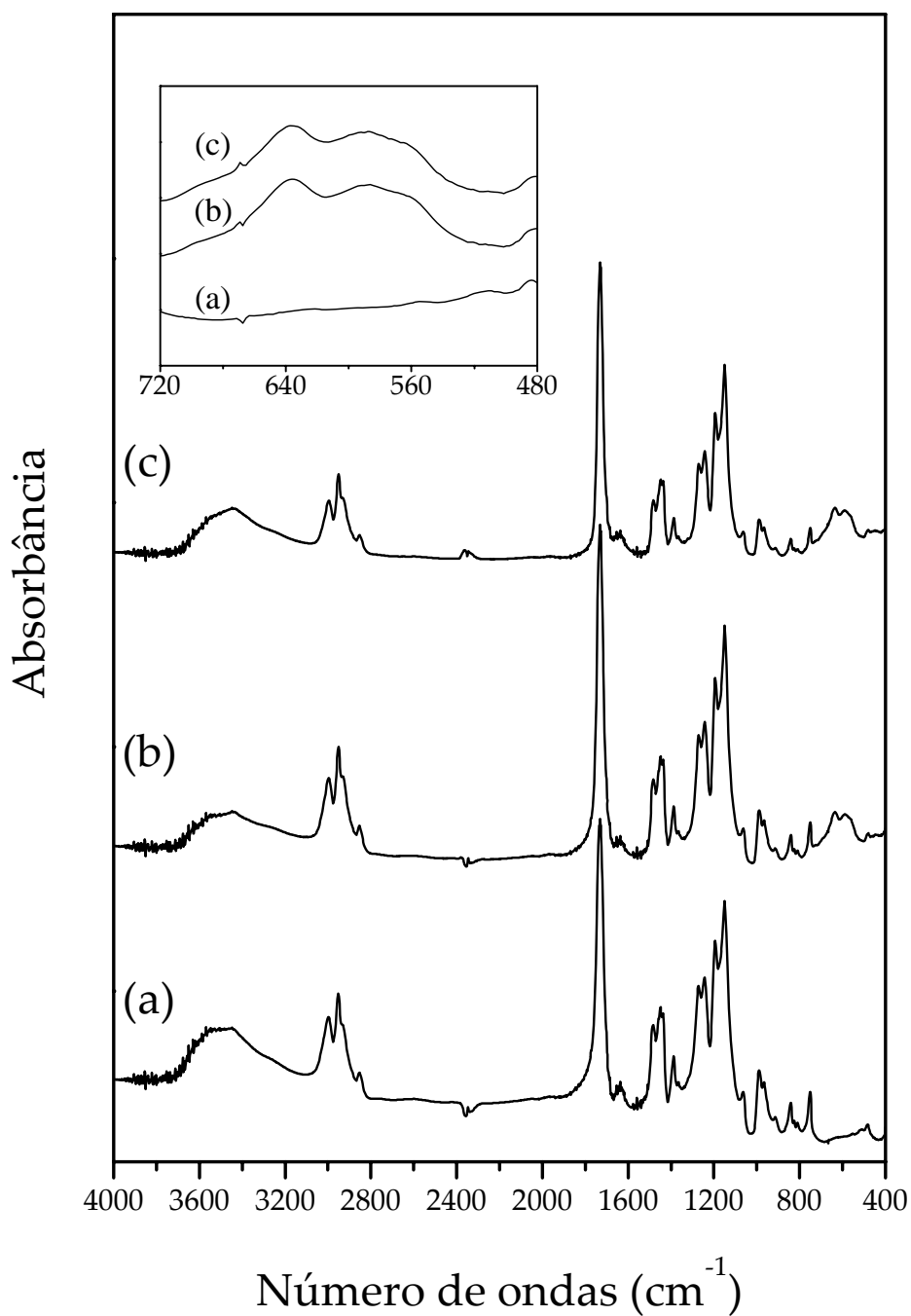


Figura 5.7: Espectro no infravermelho para as partículas de (a) látex V, (b) látex II e (c) látex IV. O pequeno gráfico enxertado é uma ampliação do gráfico entre 720-480 cm⁻¹ para melhor visualização das bandas de absorção da magnetita.

A absorção de grupos carbonilas foi responsável pela observação de duas bandas presentes em 1732 e 1270 cm^{-1} . A primeira banda de intensidade forte é consequência da deformação axial da ligação C=O, enquanto a segunda é atribuída à deformação axial da ligação C-O^{105, 106}. A banda em 1062 cm^{-1} provém da deformação da ligação O-C-C dos grupamentos éster presentes no polímero^{73,74}.

A absorção de ligações O-H provenientes das carboxilas do ácido metacrílico foi responsável pelas bandas presentes em 3440 cm^{-1} (deformação axial simétrica) e 1436 cm^{-1} (deformação angular). A presença de grupos carboxílicos é particularmente importante, pois funcionaliza a superfície das partículas para futuros processos de adsorção e as torna aplicáveis em diversos sistemas. Por exemplo, o trabalho desenvolvido por Zheng *et al.*¹⁰⁷ mostrou que partículas carboxiladas de látex a base de estireno podem ser eficientemente utilizadas na adsorção de anticorpos.

5.4 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica permitiu o estudo da estabilidade térmica das partículas obtidas, bem como a estimativa do conteúdo de magnetita nas mesmas. A Figura 5.8 mostra os resultados de TG para as partículas de magnetita (pura e hidrofobizadas).

A porcentagem de magnetita nas partículas sintetizadas foi determinada pelo nível mínimo de resíduo observado na curva termogravimétrica a 900 °C. A Figura 5.8 a representa a curva termogravimétrica para a magnetita pura, onde se notou que a amostra não sofreu nenhuma degradação significativa na faixa de temperatura analisada.

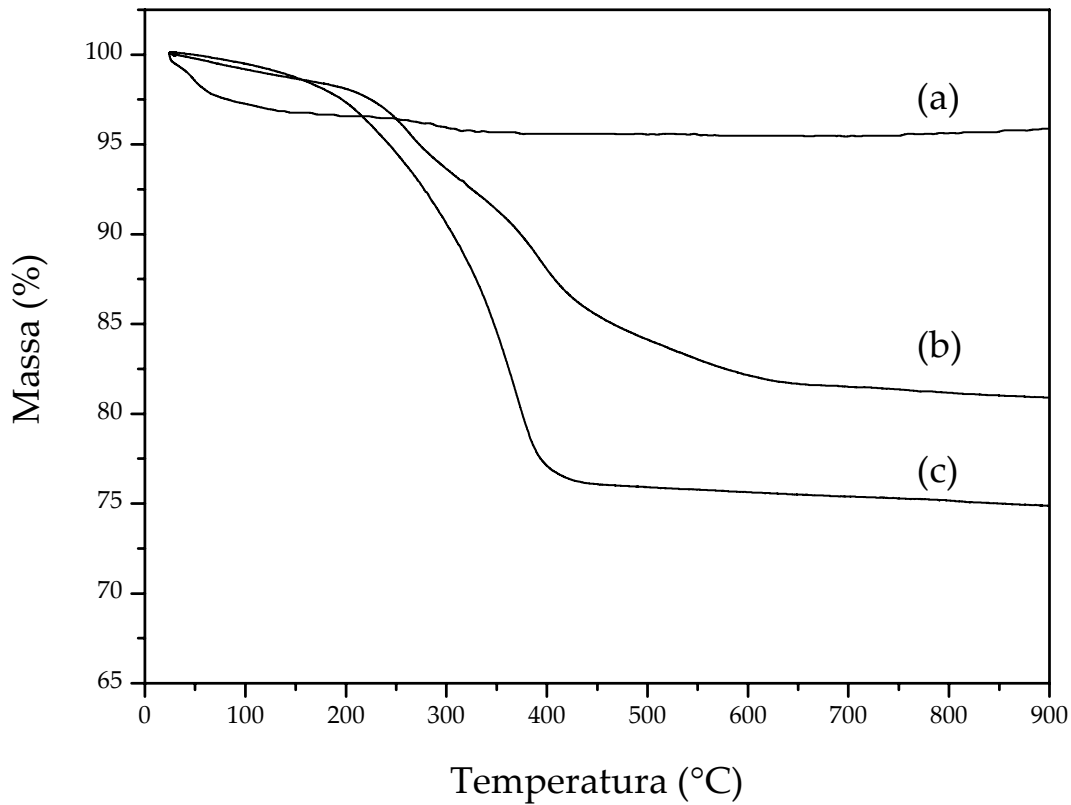


Figura 5.8: Curva TG das partículas de (a) magnetita (pura) e (b) magnetita I e (c) magnetita II.

Apenas uma perda de massa de aproximadamente 4% é observada entre 100-200 °C, atribuída à perda de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície das partículas. As curvas **b** e **c** correspondem às curvas de degradação térmica para as magnetitas I e II, respectivamente. De forma semelhante à magnetita pura, as magnetitas hidrofobizadas exibiram uma leve perda de massa relacionada à perda de água adsorvida antes de 200 °C. Entretanto, essa perda de massa foi levemente menor para as magnetitas I e II (1,9% e 2,8%, respectivamente), devido, provavelmente, à superfície hidrofóbica das partículas de magnetita. A análise termogravimétrica dessas partículas também revelou que a degradação do ácido oléico ocorreu entre 200-500 °C e que a porcentagem de

ácido nas amostras foi de 19,1 e 25,1 %. Logo, assumindo que não restou nenhum resíduo de ácido oléico após a degradação, a quantidade de magnetita nas amostras I e II foi de 80,9 e 74,9 % em massa. Levando em consideração as quantidades de ácido oléico adicionadas (ver Tabela 4.1), esses resultados apontam que a razão observada experimentalmente entre ácido oléico e magnetita, r_{AO/Fe_3O_4} , nas magnetitas I e II foi, respectivamente, 0,236 e 0,336. Dos resultados obtidos, notou-se também que para uma menor razão r_{AO/Fe_3O_4} (magnetita I), todo o ácido oléico adicionado foi praticamente adsorvido na superfície das partículas e por isso a razão r_{AO/Fe_3O_4} experimentalmente obtida foi tão próxima da teórica. Por sua vez, na magnetita II, esta razão era inicialmente 0,50, enquanto que o valor experimentalmente obtido foi 0,336. Isto leva a crer que, quando maiores quantidades de ácido oléico são adicionadas, apenas uma parte deste ácido adicionado permanece ligada às nanopartículas. Esse resultado pode ser explicado considerando que o excesso de ácido ocorre quando não há mais sítios disponíveis na superfície das nanopartículas para adsorção do ácido e, dessa forma, o excesso pôde ser retirado pelas lavagens com água destilada e álcool durante o processo. Além disso, as lavagens também serviram para retirar íons como sulfato e amônio que pudessem dificultar a estabilização dessas partículas na matriz polimérica.

Considerando que o tamanho das partículas de magnetita nas amostras I e II foram muito similares (14,9 e 14,8 nm para magnetita I e II, respectivamente) e que o grau de hidrofobização das partículas é dado pela razão entre o número de moléculas de ácido oléico adsorvidas e a área superficial da partícula¹⁰⁸, é possível afirmar que as partículas de magnetita na amostra I foram fracamente hidrofobizadas, ou seja, nem toda a superfície do óxido foi coberta pelo ácido, enquanto que na amostra II, a superfície das partículas estava melhor revestida.

A eficiência da hidrofobização dessas nanopartículas irá refletir acentuadamente na estabilidade coloidal delas quando dispersas num fluido¹⁰⁸, e, conseqüentemente, na eficiência de encapsulação das mesmas em uma matriz polimérica. A Figura 5.9 ilustra um revestimento parcial e total de nanopartículas de magnetita dispersas em um líquido.

Quando polímeros são submetidos a tratamentos térmicos, diversas mudanças na estrutura da macromolécula são evidenciadas, como a ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais, conduzindo a um decréscimo lento na massa molar do polímero e evolução de produtos gasosos. Quando a temperatura é aumentada, a probabilidade da cisão de ligações químicas para todos os tipos de ligações é também elevada. Entretanto, o que difere apreciavelmente é a energia requerida para ruptura de cada ligação¹⁰⁹.

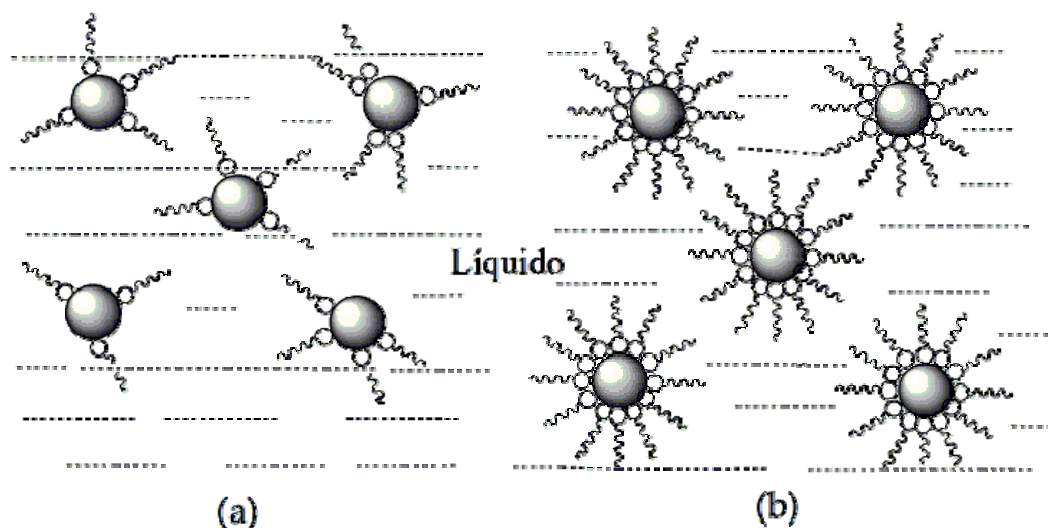


Figura 5.9: Representação esquemática de uma cobertura parcial (a) e total (b) de nanopartículas de magnetita pelo ácido oléico.

Dessa forma, quando um polímero é aquecido, é esperado que as ligações termicamente menos estáveis (ligações fracas) se rompam com uma maior probabilidade do que ligações consideradas mais fortes¹⁰⁹.

Quando o poli(metacrilato de metila) é obtido via radicais livres, a reação de terminação da polimerização pode ocorrer por reações de desproporcionamento ou de combinação entre duas cadeias em crescimento. A reação de desproporcionamento gera um número igual de cadeias poliméricas com terminais insaturados e saturados, enquanto uma reação de combinação produz encadeamentos do tipo cabeça-cabeça na macromolécula¹¹⁰. Estes grupos no PMMA são considerados grupos termicamente lábeis, e a estabilidade térmica do polímero é significativamente afetada pela presença destes grupos na cadeia polimérica. Tem sido reportado que no PMMA, o processo de degradação é caracterizado por altos rendimentos do monômero, caracterizando um processo de despolimerização a altas temperaturas^{75, 106}. A cinética de perda de massa do PMMA é então determinada pelo modo de iniciação da reação de despolimerização¹¹¹.

As curvas TG obtidas para as amostras poliméricas são mostradas na Figura 5.10. Pode ser observado que o processo de degradação das partículas ocorreu em três estágios, evidenciado pela presença de três picos na curva DTG (Figura 5.11).

Tem sido bastante reportado na literatura que o mecanismo de degradação térmica do homopolímero PMMA, obtido por polimerização via radicais livres, ocorre em três etapas, representado pela presença de três picos na curva DTG em aproximadamente 180, 300 e 380 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min³.

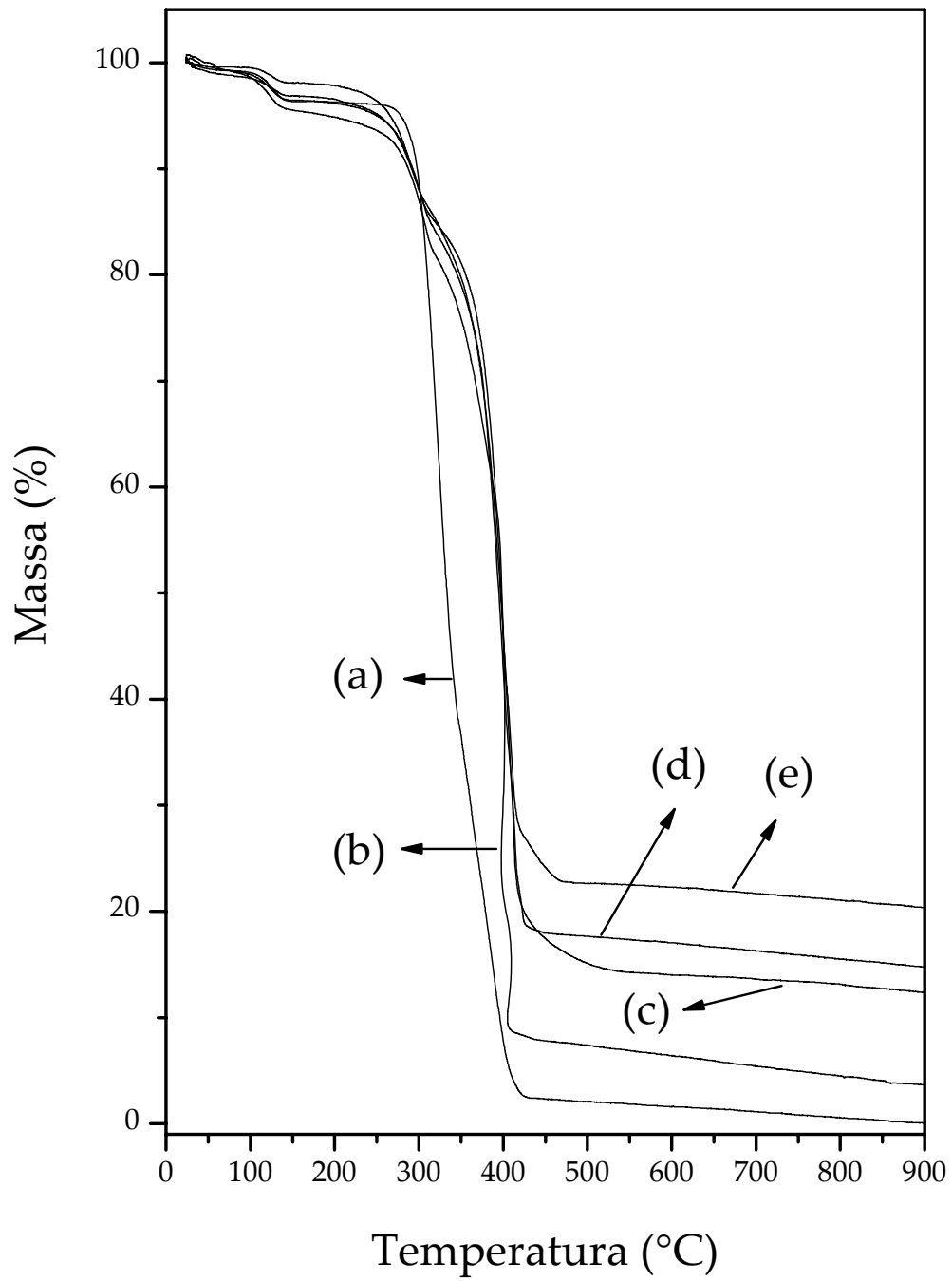


Figura 5.10: Curva TG das partículas de (a) látex V, (b) látex I, (c) látex III, (d) látex II e (e) látex IV.

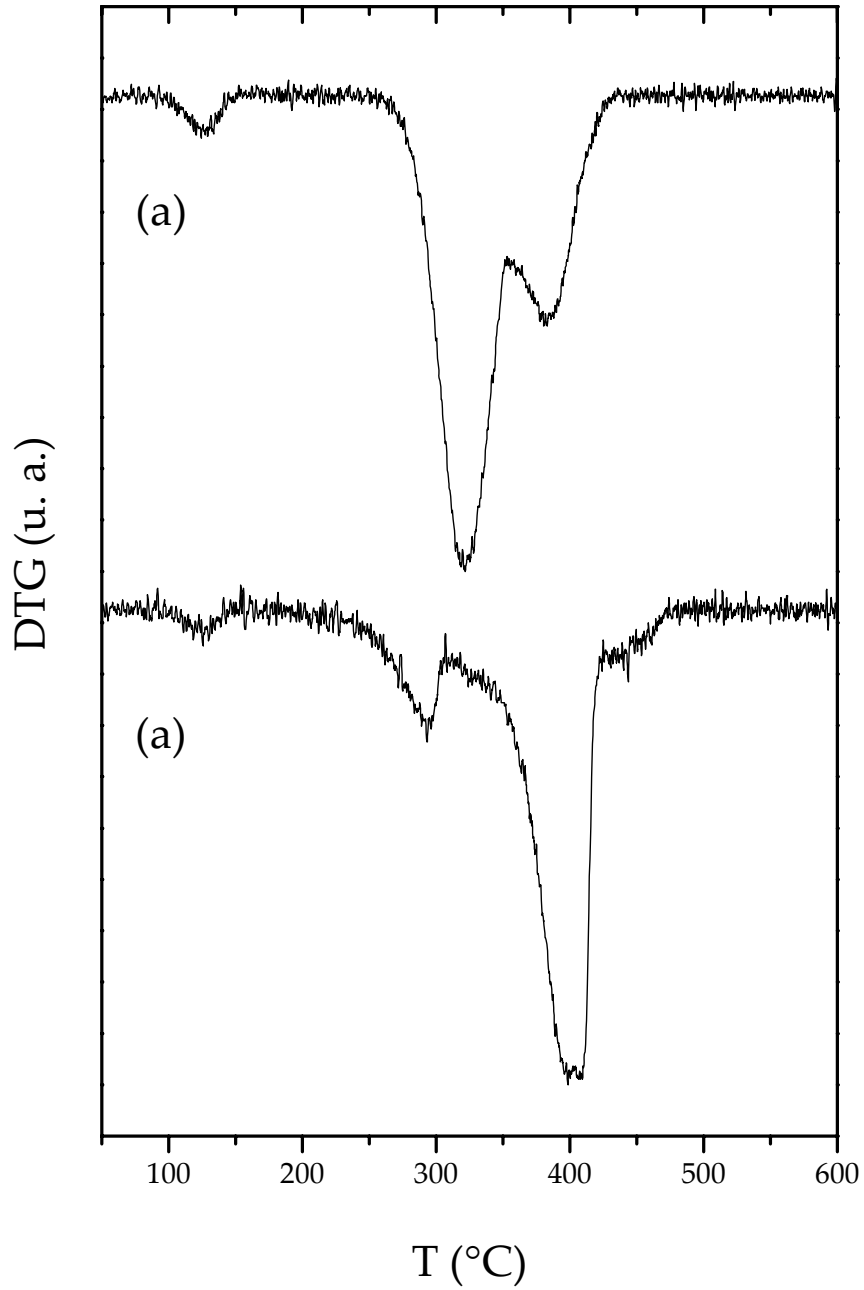


Figura 5.11: Curva DTG para as partículas de (a) látex V e (b) látex IV.

O primeiro estágio corresponde à despolimerização iniciada pela cisão de fracas ligações em encadeamentos do tipo cabeça-cabeça e o segundo corresponde à despolimerização iniciada em terminais de cadeia insaturados. O terceiro pico, por sua vez, corresponde à cisão aleatória da cadeia principal¹¹¹.

A Figura 5.11 a mostra uma curva DTG obtida para o látex V (sem magnetita). Considerando que nesse trabalho o ácido metacrílico foi adicionado em 5% em massa da composição monomérica e que após o processo de polimerização o copolímero PMMA-co-MAA foi obtido, o mecanismo de degradação do polímero formado deve diferir levemente para o homopolímero PMMA.

Diante desse contexto, o pico correspondente à reação de despolimerização iniciada em encadeamentos cabeça-cabeça em 180°C não foi observado, indicando que a presença de ligações nesses grupos não foi determinante na degradação do polímero. Por outro lado, um pico em baixas temperaturas (124 °C) foi observado. Recentemente, alguns trabalhos têm reportado que, em copolímeros de metacrilato de metila e ácido metacrílico, a superfície das partículas é essencialmente hidrofílica e, por causa disso, moléculas de água são adsorvidas na superfície¹¹². De fato, a perda de massa envolvida na presença desse pico foi de apenas 3,5 %.

A superfície hidrofílica das partículas deve-se à diferença de polaridade entre os dois monômeros. O MAA, que é um ácido carboxílico, possui maior polaridade do que o MMA (um éster) e, ao longo da polimerização, as cadeias poliméricas ricas em ácido perdem um pouco da sua miscibilidade na matriz polimérica. Dessa forma, existe uma tendência natural que as cadeias ricas em MAA fiquem dispostas em maior quantidade na superfície das partículas, que está em contato com a fase aquosa.

5 Resultados e Discussão

O segundo pico, por sua vez, apareceu em 321 °C e sofreu leve deslocamento para maiores temperaturas. Essa região é caracterizada pela liberação de monômero MMA devido à ruptura de ligações em terminais de cadeias insaturadas, mas, neste caso, pode ocorrer também a liberação de água ou metanol provenientes de reações intramoleculares, como mostra a Figura 5.12.

Realmente, a degradação nessa região foi responsável pela maior perda de massa para o látex V, correspondendo a cerca de 58% da massa inicial da amostra.

Deve-se ressaltar que a extensão desse tipo de reação intramolecular depende da proximidade dos grupos carboxílicos e ésteres, da taticidade das unidades monoméricas e da conformação da cadeia polimérica. Além disso, a formação de anidridos durante a análise termogravimétrica resulta num aumento da estabilidade térmica do polímero¹¹², justificando o leve aumento (aproximadamente 20 °C) na posição do mesmo pico em relação ao homopolímero.

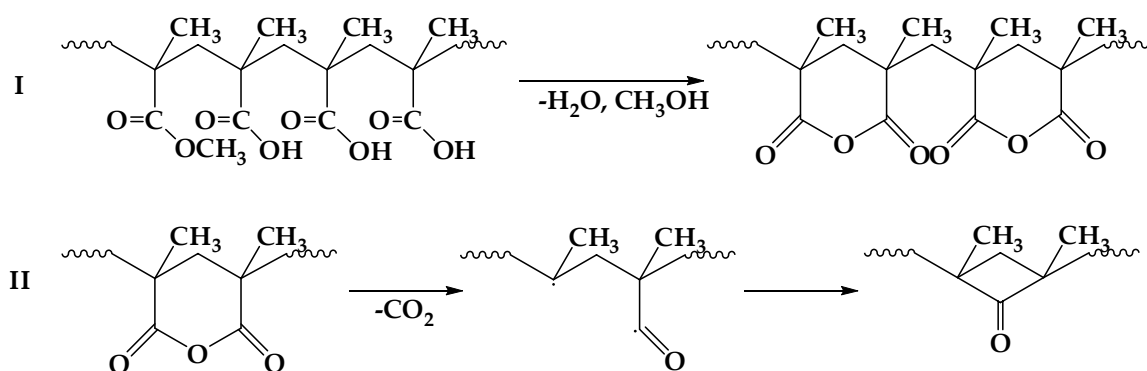


Figura 5.12: Representação da eliminação intramolecular de água e metanol entre grupos carboxílicos e ésteres vizinhos. Etapa I: eliminação de água e metanol e conseqüente formação de anidrido. Etapa II: descarboxilação da cadeia polimérica.

5 Resultados e Discussão

Por último, o terceiro pico observado para o látex V apareceu em posição similar (383 °C) à posição relacionada a degradação através da cisão aleatória de ligações químicas da cadeia principal e correspondeu a uma perda de massa equivalente a 39 % da massa inicial.

Em relação às partículas poliméricas magnéticas, as curvas DTG mostraram-se semelhantes à curva para o látex não-magnético. Para efeitos de comparação, a curva DTG do látex IV ($r_{Fe_3O_4/monômeros} = 0,2$) foi inserida na Figura 5.11. Picos entre 124-132 °C foram observados para todos os látices magnéticos e as pequenas perdas de massa envolvidas nessa região indicam que moléculas de água adsorvidas na superfície das partículas podem estar sendo liberadas nessa etapa. A principal diferença observada foi na quantidade de material degradado nas regiões relacionadas a despolimerização iniciada em terminais insaturados e na cadeia principal, respectivamente, bem como um leve deslocamento para temperaturas maiores do pico que caracteriza o terceiro estágio da degradação. Como já discutido anteriormente, a maior perda de massa observada durante a análise termogravimétrica para o látex V ocorreu no segundo estágio em aproximadamente 320 °C. Entretanto, para os látices magnéticos, o pico na curva DTG originado da despolimerização em terminais de cadeias insaturados é muito menos pronunciado do que o mesmo pico observado para o látex V. Como conseqüência, a maior perda de massa para os látices magnéticos ocorreu no terceiro pico observado, em aproximadamente 400 °C, onde essas perdas de massa diminuíram com o aumento da quantidade de magnetita nos mesmos. Resultados semelhantes foram encontrados por Džunuzović *et al.*³, que sintetizaram nanocompósitos de PMMA e TiO₂ por polimerização radicalar *in situ*. O comportamento das curvas DTG obtidas para os nanocompósitos foi atribuído ao

fato de o agente compatibilizante utilizado (poli(ácido acrílico)) poder atuar como agente de transferência de cadeia durante a polimerização. Essa justificativa encontra respaldo em trabalhos como o de Kashiwagi *et al.*¹¹⁰ que mostraram através de RMN que a adição de agentes de transferência de cadeia como t-butil mercaptana durante a polimerização radicalar do MMA são capazes de reduzir ou até mesmo suprimir a existência de terminais de cadeias insaturados, o que ocasiona a diminuição ou inexistência do pico em torno de 300 °C. Diante desse contexto, pode-se supor que o ácido oléico pode atuar como agente de transferência de cadeia, onde boa parte das macromoléculas formadas vão estar ligadas à cadeia do ácido. As posições dos picos bem como as perdas de massa relacionadas a cada transição envolvida estão sumarizadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Dados de temperatura e perdas de massa para as partículas poliméricas obtidas nesse trabalho.

Amostra	1° estágio		2° estágio		3° estágio		Fe ₃ O ₄ (%)
	T _{pico} (°C)	Massa (%)	T _{pico} (°C)	Massa (%)	T _{pico} (°C)	Massa (%)	
Látex I	124	3,1	306	13,2	399	80,1	3,60
Látex II	128	3,4	299	10,9	394	71,0	14,7
Látex III	132	2,6	299	10,9	396	74,1	12,4
Látex IV	126	1,9	293	11,6	399	66,2	20,3
Látex V	124	3,5	321	57,5	383	38,9	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.4, pode-se também observar que as posições dos picos relativos ao 3º estágio para as partículas poliméricas magnéticas ocorreram em temperaturas levemente maiores do que para o látex V (cerca de 10 °C, mesmo para os látices com menor quantidade de magnetita).

Esses resultados levam a crer que a incorporação de partículas de magnetita hidrofobizadas proporcionou uma maior estabilidade térmica dos produtos obtidos. Resultados semelhantes têm sido encontrados na literatura para compósitos a base de PMMA. Recentemente, Laachachi e colaboradores¹¹³⁻¹¹⁵ estudaram a influência de partículas inorgânicas, como TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e Sb_2O_3 nas propriedades térmicas de poli(metacrilato de metila) e encontraram que a estabilidade térmica do polímero é também melhorada na presença dessas partículas inorgânicas.

De acordo com alguns autores, a melhoria na estabilidade térmica em compósitos é resultado de uma boa interação entre a superfície da partícula e a matriz polimérica e/ou entre grupos funcionais presentes em agentes compatibilizantes na superfície da partícula e a matriz¹¹⁶. Para partículas com pouca afinidade com a matriz polimérica, essa interação é geralmente alcançada por meio de uma ligação covalente entre esses grupos funcionais e radicais gerados no meio durante a polimerização¹¹⁷.

Como já descrito na Seção 2.1, o agente compatibilizante utilizado nesse trabalho foi o ácido oléico, que possui uma dupla ligação no meio de sua cadeia carbônica. Numa polimerização iniciada por radicais livres, como a polimerização em emulsão, essa dupla ligação pode facilmente ser convertida em uma ligação simples ao se encontrar com um radical polimérico em propagação. O

estabelecimento dessa ligação química na interface ácido oléico-cadeia polimérica justificaria o aumento da temperatura de degradação da cadeia principal. Resultados semelhantes têm sido encontrados na literatura para esse comportamento do ácido oléico. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Ramírez e Landfester em 2003⁶⁸, foi constatado por RMN que cerca de 50 % das duplas ligações do ácido oléico foram convertidas durante a encapsulação de partículas de magnetita em poliestireno por processo de polimerização em miniemulsão.

A fração residual esperada das partículas poliméricas magnéticas pode ser estimada através de algumas considerações. Assumindo-se que o ácido oléico é totalmente evaporado/degradado sem deixar nenhum resíduo sólido, obtém-se, como consequência, a seguinte equação:

$$f_{r,esperada} = \frac{f_{Fe_3O_4} m_{Fe_3O_4} + f_{látex V} m_{látex V}}{m_{Fe_3O_4} + m_{látex V} + m_{AO}} \quad (5.1)$$

onde m_i é a massa do componente i na amostra e f_i é a fração mássica do resíduo do componente puro i (quando submetido a análise termogravimétrica). No sentido de simplificar a análise, a razão $r_{Fe_3O_4/monômeros}$ será considerada aproximadamente a mesma que a razão entre a massa de magnetita e a massa de polímero. Aplicando estas condições a Equação 5.1, segue que:

$$f_{r,esperada} = \frac{f_{Fe_3O_4} r_{Fe_3O_4/monômeros} m_{látex V} + f_{látex V} m_{látex V}}{m_{Fe_3O_4} + m_{látex V} + r_{AO/Fe_3O_4} m_{Fe_3O_4}}$$

5 Resultados e Discussão

$$f_{r,esperada} = \frac{m_{látex V} (f_{Fe_3O_4} r_{Fe_3O_4/monômeros} + f_{látex V})}{m_{Fe_3O_4} \left(\frac{m_{látex V}}{m_{Fe_3O_4}} + r_{AO/Fe_3O_4} \right)}$$

$$f_{r,esperada} = \frac{f_{Fe_3O_4} r_{Fe_3O_4/monômeros} + f_{látex V}}{r_{Fe_3O_4/monômeros} \left(1 + \frac{1}{r_{Fe_3O_4}} + r_{AO/Fe_3O_4} \right)} \quad (5.2)$$

Aplicando a Equação 5.2 aos dados termogravimétricos obtidos, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.5.

Pelos resultados obtidos, pode ser visto que, quando $r_{AO/Fe_3O_4} = 0,236$ (látex I e II), os valores experimentais ($f_{r,experimental}$) são menores do que os valores esperados ($f_{r,esperada}$). Entretanto, quando esta razão é aumentada para $r_{AO/Fe_3O_4} = 0,336$ (látex III e IV), os valores experimentalmente obtidos são maiores do que os esperados.

Tabela 5.5: Fração de resíduos sólidos esperada, $f_{r,esperada}$ (calculada a partir da Equação 5.2 e fração de resíduos sólidos experimentalmente obtida, $f_{r,experimental}$ para os látices sintetizados nesse trabalho.

Parâmetro	Partícula					
	Magnetita	Látex V	Látex I	Látex II	Látex III	Látex IV
$r_{Fe_3O_4/monômeros}$	-	-	0,100	0,200	0,100	0,200
r_{AO/Fe_3O_4}	-	-	0,236	0,236	0,336	0,336
$f_{r,esperada}$	-	-	0,089	0,157	0,089	0,155
$f_{r,experimental}$	0,959	0,005	0,036	0,147	0,124	0,203

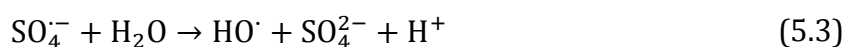
Estes resultados são adequadamente explicados se levarmos em consideração o grau de hidrofobização das nanopartículas de magnetita. Como discutido no início desta seção, quando foi adicionada a menor quantidade de ácido oléico (magnetita I), sugeriu-se que essas nanopartículas foram fracamente hidrofobizadas.

A diminuição da quantidade de resíduos observada para estes látices I e II reside no fato de que quando partículas de magnetitas são fracamente hidrofobizadas, elas podem mais facilmente se agregar durante o preparo dos ferrofluidos, de forma que as micelas formadas contenham menor quantidade de partículas de magnetita estabilizadas no octano, e, conseqüentemente, após o processo de fissão/fusão no ultrassom, as micelas com os monômeros na miniemulsão possuiriam menor quantidade de magnetita estabilizada. Dessa forma o produto final possuiu uma razão entre magnetita e polímero inferior a $r_{Fe_3O_4/monômeros}$. Nos látices III e IV, entretanto, foi utilizada a magnetita com maior quantidade de ácido oléico e observou-se que as porcentagens de magnetita obtidas experimentalmente foram até levemente maiores do que as porcentagens esperadas, o que reforça essa suposição. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.4, as porcentagens de óxido nos látices I e II foram 3,60 e 14,7 %, enquanto nos látices III e IV esses valores foram 12,4 e 20,3 %, respectivamente.

Outro importante ponto a ser ressaltado é que durante uma polimerização em emulsão iniciada por persulfatos, coágulos podem ser formados pela coalescência de partículas em crescimento. A coalescência é uma conseqüência do decréscimo do pH. Este decréscimo, por sua vez, é atribuído à hidrólise do íon

radical persulfato derivado do iniciador na fase aquosa, como mostrado na Equação 5.3.

De acordo com Mori e Kawaguchi⁸⁸, a velocidade da reação aumenta com a produção de H⁺ e então a reação torna-se autoacelerada. A polimerização iniciada por radicais hidroxila resultantes da Equação 5.3 origina partículas poliméricas com baixa carga superficial, com diminuição da força eletrostática repulsiva entre as partículas. Além disso, a força iônica do sistema aumenta com a hidrólise dos íons persulfato, o que causa a compressão da dupla camada elétrica em torno das partículas. Dessa forma, as partículas poliméricas coalesceriam umas com as outras devido à baixa carga superficial e ao aumento da força iônica durante a polimerização.

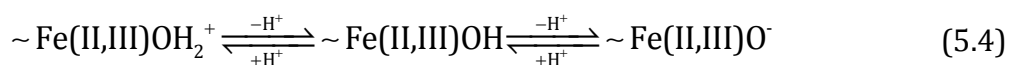


De fato, o pH dos látices após a reação de polimerização foi aproximadamente 2, o que contribuiu para que os coágulos fossem formados. Considerando que os valores de porcentagem de sólidos obtidos foram menores do que os esperados (Tabela 5.1), a provável causa deste comportamento é que coágulos tenham sido formados no processo. A probabilidade de existência destes coágulos é a mesma para todos os látices, uma vez que foi utilizada a mesma concentração de iniciador na síntese de todos eles.

5.5 Medidas eletroforéticas

A técnica de eletroforese aquosa é um método ideal para a análise de superfícies de partículas de látex, como descrito recentemente por Campagne *et al*⁷⁸. A Figura 5.13 mostra os valores de potencial zeta para as nanopartículas de magnetita dispersas em NaNO_3 10^{-3}M em diferentes valores de pH. Nesse sentido, pode ser visto a partir desse gráfico que o potencial zeta das nanopartículas de magnetita diminuiu gradativamente com o aumento do pH e o ponto isoelétrico obtido, *pI*, das partículas de magnetita foi aproximadamente 7,6. O ponto isoelétrico de uma partícula refere-se ao valor de pH onde o potencial é zero. Estes valores encontram-se em boa concordância com alguns valores encontrados na literatura^{39, 93}. De acordo com alguns autores, a variação do potencial zeta em função do pH para alguns óxidos, como por exemplo a magnetita, pode ser explicada em termos de reações químicas envolvendo grupos hidroxilas na superfície das partículas⁹¹. A presença de grupos hidroxilas na superfície da magnetita sintetizada nesse trabalho foi confirmada pela espectroscopia de absorção no infravermelho, como descrito na Seção 5.3.

Sun e colaboradores¹¹⁸ têm reportado na literatura que as nanopartículas de magnetita possuem valores de potencial zeta variando entre 20 mV, em pH = 2, e -20 mV em pH = 9. Os autores sugeriram que as reações que ocorrem na superfície das partículas em função do pH devem ser expressas como:



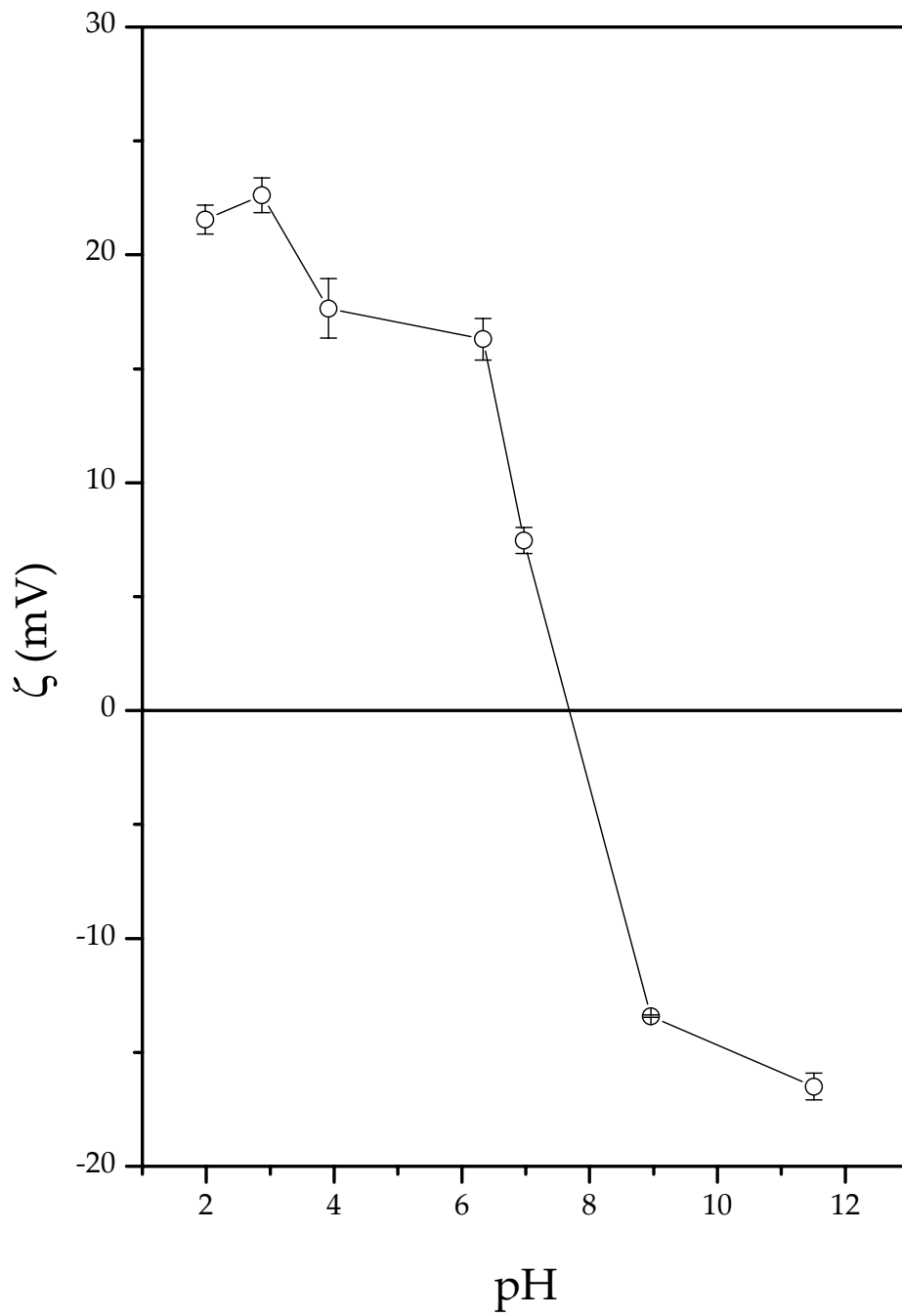


Figura 5.13: Potencial zeta, ζ , em função do pH para a magnetita sintetizada neste trabalho.

Como está representado na Equação 5.4, quando o pH é ácido, a superfície das partículas sofre reações de protonação com íons H^+ , formando espécies do tipo $\sim Fe(II, III)OH_2^+$. Dessa forma, quando essas espécies são dominantes no meio, o potencial zeta das partículas assume valores positivos. Conforme o pH aumenta, os valores de potencial zeta vão diminuindo gradativamente, em virtude do surgimento de espécies $\sim Fe(II, III)OH$, que são predominantes nas proximidades do *pI*. Por sua vez, quando o pH é alcalino, a superfície das partículas torna-se rica de espécies $\sim Fe(II, III)O^-$, o que justifica os valores negativos de potencial zeta.

Os valores de potencial zeta encontrados em função do pH para as partículas poliméricas encontram-se dispostos na Tabela 5.6. Pode ser notado através da Tabela 5.6 que os valores de potencial zeta das partículas poliméricas foram aproximadamente constantes e negativos em toda a faixa de pH analisada. Notou-se também que o ζ dos látices magnéticos (I-IV) foi bastante semelhante ao do látex V. Considerando que as partículas de magnetita são positivamente carregadas abaixo de $pH=7,6$, os valores negativos observados para o ζ das partículas poliméricas evidenciam que as partículas de magnetita foram encapsuladas na matriz polimérica. Nas partículas poliméricas, a origem da carga superficial das partículas deve-se à presença de grupos carboxilas oriundos do ácido metacrílico na superfície das mesmas que podem sofrer modificações químicas em função do pH do meio.

Sob esse ponto de vista, pode-se inferir que em pH ácido as carboxilas presentes na superfície das partículas de látex podem sofrer reações de protonação com íons H^+ , originando espécies como $\sim COOH_2^+$. Com o aumento do pH, essa protonação torna-se menos pronunciada, originando espécies $\sim COOH$, predominantes em torno do *pI*. Como estes grupos comportam-se como ácidos

fracos, o *pI* ocorre geralmente em baixos valores de pH, o que está de acordo com o fato de que em pH=4, por exemplo, o poli(ácido metacrílico) é fracamente ionizado¹¹⁹. Em meios alcalinos, no entanto, os grupos carboxílicos tendem a ser neutralizados, resultando em superfícies ricas em íons carboxilatos muito mais negativas do que a superfície das partículas de magnetita³⁸. Em decorrência disso, a observação do *pI* de partículas poliméricas carboxiladas é função também da quantidade de grupos carboxílicos presentes nas mesmas, onde, para partículas ricas em grupos carboxilatos, o potencial zeta das partículas é negativo mesmo em meio ácido³⁸. Adicionalmente, grupos sulfatos originados do surfactante e do iniciador utilizados podem permanecer na superfície das partículas, contribuindo para valores negativos de potencial zeta.

Nesse contexto, a medição do ζ para as partículas poliméricas (magnéticas ou não) foi possível para valores de pH entre 5 e 8. Em pH's mais baixos, as partículas mostraram-se pouco carregadas para mover-se sob a influência do campo elétrico aplicado. Na técnica de microeletroforese capilar, quando a carga na superfície de uma partícula é muito pequena ou nula, as partículas não possuem energia cinética suficiente para vencer as forças de atrito que o líquido exerce sobre elas. Como consequência, as partículas não apresentam movimento direcionado para nenhum dos eletrodos. Dessa forma, os resultados obtidos levam a crer que o *pI* das partículas poliméricas encontra-se nessa região, o que está de acordo com alguns trabalhos na literatura¹²⁰.

Tabela 5.6 Potencial zeta, ζ , das partículas em função do pH.

Amostra	pH	ζ (mV)
Látex I	5,84	-20,1 ± 0,6
	6,60	-23,0 ± 0,7
	6,84	-22,0 ± 1,0
	6,97	-21,7 ± 0,7
	11,0	-22,8 ± 0,4
Látex II	6,01	-20,2 ± 0,6
	6,56	-20,2 ± 0,7
	6,76	-20,1 ± 1,1
	7,20	-21,2 ± 0,7
	11,1	-21,1 ± 1,0
Látex III	5,52	-21,4 ± 0,8
	6,66	-19,9 ± 0,3
	6,95	-22,2 ± 0,6
	7,07	-22,2 ± 0,7
	10,96	-21,4 ± 0,9
Látex IV	5,90	-20,2 ± 0,5
	6,66	-20,9 ± 0,6
	6,89	-20,4 ± 1,0
	7,05	-22,6 ± 0,5
	11,07	-22,0 ± 0,8
Látex V	5,92	-27,3 ± 0,5
	6,86	-23,0 ± 1,0
	6,83	-28,6 ± 1,9
	6,90	-23,0 ± 0,6
	10,8	-22,6 ± 0,6

5.6 Magnetização de amostra vibrante (MAV)

As propriedades magnéticas das partículas poliméricas foram investigadas por magnetometria de amostra vibrante. A Figura 5.14 mostra o perfil das curvas obtidas para as partículas de magnetita (curva **a**). De modo a entender a natureza magnética das amostras, os parâmetros M_S , H_C , M_r foram determinados das curvas de magnetização obtidas (magnetização em função do campo magnético aplicado):

Os valores de M_r e H_C são utilizados para verificar a ocorrência de histerese magnética, como descrito na Seção 3.5. Nesse sentido, pode ser visto na Tabela 5.7 que a magnetização de saturação da magnetita obtida nesse trabalho foi de 52 emu/g a um campo magnético de 12 kOe. Esse valor é menor do que os valores reportados para a magnetita bruta, que possui valor de 92 emu/g¹⁹. Lin *et al.*¹²¹ atribuíram essa diminuição à presença de uma fase antiferromagnética ou paramagnética, como hematita ou wustita, respectivamente, formada durante o processo de coprecipitação química. No entanto, os resultados de DRX não revelaram a ocorrência dessas fases, o que descarta essa suposição. Por outro lado, alguns autores têm relatado que a diminuição dos valores de M_S para óxidos de ferro se deve a processos que ocorrem na superfície das partículas. Tais processos são relacionados a um alinhamento desordenado de spins presentes na superfície das partículas, induzido por uma coordenação reduzida ou por quebras de ligações químicas na superfície envolvendo esses spins, sendo esse processo mais pronunciado em nanopartículas, pois a razão entre a quantidade de átomos na superfície e a quantidades de átomos no interior dos sólidos torna-se maior quando o tamanho de partícula diminui⁹¹.

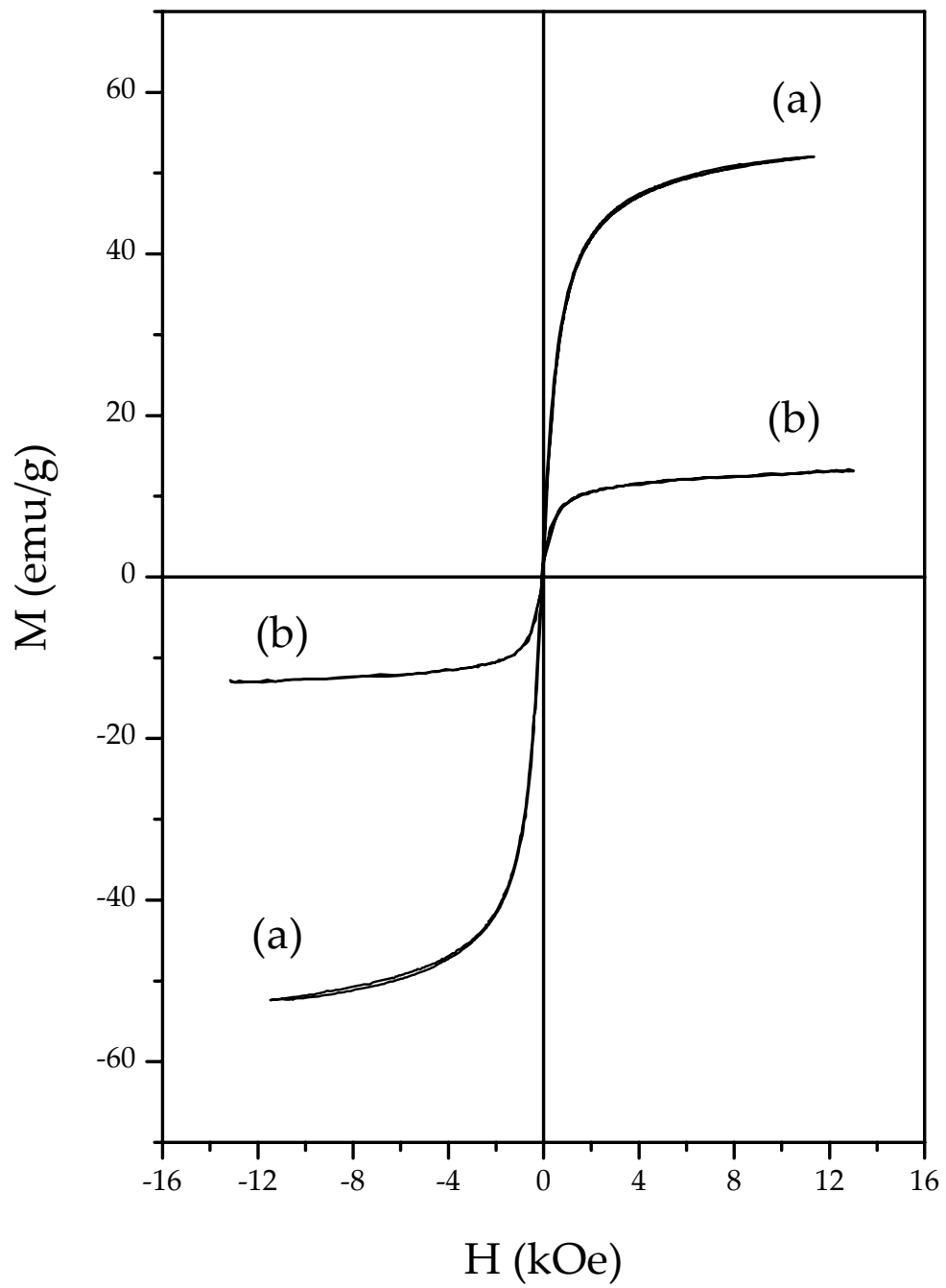


Figura 5.14: Curvas de magnetização para (a) magnetita pura e (b) látex IV.

Além disso, tem sido mostrado que, para nanossólidos, a magnetização diminui drasticamente com o aumento da temperatura¹²². Dessa forma, muitos ciclos de magnetização reportados para a magnetita são obtidos em temperaturas entre 5-10 K, enquanto que nesse trabalho as análises foram desenvolvidas a temperatura ambiente. Nesse contexto, diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura, relatando uma magnetização de saturação para a magnetita obtida pelo método da coprecipitação semelhante ao valor encontrado nesse trabalho^{13, 40}.

Observando os valores de magnetização de remanência e coercividade para estas partículas (Tabela 5.7), notou-se que ambas possuem valores pequenos, indicando que as nanopartículas de magnetita apresentaram comportamento superparamagnético, em concordância com alguns trabalhos encontrados na literatura^{9, 123}.

Em relação às partículas poliméricas (látices I-IV), ficou evidente que os valores de M_S aumentam gradativamente com o aumento da quantidade de magnetita encapsulada na matriz polimérica. Entretanto, esse comportamento não foi tão pronunciado na magnetização apresentada pelos látices I e II (sintetizados com a magnetita I), onde, para o látex com menor quantidade de magnetita (látex I), a magnetização de saturação observada foi 6,23 emu/g, enquanto que para o látex II, que apresentou uma quantidade quatro vezes maior de magnetita, esta magnetização foi apenas 7,12 emu/g.

Quanto aos valores de magnetização de remanência e coercividade para essas partículas, notou-se que os valores obtidos foram também pequenos, o que se reflete no perfil das curvas de histerese dessas partículas (Figura 5.14 **b**), que foram muito semelhantes ao da magnetita, sugerindo que essas partículas são

também superparamagnéticas, o que torna essas partículas aplicáveis em diversas áreas, como (bio)separação magnética, por exemplo.

Tabela 5.7: Propriedades magnéticas das partículas obtidas.

Amostra	Fe_3O_4 (%) ^a	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
Látex I	3,60	6,23	1,10	0,19
Látex II	14,7	7,12	0,98	0,16
Látex III	12,4	7,01	0,88	0,05
Látex IV	20,3	13,3	1,64	0,01
Magnetita	95,9	52,0	2,24	0,04

a: Valores obtidos do TG.

M_S é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização de remanência, H_c é a coercividade.

Capítulo 6

Conclusões

6 Conclusões

O método de polimerização em miniemulsão mostrou ser uma ferramenta eficiente na obtenção de partículas poliméricas magnéticas a base de magnetita e poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico). Para futuras aplicações, as partículas magnéticas devem combinar uma boa resposta magnética com uma superfície funcionalizada para processos de adsorção.

A espectroscopia de absorção no infravermelho permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais obtidos, podendo ser usada para comprovar a presença de magnetita nos látices. Juntamente com os resultados de ζ , foi evidenciado que as partículas poliméricas são ricas em grupos carboxílicos, o que torna a superfície destas partículas funcionalizadas para futuras aplicações.

Os resultados de DRX mostraram que a magnetita é a fase cristalina dominante em todas as amostras. Através do refinamento de Rietveld, pôde ser constatado que as partículas de magnetita obtidas pelo método da coprecipitação química possuíam natureza nanométrica e que resistiram às condições experimentais utilizadas na obtenção dos látices.

A análise termogravimétrica permitiu estudar a estabilidade térmica das amostras, onde ficou claro que as matrizes poliméricas tornam-se termicamente mais estáveis com a presença do óxido. Ainda por TG foi constatado que a eficiência de encapsulação da magnetita é diretamente relacionada ao grau de hidrofobização, onde as maiores quantidades de magnetita encapsuladas foram obtidas para a magnetita com maior grau de hidrofobização.

6 Conclusões

Medidas de magnetização de amostra vibrante revelaram que as partículas poliméricas magnéticas foram superparamagnéticas, podendo ser satisfatoriamente utilizadas em processos de (bio)separação magnética.

Capítulo 7

Perspectivas futuras

7 Perspectivas futuras

Como descrito na Introdução deste trabalho, as partículas poliméricas magnéticas encontram várias aplicações na área biomédica e ambiental. Como uma próxima etapa para esse trabalho, poder-se-ia avaliar a aplicabilidade destas partículas na adsorção de fármacos e/ou proteínas ou na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Isotermas de adsorção seriam construídas e a cinética de adsorção e dessorção do(s) adsorvato(s) seriam analisadas.

Outra interessante proposta seria estudar o efeito das ligações bidentadas estabelecidas entre o ácido oléico e a superfície da partícula nas propriedades magnéticas da magnetita nos ferrofluidos. A quantidade de ácido oléico influencia as propriedades magnéticas dessas partículas? A partir de qual concentração? De que forma?

Referências Bibliográficas

1. RAJ, K.; MOSKOWITZ, B.; CASCIARI, R. Advances in Ferrofluid Technology. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, n. 1-2, p. 174-180, 1995.
2. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
3. DŽUNUZOVIĆ, E.; JEREMIĆ, K.; NEDELJKOVIĆ, J. M. *In situ* radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 9, p. 3719-3726, 2007.
4. PENICHE, H. et al. Preparation and characterization of superparamagnetic chitosan microspheres: application as a support for the immobilization of tyrosinase. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 2, p. 651-657, 2005.
5. MAITY, D.; AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 46-55, 2007.

Referências Bibliográficas

6. PARK, J.-H. ET AL. Preparation and characterization of magnetic chitosan particles for hyperthermia application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 328-333, 2005.
7. YANG, J. ET AL. Preparation of poly e-caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 324, n. 2, p. 185-190, 2006.
8. ALTINTAS, E. B.; UZUN, L.; DENIZLI, A. Synthesis and characterization of monosize magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads. **China Particuology**, v. 5, n. 1-2, p. 174-179, 2007.
9. MA, Z. et al. Covalent immobilization of albumin on micron-sized magnetic poly(methyl methacrylate-divinylbenzene-glycidyl methacrylate) microspheres prepared by modified suspension polymerization. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 7, p. 554-558, 2005.
10. CHAN, H. T. et al. Preparation and properties of bio-compatible magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 304, n. 1, p. e415–e417, 2006.
11. BRUCE, I. J. et al. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 145-160, 2004.

Referências Bibliográficas

12. HUANG, Z.; TANG, F.; ZHANG, L. Morphology control and texture of Fe₃O₄ nanoparticle-coated polystyrene microspheres by ethylene glycol in forced hydrolysis reaction. **Thin Solid Films**, v. 471, n. 1-2, p. 105-112, 2005.
13. KIM, E. H. et al. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 289, p. 328-330, 2005.
14. DENG, Y. et al. Preparation of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 257, n. 1, p. 69-78, 2003.
15. AMBASHTA, R. D. et al. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 267, n. 3, p. 335-340, 2003.
16. LIU, Q. X.; XU, Z. H. Functionalization and applications of nanosized gamma-Fe₂O₃ particles. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 4702-4704, 1996.
17. XIE, G. et al. Preparation and characterization of monodisperse magnetic poly(styrene butyl acrylate methacrylic acid) microspheres in the presence of a polar solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 11, p. 1733-1738, 2003.

Referências Bibliográficas

18. WORMUTH, K. Superparamagnetic latex via inverse emulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 2, p. 366-377, 2001.
19. DRESCO, P. A. et al. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 15, n. 6, p. 1945-1951, 1999.
20. YANG, C. ET AL. Preparation of magnetic polystyrene microspheres with a narrow size distribution. **Process System Engineering**, v. 51, n. 7, p. 2011-2015, 2005.
21. HORÁK, D.; SEMENYUK, N.; LEDNICKÝ, F. Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 1848-1863, 2003.
22. ZHENG, W. M.; GAO, F.; GU, H. C. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 288, p. 403-410, 2005.
23. CHATTOPADHYAY, P.; GUPTA, R. B. Supercritical CO₂ based production of magnetically responsive micro- and nanoparticles for drug targeting. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 24, p. 6049-6058, 2002.

Referências Bibliográficas

24. BECHTHOLD, N. et al. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. **Macromolecular Symposia**, v. 151, p. 549-555, 2000.
25. GIACOVAZZO, C. et al. **Fundamentals of Crystallography**. Avon: Oxford University Press, 1992. v. 2 (International Union of Crystallography texts on crystallography).
26. NUSSBAUM, A. **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1971.
27. REZENDE, S. M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
28. MATSUNAGA, T.; OKAMURA, Y.; TANAKA, T. Biotechnological application of nano-scale engineered bacterial magnetic particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 14, p. 2099-2105, 2004.
29. NUNES, J. S. et al. Synthesis and characterization of poly(ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization. **Polymer**, v. 47, n. 22, p. 7646-7652, 2006.
30. ROCA, A. G. et al. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. **Nanotechnology**, v. 17, n. 11, p. 2783-2788, 2006.

Referências Bibliográficas

31. HOU, Y.; YU, J.; GAO, S. Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1983-1987, 2003.
32. LELLOUCHE, J.-P. et al. New magnetically responsive polydicarbazole-magnetite nanoparticles. **Chemical Communications**, n. 5, p. 560-561, 2004.
33. CORR, S. A. et al. Magnetite nanocrystals from a single source metallorganic precursor: metallorganic chemistry vs. biogeneric bacteria. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 944-946, 2004.
34. YU, W. W. et al. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2306-2307, 2004.
35. SUN, Y.-K. et al. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 245, n. 1-3, p. 15-19, 2004.
36. REGAZZONI, A. E. et al. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 43, p. 1489-1493, 1981.

Referências Bibliográficas

37. ZHOU, Z. H. et al. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 1704-1709, 2001.
38. LIN, C.-L.; LEE, C.-F.; CHIU, W.-Y. Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic fluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 411-420, 2005.
39. PICH, A. et al. Composite magnetic particles: 2. Encapsulation of iron oxide by surfactant-free emulsion polymerization. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4596-4603, 2005.
40. PENG, Z. G.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 2, p. 277-283, 2004.
41. REIMERS, G. W.; KHALAFALLA, S. E. **Production of magnetic fluids by peptization techniques**. US3,846,540. 22 Oct. 1974.
42. YAMAURA, M. et al. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, n. 2-3, p. 210-127, 2004.
43. KIM, D. K. et al. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1-2, p. 30-36, 2001.

Referências Bibliográficas

44. AVDEEV, M. V. et al. Comparative analysis of the structure of sterically stabilized ferrofluids on polar carriers by small-angle neutron scattering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 295, n. 1, p. 100-107, 2006.
45. BETANCOURT-GALINDO, R.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, O. S.; MEDINA-RODRÍGUEZ, E. M. Obtención de látex magnético mediante la técnica de polimerización en miniemulsión. **Superficies y Vacío**, v. 17, n. 1, p. 38-41, 2004.
46. PERALES-PEREZ, O. et al. Production of monodispersed particles by using effective size selection. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 10, p. 6958-6960, 2002.
47. WANG, X. et al. The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 18, p. 7516-7521, 2007.
48. TAN, S. T. et al. Biocompatible and biodegradable polymer nanofibers displaying superparamagnetic properties. **Chemphyschem**, v. 6, n. 8, p. 1461-1465, 2005.
49. MENDENHALL, G. D.; GENG, Y.; HWANG, J. Optimization of long-term stability of magnetic fluids from magnetite and synthetic polyelectrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 2, p. 519-526, 1996.

Referências Bibliográficas

50. AVDEEV, M. V. et al. On the possibility of using short chain length mono-carboxylic acids for stabilization of magnetic fluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 6-9, 2007.
51. SUSLICK, K. S.; FANG, M.; HYEON, T. Sonochemical synthesis of iron colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 47, p. 11960-11961, 1996.
52. HORNG, H. E. et al. Novel properties and applications in magnetic fluids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 9-10, p. 1749-1764, 2001.
53. ZINS, D.; CABUIL, V.; MASSART, R. New aqueous magnetic fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 83, n. 1-3, p. 217-232, 1999.
54. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.
55. DIJKSTRA, M. Computer simulations of charge and steric colloidal suspensions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n. 4, p. 372-382, 2001.
56. JUNIOR, M. J.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, 1999.

Referências Bibliográficas

57. ASUA, J. M. (ed.) **Polymeric Dispersions**. Principles and applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1997.
58. UNZUETA, E.; FORCADA, J.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Colloidal and electrokinetic behaviour of poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) latex particles. **Polymer**, v. 38, n. 25, p. 6097-6102, 1997.
59. HIEMENZ, P. C. **Polymer Chemistry**. The Basic Concepts. New York: Marcel Dekker Inc., 1984.
60. CHERN, C. S. Emulsion polymerization and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.
61. ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 7, p. 1283-1346, 2002.
62. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1991.
63. UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. H. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition**, v. 11, n. 8, p. 503-513, 1973.
64. ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 689-757, 2002.

Referências Bibliográficas

65. LANDFESTER, K. et al. Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: a very efficient use of surfactants for heterophase polymerization. **Macromolecules**, v. 32, n. 8, p. 2679-2683, 1999.
66. LIU, X. et al. Surface modification and characterization of magnetite polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 20, n. 23, p. 10278-10282, 2004.
67. QIU, G. et al. Polystyrene/Fe₃O₄ magnetic emulsion and nanocomposite prepared by ultrasonically initiated miniemulsion polymerization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 1, p. 55-61, 2007.
68. RAMIREZ, L. P.; LANDFESTER, K. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 1, p. 22-31, 2003.
69. WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1999.
70. BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. (ed.) **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992.

71. DOS SANTOS, D. R. **Estudo da estrutura e ordem local de partículas nanocristalinas usando técnicas de difração, absorção e espalhamento de raios X**. 1996. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1996.
72. KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rev. Esc. Minas**, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002.
73. SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1963.
74. STUART, B.; GEORGE, W. O.; MCINTYRE, P. S. **Modern Infrared Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
75. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. (Instituto de Macromoléculas).
76. CHEREMISINOFF, N. P. **Polymer characterization: Laboratory Techniques and Analyses**. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
77. SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4 ed. London: Butterworth-Heinemann Ltd, 1991.

Referências Bibliográficas

78. CAMPAGNE, C. et al. Electrokinetic approach of adhesion between polyester fibers and latex matrices. **Polymer**, v. 43, n. 25, p. 6669-6676, 2002.
79. SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-químicas de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726-737, 2003.
80. DE VASCONCELOS, C. L. et al. Rheology of concentrated alumina-polyelectrolyte systems. **Colloid & Polymer Science**, v. 282, n. 6, p. 596-601, 2004.
81. RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.
82. RODRÍGUEZ, G. J. B. O porquê de estudarmos os materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 315-320, 1998.
83. HATCH, G. P.; STELTER, R. E. Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1-2, p. 262-276, 2001.

Referências Bibliográficas

84. SOARES, J. M. **Micromagnetismo e transporte eletrônico em materiais magnéticos nanocristalinos**. 2004. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
85. BRAGG, W. H. The structure of magnetite and the spinels. **Nature**, v. 95, p. 561-561, 1915.
86. SOARES, J. M. et al. Giant magnetoimpedance in FeAg granular alloys. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 14, p. 2532-2534, 2002.
87. LÓPEZ-LÓPEZ, M. T. et al. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 1, p. 144-151, 2005.
88. MORI, Y.; KAWAGUCHI, H. Impact of initiators in preparing magnetic polymer particles by miniemulsion polymerization. **Colloid and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 56, n. 1, p. 246-254, 2007.
89. LEGODI, M. A.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 161-168, 2007.

Referências Bibliográficas

90. VIDAL-VIDAL, J.; RIVAS, J.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 288, n. 1-3, p. 44-51, 2006.
91. YU, S.; CHOW, G. M. Carboxyl group (-CO₂H) functionalized ferrimagnetic iron oxide nanoparticles for potential bio-applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 18, p. 2781-2786, 2004.
92. DOS SANTOS, Z. M. et al. Rheology of acrylic latices as a function of carboxyl neutralization. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3314-3324, 2007.
93. HAMOUDEH, M. et al. Elaboration of PLLA-based superparamagnetic nanoparticles: Characterization, magnetic behaviour study and in vitro relaxivity evaluation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 338, n. 1-2, p. 248-257, 2007.
94. GONZALEZ-SANDOVAL, M. P. et al. Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by coprecipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, n. 1-2, p. 190-194, 2004.

Referências Bibliográficas

95. YANG, S.; LIU, H. A novel approach to hollow superparamagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres *via* interfacial polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 46, p. 4480-4487, 2006.
96. BALASUBRAMANIAM, R.; RAMESH, A. V. K. Characterization of Delhi iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 42, n. 12, p. 2085-2101, 2000.
97. CHEN, Y.; QIAN, Z.; ZHANG, Z. Novel preparation of magnetite/polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, no prelo, 2007.
98. MA, M. et al. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 2-3, p. 219-226, 2003.
99. ERNÉ, B. H. et al. Vertical concentration profiles in colloidal fluids measured by FTIR-ATR spectroscopy. **Langmuir**, v. 19, n. 7, p. 3081-3083, 2003.
100. LESNIKOVICH, A. I. et al. Dispersity of magnetite in magnetic liquids and the interaction with a surfactant. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, n. 1-3, p. 14-16, 1990.

Referências Bibliográficas

101. REN, Y.; IIMURA, K.-I.; KATO, T. Structure of barium stearate films at the air/water interface investigated by polarization modulation infrared spectroscopy and π -A isotherms. **Langmuir**, v. 17, n. 9, p. 2688-2693, 2001.
102. TAO, Y.-T. Structural of self-assembled monolayers of n-alkanoids acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 10, p. 4350-4358, 1993.
103. ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.-C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2611-2617, 2006.
104. KOROLEV, V. V. et al. Adsorption of fatty acids from solutions in organic solvents on the surface of finely dispersed magnetite: 1. Isotherms of adsorption of oleic, linoleic, and linolenic acid from carbon tetrachloride and hexane. **Colloid Journal**, v. 66, n. 6, p. 700-704, 2004.
105. NUNES, J. S. et al. Electrokinetic behaviour of a poly(butyl acrylate-co-methacrylic acid) latex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, n. 1-3, p. 148-152, 2006.
106. DE MEDEIROS, D. W. O. et al. Preparation and characterization of Pani-PMMA dispersions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 267-273, 2005.

Referências Bibliográficas

107. ZHENG, W.; GAO, F.; GU, H. Carboxylated magnetic polymer nanolatexes: Preparation, characterization and biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 199-205, 2005.
108. CHEN, K.; BAKUZIS, A. F.; LUO, W. Improving surfactant grafting in magnetic colloids. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 18, p. 6379-6382, 2006.
109. SCHNABEL, W. **Polymer Degradation: Principles and Practical Applications**. New York: Hansers Publishers, 1981.
110. KASHIWAGI, T. et al. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, 1986.
111. KATSIKAS, L. et al. Thermogravimetric characterisation of poly(methyl methacrylate) photopolymerised by colloidal cadmium sulphide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 49, n. 1, p. 317-323, 1997.
112. WANG, M.; HSIEH, A. J.; RUTLEDGE, G. C. Electrospinning of poly(MMA-co-MAA) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties. **Polymer**, v. 46, n. 10, p. 3407-3418, 2005.
113. LAACHACHI, A. et al. Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). **Materials Letters**, v. 59, n. 1, p. 36-39, 2005.

114. LAACHACHI, A. et al. Influence of Sb_2O_3 particles as filler on the thermal stability and flammability properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA). **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, n. 1, p. 641-646, 2004.
115. LAACHACHI, A. et al. Effect of Al_2O_3 and TiO_2 nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 4, p. 327-334, 2006.
116. ZHOU, X. et al. Preparation and properties of the powder SBR composites filled with CNTs by spray drying process. **Materials Letters**, v. 60, n. 29-30, p. 3769-3775, 2006.
117. ABDELMOULEH, M. et al. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 7-8, p. 1627-1639, 2007.
118. PENG, Z. G.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M. S. Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n. 2, p. 277-283, 2004.
119. DE VASCONCELOS, C. L. et al. Effect of molecular weight and ionic strength on the formation of polyelectrolyte complexes based on poly(methacrylic acid) and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 4, p. 1245-1252, 2006.

120. NUNES, J. S. et al. Preparation of acrylic latexes with dispersed magnetite nanoparticles. **Journal of Dispersion Science and Technology**, no prelo, 2008.
121. LIN, H. et al. Preparation of magnetic poly(vinyl alcohol) (PVA) materials by *in situ* synthesis of magnetite in a PVA matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 8, p. 1239-1247, 2003.
122. ZHONG, W. H. et al. Impact of bond-order loss on surface and nanosolid magnetism. **Acta Materialia**, v. 53, n. 11, p. 3207-3214, 2005.
123. HUANG, Z.; TANG, F. Preparation, structure, and magnetic properties of polystyrene coated by Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 142-147, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)