UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDRÉ ZUIN

Desenvolvimento de Nanomateriais
Superparamagnéticos Funcionais para uma Química
Sustentável

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do
IQ-USP

São Paulo
19/08/2011

ANDRÉ ZUIN

Desenvolvimento de Nanomateriais
Superparamagnéticos Funcionais para uma Química
Sustentável

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de
Doutor em Ciências,
Programa de Química

Área de Concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo
2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Desenvolvimento de nanomateriais superparamagnéticos
funcionais para uma química sustentável”**

ANDRÉ ZUIN

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa:
Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi
IQ - USP

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos
IF - USP

Profa. Dra. Flávia Maria Cassiola
CENPES - Petrobras - RJ

SÃO PAULO
20 de junho de 2011

DEDICATÓRIA

À memória de D. Maria de Oliveira Zuin, minha avó, com amor, gratidão e admiração por sua bondade e brilho interior.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Neusa e Irineu, pelo apoio incondicional.

À Lorena pela compreensão e carinho.

Ao Prof. Henrique Eisi Toma, que muito colaborou para o meu crescimento científico e intelectual.

Ao Dr. Luis Fernando de Oliveira Furtado pela ajuda no início do projeto.

Ao Prof. Koiti Araki pela atenção e apoio durante o projeto.

Aos colegas do LQSN que alegraram os meus dias e me auxiliaram neste período, e em particular à Caterina e ao Ulisses pelos trabalhos conjuntos, e ao Alceu, Marcelo, Delmarcio, Sérgio e Fernando pelo esforço cooperativo que estão ampliando os horizontes das nanopartículas magnéticas.

Ao Instituto de Química e à USP pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Aos professores e funcionários da USP.

À FUSP e à PETROBRÁS pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos Gestores da Rede de Nanotecnologia da Petrobrás, Álvaro Saavedra e Lélia Maria Ximenes Lowe, e do PRAVAP, Dra. Flávia Cassiola e Rita Wagner, e demais funcionários da PETROBRÁS pelo apoio recebido.

Ao Prof. Miguel Novak, da UFRJ, pelas análises de SQUID.

Ao Eng. Milton pela ajuda na elaboração das patentes.

Aos grandes cientistas, filósofos e pessoas de mente aberta que contribuíram e ainda contribuem para o nosso desenvolvimento social, científico, tecnológico e ético.

E a todos aqueles que de alguma forma participaram direta ou indiretamente deste projeto.

RESUMO

ZUIN, A.. **Desenvolvimento de Nanomateriais Superparamagnéticos Funcionais para uma Química Sustentável.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Através do uso de reagentes ambientalmente corretos, foram desenvolvidos métodos mais simples que os tradicionais para obtenção de diversos tipos de nanopartículas de magnetita (MagNP) funcionalizadas. Em todos os casos foi confirmado um comportamento superparamagnético consistente com a presença de monodomínios magnéticos de Fe_3O_4 , com diâmetros médios de partícula inferiores a 100 nm, além de histerese nula acima de 280 K, $T_b=90\text{K}$ em $H=500$ Oe e magnetização de saturação em torno de 90 emu g^{-1} . Os métodos de síntese das MagNP foram conduzidos em solventes derivados do biodiesel de soja/mamona, em substituição ao insumos importados, permitindo uma redução significativa nos custos de produção desse tipo de nanomaterial, e viabilizando sua produção em larga escala. Os nanomateriais foram voltados inicialmente para captura, separação e reciclagem de insumos e produtos químicos, incluindo poluentes, catalisadores e enzimas, utilizando ímãs externos. Os procedimentos desenvolvidos proporcionaram uma alternativa verde para os processos convencionais que fazem uso extensivo de solventes, geram muito descarte, e utilizam processos com alta demanda de energia, como centrifugação, extração por solventes e filtração sob altas pressões. As MagNP foram especialmente projetadas para serem dispersas em diversos meios polares e apolares, de acordo com o tipo de funcionalização química na superfície, utilizando principalmente moléculas orgânicas anfifílicas capazes de se ligar na superfície do Fe_3O_4 por meio de grupos polares, e com matrizes carbonáceas por meio de interações hidrofóbicas. Dessa forma foram gerados novos nanomateriais superparamagnéticos incorporando diversos tipos de matrizes que foram testadas para a remoção de óleo e de compostos orgânicos responsáveis por odores e cores indesejadas em efluentes industriais, bem como para a captura, transporte, recuperação, análise de espécies metálicas ou orgânicas. Foram testadas janelas ópticas e displays nos quais a intensidade de luz transmitida ou refletida pode ser modulada com ímãs externos. O projeto, financiado pela PETROBRÁS contemplou ainda outras aplicações sigilosas, que foram omitidas desta tese. Seu andamento abriu uma importante janela em prol da sustentabilidade, levando ao início do desenvolvimento no Laboratório, da nanomagnetohidrometalurgia verde para obtenção e reciclagem de metais estratégicos, e de trabalhos de despoluição magnética de ambientes contaminados.

ABSTRACT

ZUIN, A.. **DEVELOPING FUNCTIONAL MAGNETIC NANOMATERIALS FOR A SUSTAINABLE CHEMICAL APPROACH.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

New routes for low cost production of functionalized magnetic nanoparticles (MagNP) have been pursued in this Thesis, by employing environmentally compatible chemicals and resources. The nanomaterials exhibited typical superparamagnetic behavior consistent with the presence of magnetic monodomains, revealing no hysteresis above 280 K, $T_b = 90$ K at $H = 500$ Oe, and saturation magnetization as high as 90 emu g^{-1} . The synthetic procedures were carried out using biocompatible solvents derived from biodiesel of soybean and Brazilian mamona seeds, leading to substantial reduction of cost for large-scale production. The superparamagnetic nanoparticles were initially designed for capturing, transporting and recycling chemicals or drugs, including pollutants, catalysts and enzymes, using external magnets. They provide a green alternative strategy for conventional processes that make extensive use of solvents, generate too much waste, and proceeds through highly energetic demanding steps such as centrifugation, solvent extraction and high-pressure filtration. In our work, the MagNPs were appropriately modified for working in polar and non-polar media, employing for instance, amphiphilic species for interacting with Fe_3O_4 using the available polar groups, and also with carbon surfaces by means of hydrophobic interactions. Accordingly, new superparamagnetic nanomaterials incorporating several types of materials carbon based. It was observed that the carbon materials containing 15 to 20% of magnetic nanoparticles could be completely removed from the media with the use of a magnet. In this way, the functionalized superparamagnetic nanoparticles proved useful for the removal of oil spills and of organic pollutants from industrial processing water, as well as for the capture, removal and recovery of metallic elements and organic species from the effluents. In addition, as a proof of concept, smart windows and displays were elaborated based on the modulation of the transmitted or reflected light by the external magnet. This work was sponsored by PETROBRÁS, and also covered missing, non-authorized aspects involved in two patent applications. Finally, an important consequence to be mentioned is the contribution of this project for launching new chemical routes towards sustainability, such as the development in this Laboratory, of green, magnetic nano-hydrometallurgy for processing and recycling strategic metals, and of the magnetic remediation of polluted environments using the functionalized nanomaterials.

LISTA DAS FIGURAS

- Figura 1: Curva de histerese apresentando o comportamento típico de um material ferromagnético. p.40
- Figure 2: Diagrama de Lamer e Dinegar, 1950.
- Figura 3: Derramamento de óleo na Baía de Guanabara. p.56
- Figura 4: Mancha de óleo na ilha de Alcatraz, EUA. p.57
- Figura 5: Sistema utilizado nas sínteses de magnetita por decomposição térmica. p.68
- Figura 6: Síntese de nanopartículas de magnetita por co-precipitação; captura em intervalos de 5 s após o início da adição da base; inicialmente os sais de ferro, laranja, por fim magnetita, preta. p.89
- Figura 7: Nanocristais de magnetita com cerca de 5 nm estabilizados eletrostaticamente na forma de policristais p.89
- Figura 8: Distribuição de diâmetros de nanopartículas de magnetita com cerca de 5 nm, sintetizadas por co-precipitação, estabilizadas em pH 11. p.90
- Figura 9: Ciclo de histerese de nanopartículas Fe_3O_4 obtido por SQUID, comportamento típico de um material superparamagnéticos. p.91
- Figura 10: Comportamento magnético de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita pura com relação temperatura e a intensidade do campo aplicado. Curva de ZFC FC. p.92
- Figura 11: Demonstração da separação magnética das nanopartículas de magnetita recobertas com sílica em mistura de etanol e água. p.93
- Figura 12: Representação ilustrativa de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica em meio ácido. p.93
- Figura 13: Espectros de infravermelho de modificações de magnetita recoberta com sílica com A) aminopropiltrietoxissilano (APTS), B) mercaptopropiltrietoxissilano (MPTS), C: N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrietoxissilano (AAPTMS) e D) -(metoxissilil)propilmetacrilato (TSPM). p.95
- Figura 14: Espectros de infravermelho de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita funcionalizadas com APTS em diferentes solventes. p.96
- Figura 15: Espectros de infravermelho de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita funcionalizadas com APTS em diferentes solventes. p.96
- Figura 16: Representação ilustrativa de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica funcionalizada com APTS. p.97
- Figura 17: Diagrama de distribuição de diâmetros de nanopartículas de magnetita em ciclohexano com $M_z=2,5$ nm. Sintetizadas em 1-octadeceno. p.98
- Figura 18: Magnetita lipofílica estimada em aproximadamente 4 nm sintetizada em 1-octadeceno. Distribuição de tamanhos por DLS usando tolueno como solvente. p.99
- Figura 19: Monocamada de magnetita com recobrimento lipofílico com cerca de 20 nm recobrindo uma superfície de grafite. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas preparadas em biodiesel de mamona tratado. p.99

- Figura 20: Magnetita lipofílica de cerca de 20 nm de diâmetro sintetizada em 1-octadeceno. Imagem de microscopia eletrônica de varredura. p.100
- Figura 21: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas magnéticas sintetizadas em óleo diesel. p.101
- Figura 22: Espectro de infravermelho do Nanodiesel magnético (NDM). p.102
- Figura 23: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas magnéticas com cerca de 8 nm de diâmetro, sintetizadas em biodiesel de mamona tratado e analisadas em ciclohexano. p.102
- Figura 24: Análise termogravimétrica de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico sob fluxo de gás nitrogênio. p.103
- Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis das diferentes nanopartículas lipofílicas. p.104
- Figura 26: Espectros no infravermelhos dos precursores e das nanopartículas lipofílicas sintetizadas em biodiesel tratado. p.105
- Figura 27: Ferrofluido produzido com matéria-prima renovável sendo atraído por um ímã. O solvente translúcido é a água. p.106
- Figura 28: Simulação de remediação ambiental. A) 1mL de óleo diesel, B) Adição gotas de nanopartículas magnéticas sobre o óleo, C a E) Interação das nanopartículas em óleo com o campo magnético de um ímã permanente de 11 kOe/cm^{-3} . p.108
- Figura 29: Interação das nanopartículas magnéticas e o óleo de soja sobre água. No quadro central, adicionou-se algumas gotas do nanofluido sobre o óleo, tornando-o preto e magnético. p.109
- Figura 30: Fotos mostrando a aceleração do processo de separação de fases de emulsão biodiesel/água na presença do nanofluido magnético e aplicação de campo magnético. A cor preta é devido à presença do nanofluido magnético. p.110
- Figura 31: Fotos mostrando a aceleração do processo de separação de fases de emulsão petróleo/água na presença do nanofluido magnético e aplicação de campo magnético, tubo a direita. p.110
- Figura 32: Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 280 K. p.111
- Figura 33: Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 8 K. p.112
- Figura 34: Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 50 K. p.112
- Figura 35: Curva de ZFC-FC de nanopartículas magnéticas lipofílicas em campo de 50 Oe. p.113
- Figura 36: Curva de ZFC-FC de nanopartículas lipofílicas em campo de 500 Oe. p.113
- Figura 37: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x1x0,5 cm p.115
- Figura 38: Comportamento do GMag na presença de um ímãs cilíndricos de neodímio de 2 cm de diâmetro, vista geral. p.116
- Figura 39: Comportamento do GMag na presença de um ímãs cilíndricos de neodímio de 2 cm de diâmetro orientado em diversas posições, vista superior. p.116
- Figura 40: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, padrões de claro e escuro acompanham a orientação do magneto. p.116

- Figura 41: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, vista em detalhe com o ímã posicionado embaixo da placa de Petri com o campo magnético paralelo ao plano da placa. p.117
- Figura 42: Detalhe da região central do material que aparece iluminadas quando as placas de GMag se orientam paralelamente com relação a mesa. p.118
- Figura 43: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, vista em detalhe com o ímã posicionado embaixo da placa de Petri com o campo magnético perpendicular ao plano da placa. p.118
- Figura 44: Detalhe da região central do material que aparece escura quando as placas de GMag se orientam perpendicularmente com relação ao fundo. p.119
- Figura 45: Curva de histerese de GMag20 em 8 K . p.120
- Figura 46: Curva de histerese de GMag20 em 50 K . p.120
- Figura 47: Curva de histerese de GMag20 em 280 K . p.121
- Figura 48: Comportamento magnético de GMag20 com relação temperatura em campo de 500 Oe. Curvas de ZFC FC. p.121
- Figura 49: Comportamento magnético de GMag20 com relação temperatura em campo de 50 Oe. Curvas de ZFC FC. p.122
- Figura 50: Micrografia eletrônica de varredura mostrando a estrutura lamelar da grafite recoberta por nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico em contraste claro. p.124
- Figura 51: Micrografia apresentando espalhamento de elétrons nas bordas das placas de grafite. p.125
- Figura 52: Micrografia apresentando espalhamento de elétrons nas bordas das placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita. p.126
- Figura 53: Placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita. p.127
- Figura 54: Micrografia mostrando placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita. p.127
- Figura 55: Micrografia mostrando nanopartículas de magnetita abaixo de uma placa fina de grafite p.128
- Figura 56: Micrografia apresentando nanopartículas de magnetita e placas de grafite. p.128
- Figura 57: Micrografia apresentando em detalhe nanopartículas de magnetita e placas de grafite. p.129
- Figura 58: Micrografia de camadas de grafite sendo recobertas por agregados de nanopartículas lipofílicas de magnetita. p.130
- Figura 59: Agregados de nanopartículas de magnetita com cerca de 100 nm de diâmetro; medidos por DLS. p.130
- Figura 60: Difratoograma de raios-x de magnetita, grafite e GMag20. p.131
- Figura 61: Difratoograma de raios-x de magnetita e GMag20. p.132
- Figura 62: Janela óptica montada com aproximadamente 5 % em massa GMag20 em óleo de parafina. Interação do GMag com a luz ao se movimentar o ímã. p.133

- Figura 63: Janela óptica com 5,6 mg GMag20 $\leq 75\mu\text{m}$ e 12,8 g de óleo de parafina; relação angular medido com arranjo de fibra óptica. p.134
- Figura 64: Janela óptica 5,6 mg GMag20 $\leq 75\mu\text{m}$ e 12,8 g de óleo de parafina; relação angular medido com arranjo de fibra óptica, a direita destaque para comprimentos de onda menos intensos. p.134
- Figura 65: Janela óptica com Gmag20 em óleo de parafina utilizando-se laser verde. p.135
- Figura 66: Curvas de histerese de CMag15 em diversas temperaturas. p.136
- Figura 67: Curvas magnetização de CMag15 em função de H/T. p.137
- Figura 68: MEV do nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em biodiesel tratado e carvão ativado (CMag). p.138
- Figura 69: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial p.139
- Figura 70: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial. p.139
- Figura 71: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial apresentando o espalhamento de elétrons pelas bordas do carvão. p.140
- Figura 72: Micrografia de CMag20 apresentando o carvão recoberto por nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico que podem ser vistas em contraste claro na imagem. p.140
- Figura 73: Micrografia de CMag20 apresentando em detalhes da camada nanopartículas de magnetita recobrindo a superfície do carvão. p.141
- Figura 74: Micrografia do CMag apresentando as nanopartículas superparamagnéticas de magnetita com recobrimento lipofílico com cerca de 10 nm, observadas em contraste claro. p.141
- Figura 75: Frasco contendo petróleo cru. p.143
- Figura 76: Petróleo cru sendo adicionado sobre água. p.143
- Figura 77: Ácidos livres do biodiesel (ALB) obtido no tratamento do biodiesel de mamona. p.144
- Figura 78: Adição de ALB ao sistema. p.144
- Figura 79: Ao ser adicionado ao sistema o ALB concentra o petróleo cru. p.144
- Figura 80: Após a concentração do petróleo pelo adição de ALB, adiciona-se CMag sobre a mancha. p.145
- Figura 81: CMag sendo espalhado sobre mancha de óleo concentrada. p.145
- Figura 82: Após o tempo de interação estabelecido, o CMag com petróleo adsorvido é removido magnéticamente do sistema. p.145
- Figura 83: A maior parte do petróleo é removida da água em um filme plástico que foi utilizado para recobrir o ímã. p.146
- Figura 84: Ímã encapado com filme plástico retirando os últimos traços de CMag com petróleo adsorvido remanescente da primeira remoção. p.146
- Figura 85: A) Curva de calibração em 543 nm para o Violeta genciana em baixas concentrações; B) Gráfico apresentando a capacidade de adsorção de VG pelo CMag no pH ótimo. p.148
- Figura 86: Efeito do pH na adsorção VG por CMag utilizando 20 ml de solução 1 ppm do corante e 4 mg CMag15. p.148

- Figura 87: Micrografias de CMag modificado com ácido nítrico 0,1 mol.l-1 apresentando detalhes da superfície do carvão e as nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico. p.149
- Figura 88: Micrografia de CMag modificado com ácido nítrico 0,1 mol.l-1 , apresentando as modificações na superfície do carvão. p.149
- Figura 89: Micrografia do C.A. com nanopartículas de prata A) vista geral, os pontos claros na imagem são relativos as AgNP B) detalhe das AgNP e agregados com cerca de 100 nm de diâmetro e nanopartículas de superparamagnéticas de magnetita com cerca de 10 nm recobrimdo a superfície do carvão. p.150
- Figura 90: Micrografia do catalisador de paládio sobre carvão contendo nanopartículas de magnetita. p.150
- Figura 91: Micrografia do catalisador de platina contendo nanopartículas de magnetita superparamagnéticas. p.151
- Figura 92: Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono com nanopartículas de magnetita com capa de sílica com cerca de 30 nm de diâmetro funcionalizadas com grupos pireno. p.151
- Figura 93: Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono com nanopartículas de magnetita com capa de sílica com cerca de 30 nm de diâmetro funcionalizadas com grupos pireno em orientado quando a amostra é prerada na presença de um íma. p.152
- Figura 94 Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono recobertos com nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico. p.152
- Figura 95: Micrografias de nanomateriais magnéticos compostos por grafite e agregados de nanopartículas de magnetita com capa de sílica. p.153
- Figura 96: Micrografias de nanomateriais magnéticos compostos por grafite e agregados de nanopartículas de magnetita com capa de sílica. p.153
- Figura 97: Microscopia do nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em 1-octadeceno e grafite. p.154
- Figura 98: Nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em 1-octadeceno e grafite. p.154

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os valores obtidos pelas análises de magnetismo das amostra de GMag e nanopartículas de magnetita. p.122

Tabela 2: Comparação entre os valores obtidos pelas análises de magnetismo das amostra de CMag, GMag e nanopartículas de magnetita. p.137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1-PBA	ácido 1-pirenobutírico
AAPTMS	N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrietoxissilano
AgNP	nanopartículas de prata
ALB	ácidos Livres do Biodiesel
APTS	aminopropiltrietoxissilano
AuNP	nanopartículas de ouro
CMag	carvão ativado magnético
DRX	difração de raios-X
EDX	espectroscopia dispersiva de raios-X
en	etilenodiamino
FEG-SEM	microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GMag	grafite magnética
LQSN	Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
MagNP	nanopartícula magnética
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MPTS	mercaptopropiltrietoxissilano
NBD	nanobiodiesel
NDM	nanodiesel magnético
NP	nanopartícula
SQUID	dispositivo supercondutor de interferência quântica
TEOS	tetraetoxissilano
TGA	análise termogravimétrica
UV-Vis	espectroscopia na região do ultravioleta e visível
ZFC-FC	curvas de <i>zero field cooling</i> - <i>field cooling</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 O Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia	19
1.2 Nanopartículas superparamagnéticas	23
2 ALGUMAS HIPÓTESES ACERCA DAS NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS	27
3 OBJETIVOS GERAIS	31
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4 JUSTIFICATIVA	32
5 REVISÃO DA LITERATURA	33
6 METODOLOGIA	69
7 COLETA E ANÁLISE DE DADOS	85
8 ANÁLISE DOS RESULTADOS	87
CONCLUSÕES	155
PERPECTIVAS	158
REFERÊNCIAS	159

APRESENTAÇÃO

As nanopartículas superparamagnéticas apresentam grande interesse científico devido às inúmeras propriedades que surgem de nanocristais com monodomínio magnético (Lu, Salabas et al. 2007). Um dos fenômenos mais interessantes observado é o fato de que um conjunto dessas nanopartículas em temperatura ambiente apresenta magnetização total resultante muito próxima de zero, na ausência de um campo magnético externo. Entretanto, a presença de um campo, mesmo que pequeno, promove a rápida magnetização das nanopartículas, permitindo que as mesmas sejam deslocadas, separadas ou mantidas em certos locais por meio do uso de eletroímãs ou ímãs permanentes. Outra propriedade a se destacar é a baixa magnetização remanente medida após o campo magnético ser afastado do material, com histerese próxima a zero. Em vez de cada espécie com elétrons desemparelhados ser influenciada, o momento magnético global dos nanocristais tende a se alinhar com o campo externo. Ou seja, os spins individuais das espécies constituintes dos monodomínios de cada das nanopartículas superparamagnéticas continuam acoplados, como nos materiais maciços ferromagnéticos (Kittel 1946). Assim, enquanto a magnetização de saturação de um material paramagnético em um campo magnético externo pode alcançar valores da ordem de até alguns Magnetons de Bohr ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$), a magnetização na saturação dos materiais superparamagnéticos chega a atingir valores 4 ordens de grandeza maiores (Kittel 1946; Lu, Salabas et al. 2007; Laurent, Forge et al. 2008).

Atualmente, os nanomateriais magnéticos são utilizados nas mais diversas áreas como na química, na física, na medicina, em materiais avançados, em meio ambiente, em catálise, ressonância magnética funcional, diagnóstico médico, remediação ambiental, transporte de drogas, purificação de RNA, DNA e células, métodos analíticos, bioprocessos entre outras aplicações (Lu, Salabas et al. 2007; Laurent, Forge et al. 2008).

As dimensões nanométricas são responsáveis pelas diversas propriedades presentes nesses materiais, que devido à sua natureza diminuta apresentam elevada relação de área superficial por volume. As superfícies das nanopartículas podem ser funcionalizadas por meio de modificações químicas, permitindo que

materiais específicos como analitos, fármacos, toxinas ou poluentes, fiquem aderidos a elas podendo ser transportados ou recuperados por meio de campos magnéticos, eliminando-se a necessidade de processos lentos e custosos de separação baseados em sedimentação, centrifugação ou filtração. Desta forma, catalisadores ligados a nanopartículas magnéticas podem ser facilmente recuperados para a posterior reutilização; íons e nanopartículas específicos podem ser separados de uma mistura complexa; reagentes podem ser transportados ou deslocados até eletrodos para ativar ou inibir processos.

1 INTRODUÇÃO

1.1 O LABORATÓRIO DE QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E NANOTECNOLOGIA (LQSN)

O Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) situa-se no bloco 2 do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, no *campus* da Capital e possui uma infraestrutura moderna de pesquisa composta por três laboratórios, duas salas de estudo, e uma sala multimídia para discussões e reuniões. O “Laboratório de síntese” é equipado com 3 capelas amplas, evaporadores rotatórios, muflas, centrífugas, banhos e sonda de ultrassom, linhas de gases e vácuo, purificadores de água, bombas de vácuo, agitadores e demais facilidades. O “Laboratório de instrumentação” reúne equipamentos de espectroscopia, eletroquímica, fotoquímica, cromatografia, foto-eletroquímica, espalhamento dinâmico de luz, fluorescência de raios-X e análise térmica. O “Laboratório Nano”, possui equipamento completo de microscopia de varredura de sonda (AFM, STM), um espectrofotômetro acoplado a microscópio FTIR, e um equipamento de espectroscopia Raman, portátil, com fibras ópticas, além de um Microscópio Raman confocal. Grande parte dos trabalhos desenvolvidos no LQSN utiliza montagens próprias, como no caso de técnicas que utilizam espectro eletroquímica e de sensores de fluxo. Além da infraestrutura local, o laboratório conta com as facilidades da Central Analítica do IQ-USP, com recursos de espectrometria de massa, RNM, emissão de plasma, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

Há cerca de 40 anos, o LQSN dedica-se à pesquisa e ao desenvolvimento de soluções tecnológicas baseadas em sistemas metais-orgânicos nanoestruturados compostos por porfirinas, ftalocianinas, clusters e complexos polipirrolidínicos, produzindo superestruturas com funcionalidade possibilitando a aplicação dessas em áreas como a catálise, a biomimetização e a fabricação de dispositivos moleculares (Toma e Araki 2000; Toma et al. 2001; Toma 2003; Araki E Toma 2006; Toma e Araki 2008).

Mais recentemente, estudos com nanopartículas metálicas e com óxidos modificados quimicamente tornaram-se foco de pesquisa do LQSN. As grandes semelhanças no comportamento dos compostos metal-orgânicos e as nanopartículas têm direcionado a funcionalização desses sistemas, por exemplo,

modificações de superfícies com tióis possibilita a interação dessas com nanopartículas de ouro, ou a incorporação de ligantes carboxílicos sobre a superfície de nanopartículas de dióxido de titânio.

De fato, já é possível se pensar em uma química de coordenação de nanopartículas, onde os ligantes podem ser planejados para uma determinada função química ou estrutural. Essa abordagem é semelhante àquela utilizada na química supramolecular. A convergência de identidade entre a química supramolecular de sistemas metais-orgânicos e das nanopartículas está esculpindo uma nova área de pesquisa, que muitos têm denominado de Química Hétero-Supramolecular (Descalzo 2006).

Nanopartículas de óxido de ferro também são focos de estudo do LQSN, pois essas partículas, denominadas superparamagnéticas, apresentam à temperatura ambiente um único domínio magnético e têm despertado crescente interesse na física, química, medicina, materiais e meio ambiente, em virtude de suas múltiplas aplicações (Knobel 2000; Li et al. 2000). Estas aplicações são, geralmente, dependentes da modificação prévia da superfície das nanopartículas com compostos ou materiais funcionais, gerando materiais com propriedades de interesse, permitindo a interação com analitos, fármacos, toxinas, tecidos específicos ou poluentes. Posteriormente, métodos de encapsulamento foram desenvolvidos permitindo a obtenção de nanocristais estabilizados que conservam as suas propriedades superparamagnéticas, ao mesmo tempo em que possibilitam a funcionalização da superfície das nanopartículas de maneira com que essas possam interagir com as espécies de interesse.

Efeitos interessantes foram observados, como a formação de agregados organizados quando na presença de moléculas apassivantes, possibilitando a produção de interfaces eletrônicas ou magnéticas e outras nanoestruturas de alto interesse nanotecnológico (Mathew 2007).

Os conhecimentos acerca da síntese e da funcionalização de nanopartículas superparamagnéticas são de grande interesse do Grupo devido às inúmeras aplicações possíveis, como em catálise, em dispositivos opto-magnéticos, em microsensores magnéticos, em diagnóstico médico, em transporte de drogas, em purificação de DNA e RNA, em métodos analíticos, em remediação ambiental e em bioprocessos (Arruebo 2007).

Catalisadores são, geralmente, caros e preciosos, sendo desejadas, assim, as suas recuperações e reutilizações, principalmente no caso de enzimas. Trabalhos desenvolvidos no LQSN mostram a viabilidade dessas idéias, ao se imobilizar, por exemplo, enzimas em nanopartículas superparamagnéticas, utilizá-las como catalisador e removê-las magneticamente do meio para posterior reuso. Paralelamente, outros estudos estão sendo executados, como o desenvolvimento de nanossensores ultrassensíveis com limites de detecção inferiores a picogramas, utilizando-se de nanopartículas superparamagnéticas e *cantilevers* de microscopia de sonda, onde o sensoriamento é feito por meio de mudanças em sua frequência de oscilação (Nakamura 2011).

Além disso, as propriedades de transporte, catalíticas, de substratos SERS e o uso como agentes antimicrobianos (Klabunde 2001; Furno et al. 2004; Ledwith Whelan e Kelly 2007; Ip et al. 2008;) tem atraído o nosso interesse para as nanopartículas de prata (AgNP), sendo que essas já estão sendo produzidas pelo Laboratório, com os mais diversos tipos de revestimentos e propriedades, com patentes depositadas e diversas iniciativas para transferência de tecnologia.

A interação de NPs muito menores que os comprimentos de onda da região do espectro visível da luz ($d \ll \lambda$) produz oscilações coletivas dos elétrons da banda de condução do material, de forma que haja a separação dipolar de cargas na superfície da partícula (Moores e Goetmann 2006; Jain, El-Sayed e El-Sayed 2007). Essas oscilações coletivas são denominadas ressonância plasmônica superficial (Bohren e Huffman 1983; Ghosh 2004; Whitesides 2005; Bonifácio et al. 2007). Tal fenômeno é dependente de fatores como o tamanho, a forma e as propriedades dielétricas da NP, além do ambiente químico em que estão inseridas. Dessa maneira, modular a energia do plasmon, é uma forma de criar novas propriedades.

Os trabalhos de Morones et al. (2005) e de Pal, Kyung e Song (2007) mostraram como a atividade bactericida está intimamente relacionada com o tamanho e formato das AgNps. As interações entre AgNps e biosistemas estão apenas começando a ser compreendido, com interesse crescente, visto que essas partículas vêm sendo intensamente utilizadas como agentes bactericidas. Além disso, nanopartículas com a mesma área superficial, mas com diferentes formas podem ter diferentes áreas superficiais efetivas em termos de atividade contra microrganismos (Morones 2005).

O mecanismo de ação bactericida do íon prata (Ag^+) sobre microrganismos é apenas parcialmente conhecido, sendo que uma das formas de atuação envolve a interação da prata com grupamentos tiol de enzimas vitais e as desativa. Evidências experimentais sugerem que moléculas de DNA perdem a habilidade de replicação uma vez que a bactéria tenha sido tratada com solução de prata (Morones 2005).

Sistemas com núcleos superparamagnéticos funcionalizado com um ligante derivado de um tris(alcoxi)silano com um terminal coordenante de etilenodiamino permitem tanto a coordenação de complexos metálicos, como a ligação de nanopartículas metálicas ao centro magnético. Experimentos exploratórios já foram conduzidos com excelentes resultados, comprovando a viabilidade da ideia. Esse sistema permitirá o emprego de nanopartículas de prata ou de complexos metálicos em atividades antibacterianas e/ou catalíticas, e a posterior remoção e utilização das mesmas, gerando uma tecnologia tipicamente Verde.

Outra aplicação é voltada para a preservação do biodiesel. Sob o ponto de vista químico, o biodiesel pode ser definido como sendo um mono-alquil. éster de ácidos graxos, derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais e obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O biodiesel é especialmente vulnerável à oxidação pelo ar, e à ação de microrganismos. Por outro lado, fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o tipo de óleo vegetal de maior interesse nos biocombustíveis e aumentam a diversidade de problemas de armazenamento, incluindo a ação dos microrganismos. As nanopartículas de prata (AgNP) associadas às nanopartículas magnéticas podem proporcionar a proteção antibacteriana além da fácil remoção através de dispositivos magnéticos, sem prejuízo à qualidade do biodiesel. Até no próprio diesel, poderão ser úteis na remoção de espécies residuais de enxofre que tem tido enorme impacto no ambiente urbano.

Outra aplicação desses sistemas será na remediação ambiental. Através dos mesmos será possível a separação de poluentes em efluentes de uma maneira rápida, explorando as propriedades funcionais das nanopartículas e o fato de poder ser facilmente retirada. Por exemplo, Hartikainen et al. conseguiram purificar uma amostra de efluente que continha metais pesados (Cr , Fe , Ni , Mo) com a ajuda de magnetita particulada funcionalizada, tornando os íons suscetíveis ao campo

magnético permitindo a sua remoção. Nessa direção, estamos pesquisando vários tipos de reagentes específicos para serem incorporados às nanopartículas.

1.1 O ferro e materiais magnéticos

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, representando cerca de 5% em massa. Por ser um elemento muito reativo, na natureza não é encontrado na forma elementar, sendo geralmente encontrado na forma de silicatos minerais de Fe(II) ou de sulfetos. Expostos às intempéries na superfície do planeta, esses minerais se oxidam e dependendo das condições ambientais precipitam formando óxidos, oxihidróxidos, sulfitos, sulfetos, carbonatos e fosfatos de ferro, minerais que são encontrados normalmente em solos, zonas úmidas, lagoas, rios e oceanos. O ferro tem papel fundamental em vários processos biológicos, como o transporte de oxigênio sanguíneo nos vertebrados. Em organismos encontra-se principalmente complexos de Fe(III), pois quando livre na forma de Fe(II) esse reage com o oxigênio produzindo peróxido de hidrogênio.

Dentre os minerais de ferro mais comuns podem ser citados os minerais de enxofre como a pirita, com uma estrutura cúbica de FeS_2 , a mareasita que apresenta a mesma composição química porém estrutura ortorrômbica, a greigita, Fe_3S_4 , e a pirrotita, Fe_7S_8 , esses dois últimos, magnéticos. O ferro também é encontrado na forma de carbonato ou fosfato, compondo os minerais, siderita, FeCO_3 , e vivianita, $\text{FePO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. O ferro também pode estar presente na formação de minerais combinado ao oxigênio, como na goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$, hematita, Fe_2O_3 , magnetita, Fe_3O_4 , e maghemita, Fe_2O_3 , esses dois últimos, magnéticos. A magnetita é responsável pelo magnetismo observado na maioria das rochas, junto com a titanomagnetita.

1.2 Nanopartículas superparamagnéticas

A bússola com ímã de magnetita foi a primeira invenção conhecida a utilizar materiais magnéticos, sendo de grande valia para os exploradores durante o último milênio em navegações por partes desconhecidas do planeta. Esses mesmos magnetos, entretanto com dimensões nanométricas são encontrados no interior de organismos vivos, servindo de guia para diversos animais migratórios e

microrganismos que os utilizam como bússolas bio-magnéticas naturais. Os salmões, por exemplo, possuem uma série de nanopartículas de magnetita de cerca de 50 nm no seio nasal, e acredita-se que essas estruturas sejam responsáveis pela navegação desses peixes durante as suas longas jornadas de migração por distâncias de dezenas de milhares de quilômetros que podem durar quatro anos até que retornem ao local de partida (Walker, Diebel et al. 1997; Jun, Seo et al. 2008).

As nanopartículas magnéticas têm sido foco de pesquisas científicas que desenvolveram várias rotas sintéticas para a preparação desses materiais. O progresso na área permitiu a síntese de novos tipos de nanopartículas magnéticas com tamanho, forma e composição ajustáveis. Muitos fenômenos interessantes têm sido observados nessas nanopartículas magnéticas, as quais apresentam propriedades físicas e químicas bem distintas daquelas que comumente são observadas no sólido estendido. Além da parte sintética, tem também ocorrido progresso no entendimento das leis físicas em nanoescala. Muitos estudos mostram que as propriedades magnéticas fundamentais de um material como a coercividade (H_c) e a suscetibilidade magnética (χ), $\chi = M/H$, apresentam valores que dependem do tamanho, da forma e da composição do sólido, sendo que χ refere-se a capacidade de magnetização de um dado sistema em função de uma campo magnético externo, enquanto que H_c relaciona-se com a capacidade do sistema manter-se magnetizado após a retirada do campo (Jana, Chen et al. 2004; Park, An et al. 2004; Sun, Zeng et al. 2004; Jun, Seo et al. 2008; Laurent, Forge et al. 2008). A literatura apresenta inúmeras rotas sintéticas para produzir materiais com caráter distintos gerando desde materiais ferromagnéticos com alta energia magnética (produto BH_{max}) e alta magnetização remanente até materiais superparamagnéticos que em temperatura ambiente apresentam coercividade nula quando em regime nanométrico (Sun, Murray et al. 2000; Park and Cheon 2001; Park, Kim et al. 2004). Essas publicações apresentam materiais com propriedades bastante interessantes, mostrando que o conhecimento das leis em escala nanométrica é importante para entender o comportamento dos nanomateriais magnéticos existentes bem como no desenvolvimento de novos materiais com propriedades superiores (Jun, Seo et al. 2008).

Atualmente, já é possível a aplicação de nanopartículas superparamagnéticas em catálise, dispositivos opto-magnéticos, microsensores magnéticos, diagnóstico

médico, transporte de drogas, purificação de DNA e RNA, métodos analíticos, remediação ambiental e bioprocessos (Arruebo et al. 2007).

As nanopartículas superparamagnéticas apresentam grande interesse científico devido às inúmeras propriedades que surgem de nanocristais com monodomínio magnético (Lu, Salabas et al. 2007). Um dos fenômenos mais interessantes observado é o fato de que um conjunto dessas nanopartículas em temperatura ambiente apresenta magnetização total resultante muito próxima de zero, na ausência de um campo magnético externo. Entretanto, a presença de um campo magnético promove a rápida magnetização das nanopartículas, permitindo que essas sejam deslocadas, separadas ou mantidas em certos locais por meio do uso de eletroímãs ou ímãs permanentes. Outra propriedade a se destacar é a baixa magnetização remanente medida após o campo magnético ser afastado do material, com histerese próxima a zero. O momento magnético global dos nanocristais tende a se alinhar com o campo externo, ao invés de cada espécie com elétrons desemparelhados ser influenciada. Ou seja, os spins individuais das espécies constituintes dos monos-domínio de cada das nanopartículas superparamagnéticas continuam acoplados, como nos materiais maciços ferromagnéticos (Kittel 1946). Devido às inúmeras propriedades interessantes, os nanomateriais magnéticos estão sendo utilizados nas mais diversas áreas como na química, física, medicina, em materiais, meio ambiente, catálise, ressonância magnética funcional, diagnóstico médico, remediação ambiental, transporte de drogas, purificação de RNA, DNA e células, métodos analíticos, bioprocessos entre outras aplicações (Hu, Wei et al. 2006; Thierry and Majewski 2007; Laurent, Forge et al. 2008).

As nanopartículas possuem uma elevada relação de área superficial por volume, quando comparadas aos materiais massivos, sendo que essas superfícies podem ser modificadas quimicamente. De acordo com o tipo de modificação presente na superfície do nanomaterial magnético, esse pode apresentar afinidade por materiais, espécies metálicas, fármacos, células, tecidos, toxinas ou poluentes específicos, possibilitando que sejam transportados ou recuperados por meio de campos magnéticos enquanto aderidas a superfície das nanopartículas magnéticas, eliminando-se a necessidade de processos lentos e custosos de separação baseados em sedimentação, centrifugação ou filtração. Desta forma, catalisadores ligados a nanopartículas magnéticas podem ser facilmente recuperados para a

posterior reutilização; íons e nanopartículas específicas podem ser separados de uma mistura complexa; reagentes podem ser deslocados até eletrodos para ativar ou inibir processos entre outras aplicações (Laurent, Forge et al. 2008). Explorando as modificações de superfície é possível ajustar as nanopartículas para tarefas específicas como a interação com analitos, fármacos ou catalisadores, (Latham and Williams 2008).

O estudo do fluxo de nanopartículas em um sistema micro-fluídico simples apresentou a possibilidade de mover, manipular, separar e injetar esses nanomateriais quando se utilizam ímãs permanentes móveis abaixo da interseção dos micro-canais, interferindo no fluxo de uma espécie de acordo com a suscetibilidade magnética dessa, sendo possível monitorar as nanopartículas com detectores de absorção de radiação na faixa do UV-Vis em diferentes pontos do sistema (Latham and Williams 2008).

1.3 Ferrofluidos

A aplicação de moléculas como surfactantes ou polímeros como camada de recobrimento permite que as nanopartículas magnéticas mantenham-se estabilizadas na forma de suspensões, de modo a evitar agregação durante ou após a síntese. Em geral, a repulsão eletrostática ou estérica pode ser utilizada para manter as nanopartículas dispersas em um sistema coloidal estável formando ferrofluidos (Lu, Salabas et al. 2007). Tais sistemas foram relatados primeiramente por Papell em 1965 (Papell, S. S.. US Patent 3215572, 1965). A estabilidade do ferrofluido depende da natureza da camada de recobrimento da nanopartículas magnéticas bem como do tipo de solvente utilizado. Ferrofluidos à base de água e de óleo estão disponíveis comercialmente, entretanto ainda apresentam custo elevado.

2 ALGUMAS HIPÓTESES E IDÉIAS ACERCA DAS NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS

- 2.1 Nanopartículas de magnetita com tamanho inferior a 100 nm podem ser preparadas por métodos que utilizem matérias-primas mais acessíveis e de menor custo que aqueles métodos relatados na literatura
- 2.2 Nanopartículas de magnetita com tamanho inferior a 100 nm podem ser preparadas por co-precipitação utilizando reagentes comerciais
- 2.3 Nanopartículas de magnetita com tamanho inferior a 100 nm podem ser preparadas por termo-decomposição utilizando reagentes comerciais
- 2.4 Nanopartículas de magnetita com tamanho inferior a 100 nm podem ser preparadas por termo-decomposição utilizando biodiesel tratado como solvente de síntese em substituição aos solventes tradicionais relatados na literatura
- 2.5 Nanopartículas de magnetita com tamanho inferior a 100 nm podem ser preparadas por termo-decomposição utilizando uma fonte de ferro não-tóxica
- 2.6 Nanopartículas de magnetita podem ser obtidas na forma suspensão ou em pó seco
- 2.7 Nanopartículas em pó podem ser re-dispersas em solventes apropriados
- 2.8 Nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico podem ser re-dispersas em solventes orgânicos apolares
- 2.9 Nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico podem ser re-dispersas em petróleo e derivados

- 2.10 Nanopartículas podem se apresentar isoladas ou na forma agregados dependendo da natureza das moléculas ou íons presentes em sua superfície e do tipo de solvente utilizado
- 2.11 Nanopartículas de magnetita apresentam afinidade pela superfície de outros materiais funcionais quando as moléculas ou íons que estão presentes na superfície da nanopartícula apresentarem afinidade pela referida matriz.
- 2.12 Nanopartículas com recobrimento lipofílico apresentam afinidade por matrizes a base de carbono, como carvão ativado, grafite e nanotubos
- 2.13 A intensidade da interação entre nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico e materiais carbonáceos é dependente do tipo de matéria-prima e do processo utilizado para preparação do carvão
- 2.14 Nanopartículas de magnetita podem ser utilizadas para a preparação de nanomateriais com caráter superparamagnéticos
- 2.15 Nanopartículas podem ser funcionalizadas para apresentar interação específica por dadas espécies.
- 2.16 Nanopartículas de magnetita podem ser utilizadas para a produção de ferrofluidos quando dispersas em solventes pelos quais apresentam afinidade.
- 2.17 Nanopartículas de magnetita podem ser utilizadas para a preparação de nanomateriais funcionais capazes de serem removidos do meio, mantidos em posições específicas e movimentados dentro de um sistema utilizando-se ímãs externos.

- 2.18 Nanomateriais a base de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico e matrizes de carbono podem ser obtidos pela interação dos suspensões dos materiais com o auxílio de sondas de ultrassom quando em solventes apropriados
- 2.19 Nanomateriais a base de carvão ativado e nanopartículas de magnetita, CMag, após a preparação mantem as características dos materiais de partida somando as propriedades de adsorção do primeiro com as propriedades superparamagnéticas do segundo
- 2.20 O nanomaterial CMag pode adsorver moléculas orgânicas em água e ser posteriormente ser removido do meio utilizando-se ímãs
- 2.21 O nanomaterial CMag pode adsorver metais em água e ser posteriormente ser removido do meio utilizando-se ímãs
- 2.22 O nanomaterial CMag pode adsorver nanopartículas metálicas em água e ser posteriormente ser removido do meio utilizando-se ímãs
- 2.23 O nanomaterial CMag pode adsorver petróleo e óleo presentes em água e ser posteriormente ser removido do meio utilizando-se ímãs
- 2.24 Nanomateriais a base de grafite e nanopartículas de magnetita, GMag, após a preparação mantêm as características dos materiais de partida somando as propriedades anisotrópicas primeiro com as propriedades superparamagnéticas do segundo
- 2.25 As placas da grafite do nanomaterial GMag podem ser orientadas quando as nanopartículas de magnetita se orientam com um campo magnético externo

2.26 GMag com tamanhos de grão pequenos podem ser dispersas em solventes viscosos rendendo suspensões estáveis por longo tempo sem apresentar sedimentação

2.27 as placas de GMag podem ser orientadas por campo magnéticos gerados por ímãs de forma que as placas assumam a orientação das linhas de campo.

2.28 As placa de GMag podem ser orientadas por campos magnéticos mesmo que esses estejam em suspensão viscoso.

3 OBJETIVOS GERAIS

Síntese de nanopartículas de magnetita funcionais, preparação de nanomateriais magnéticos e verificação do potencial de aplicação dos materiais resultantes

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.1.1 Aprofundar o conhecimento sobre a síntese de nanopartículas de magnetita.
- 3.1.2 Testar os métodos de síntese publicados na literatura.
- 3.1.3 Avaliar qual método de síntese de nanopartículas apresenta melhores resultados de acordo com a aplicação visada.
- 3.1.4 Sintetizar e modificar quimicamente nanopartículas de magnetita pelos métodos convencionais.
- 3.1.5 Promover alterações nos métodos da literatura visando elaboração de novas rotas de síntese de nanopartículas magnéticas e nanomateriais que as contenham.
- 3.1.6 sintetizar nanopartículas de magnetita com superfície hidrofílica ou lipofílica.
- 3.1.7 Aperfeiçoar o método de síntese de magnetita para a obtenção de nanopartículas com uniformidade de tamanho e diâmetro inferior a 100 nm.
- 3.1.8 Sintetizar nanopartículas de magnetita estabilizadas.
- 3.1.9 Preparar nanomateriais superparamagnéticos a partir de magnetita nanoestruturada e estudar suas propriedades, interações e possíveis aplicações.

4 JUSTIFICATIVA

Devido às inúmeras propriedades e grande potencial de aplicação de nanocristais de magnetita e nanomateriais correlatos, se faz necessário o desenvolvimento de métodos de preparação desses utilizando-se métodos aplicáveis e matérias-primas acessíveis a fim de permitir a produção de nanomateriais superparamagnéticos em larga escala, viabilizando a execução de experimentos, bem como aplicações que façam uso desse tipo de material em maior escala.

5 REVISÃO DA LITERATURA

5.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As propriedades magnéticas das nanopartículas são determinadas principalmente pelo diâmetro, morfologia, magnetização de saturação e tempo de relaxação Néel (τ_N) dos cristalitos. O estado de agregação também é um fator importante, pois influencia τ_N por meio do acoplamento dipolar inter-cristalitos (Laurent, Forge et al. 2008).

Além das dimensões, da distribuição de tamanhos e das propriedades magnéticas da nanopartículas, a estabilidade das suspensões coloidais é um fator muito importante para definir as aplicações em potencial. De fato, alterações nas condições do meio, campos magnéticos ou mesmo o envelhecimento podem provocar a aglomeração ou o crescimento das nanopartículas (Laurent, Forge et al. 2008).

A estabilidade de uma suspensão depende do equilíbrio entre forças de atração e de repulsão inter-partícula. As forças de van der Waals, as interações dipolares magnética, as interações coulômbicas e a repulsão estérica são as principais forças presentes. As duas primeiras são forças de atração que podem ser relativamente intensas a curta distância, elas são responsáveis pela desestabilização das suspensões. Assim, a estabilização das dispersões de nanopartículas pode ser conseguida controlando-se as forças de interação eletrostática e de repulsão estérica. Sendo que a interação eletrostática pode ser parcialmente blindada pelo aumento da força iônica do meio. A contribuição das interações de van der Waals e eletrostática é descrita pela teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) (Laurent, Forge et al. 2008).

As forças de interação estéricas são difíceis de se prever e quantificar, mas são relativamente bem compreendidas no caso dos polímeros, onde o peso molecular e a densidade são fatores importantes, sendo que a repulsão eletrostática pode ser estimada pelo potencial difusional medido por meio do potencial zeta e a distância de Debye-Huckel, definida pela força iônica e o pH da solução. A estabilidade eletrostática pode ser testada monitorando-se a cinética de aglomeração em função da força iônica, de modo que a partir de uma concentração

limite não ocorre mais variação na velocidade de aglomeração em função do aumento da força iônica devido à supressão da dupla camada eletrostática. Assim, é muito importante aperfeiçoar os fatores eletrostáticos e estéricos para se obter dispersões estáveis de nanopartículas superparamagnéticas (Laurent, Forge et al. 2008)

Dentre os diversos materiais ferromagnéticos, os óxidos de ferro se destacam pela grande disponibilidade de matéria-prima, baixo custo, facilidade de preparação e estabilidade. Basicamente, há dois óxidos de interesse: magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Magnetita possui em sua composição íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na proporção de 2:1, sendo estável na faixa de pH entre 8 e 14, em ambientes não oxidante. A equação química da reação (Laurent, Forge et al. 2008) para a preparação de magnetita, Fe_3O_4 , pode ser escrita como:

Os íons ferro presentes na superfície das nanopartículas de óxido de ferro podem se ligar a moléculas com pares de elétrons disponíveis para coordenação. Em meio aquoso a superfície da nanopartícula está funcionalizada com grupos hidroxila, e dependendo do pH do meio essa superfície pode estar positiva ou negativamente carregada, sendo o ponto isoelétrico observado em torno de pH 6,8. As propriedades de ligação da superfície podem ser utilizadas para promover sua funcionalização e a estabilização das nanopartículas, por exemplo, por meio da ligação de moléculas com grupos funcionais positiva ou negativamente carregados, bem como com grupos que aumentem a repulsão estérica. Além disso, outros grupos funcionais podem ser introduzidos de modo a ajustar as propriedades para as que se desejam, como por exemplo, superfícies hidro- e lipofílicas, ou grupos que promovam ligações específicas com íons, metais ou biomoléculas (Laurent, Forge et al. 2008).

5.1.1 Magnetismo em sólidos

As nanopartículas de óxido de ferro que apresentam interesse tecnológico são aquelas com dimensões típicas entre 1 e 100 nm, faixa em que as propriedades físicas, químicas e/ou biológicas são frequentemente diferenciadas em relação aos dos materiais massivos (*bulk*) (Kim, Mikhaylova et al. 2003). Essas partículas, geralmente são constituídas de um grande número de domínios cristalinos e os vetores de momento de dipolo magnético de cada um deles podem estar orientados aleatoriamente ou arranjados de tal forma que a soma vetorial acabe ficando próxima à zero. Tal característica leva a uma redução da energia magnetostática e à aproximação da condição de equilíbrio, correspondente a um mínimo de energia potencial armazenada (McCurrie 1994; Kittel 1996)

Sabe-se também que as pequenas dimensões, particularmente na faixa de 1 a 30 nm, fazem com que os cristalitos apresentem apenas um único domínio cristalino e magnético (Kittel 1946), ou seja, todos os momentos magnéticos dos íons com spins diferentes de zero podem ser alinhados segundo a direção de um campo magnético.

Assim, tendo em vista o número relativamente pequeno de spins alinhados e o tamanho das nanopartículas, em temperatura ambiente, cada uma delas se comporta de maneira independente das demais, pois nessa temperatura a energia térmica promotora de desordem é muito maior que a energia de interação entre os momentos magnéticos, $kT \gg KV$, resultando em uma orientação aleatória dos vetores no espaço. Como resultado, as nanopartículas se comportam como moléculas paramagnéticas, entretanto com *spin* total ordens de grandeza maior que nas moléculas.

As partículas que apresentam à temperatura ambiente um único domínio magnético são chamadas de superparamagnéticas.

O desenvolvimento das aplicações desses materiais depende dos conhecimentos básicos sobre como modificar a superfície das nanopartículas com compostos ou materiais funcionais que confirmem às mesmas as propriedades de interesse, como a interação seletiva ou específica com analitos, fármacos, toxinas, tecidos ou poluentes.

5.1.2 O superparamagnetismo

Superparamagnetismo se refere às propriedades que nanopartículas ferromagnéticas apresentam acima de uma dada temperatura limite denominada temperatura de bloqueio, T_b , onde o material passa a exibir um comportamento tipicamente paramagnético. Esse é um fenômeno que ocorre em materiais nanoparticulados cristalinos ou com elevado grau de cristalinidade, sendo observado em cristalito com tamanhos que variam entre 1 e 30 nm. Nesse regime, as nanopartículas possuem mono-domínio magnético.

Em materiais massivos os parâmetros que determinam as propriedades magnéticas como a coercividade (H_c) e a suscetibilidade (χ) são a composição, a estrutura cristalina, a energia de anisotropia magnética, as vacâncias e os defeitos dos cristais (Blundell 2001). Entretanto, em cristais com dimensões nanométricas, as propriedades magnéticas são fortemente dependentes de outros dois parâmetros: forma e tamanho da partícula (Blundell 2001).

As curvas de histerese de materiais ferromagnéticos apresentam um comportamento característico da magnetização resultante em um material em função da intensidade de um campo externo aplicado. A magnetização aumenta rapidamente nesses materiais com o aumento da força do campo magnético aplicado até um dado valor máximo, no qual a magnetização de saturação é atingida. Todavia, ao se diminuir o campo externo até zero, a magnetização do material não é totalmente eliminada, decaindo apenas quando um campo externo com polaridade invertida passa a ser aplicado. Um comportamento similar é observado na varredura no sentido inverso fechando-se o ciclo, como mostrado na Figura 1. A largura dessa curva quando a magnetização é igual a zero (no eixo das abscissas) corresponde a coercividade do material (Blundell 2001).

Figura 1: Curva de histerese apresentando o comportamento típico de um material ferromagnético.

A energia magnética dos nanomagnetos é dependente da direção do vetor magnetização em relação aos eixos cristalográficos, sendo que as direções para as quais a energia magnética é minimizada são denominadas direções de anisotropia ou eixos preferenciais (termo em inglês “easy axes”)(Blundell 2001). Assim, a energia magnética tende a aumentar em função do ângulo teta (θ) entre os eixos de anisotropia e o vetor magnetização. A amplitude denominada energia anisotrópica, correspondente à barreira de energia entre os estados de “*spin-up*” e “*spin-down*”, e é definida como sendo o produto da constante de anisotropia magnética (K_a) e o volume do cristal (V), ou seja, $E_a = K_a V$.

Portanto, E_a é uma função linear do volume das partículas e tende a se tornar relativamente grande nos materiais massivos.

No caso de partículas secas que possuem mono-domínio magnético, o tempo de relaxação Néel é caracterizado por uma constante τ_N definida pelo tempo necessário para o sistema voltar à condição de equilíbrio após uma perturbação. O vetor de magnetização das partículas no regime superparamagnético oscila em torno do eixo de anisotropia, com uma frequência que depende tanto da temperatura do sistema quanto do volume dos nanocristalitos. Devido à uma suposta anisotropia uniaxial (Eq. 1), no caso das partículas superparamagnéticas, a oscilação envolve dois estados magnéticos, ou seja, dois mínimos de energia separados por um

máximo. Dessa forma, a intensidade do vetor de magnetização precisa superar a energia de ativação E_a para que ocorra uma transição de estado de spin, o período de oscilação entre os dois estados, denominado tempo de relaxação Néel, é descrito pela equação de Arrhenius, abaixo:

$$\tau_N = \tau_0(E_a) \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (2)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema (Blundell 2001).

Em contraste com o fator exponencial, o fator pré-exponencial, $\tau_0(E_a)$, diminui em função do aumento do valor de E_a , $E_a = K_a V$. Assim, para valores baixos de E_a e altas temperaturas temos que $E_a \ll k_B T$, e o fator exponencial tende a 1. Nesses casos, o tempo de relaxação Néel é definido apenas pelo fator pré-exponencial, como no caso das nanopartículas de magnetita com raio inferior a cerca de 30 nm. Todavia, quando $E_a \gg k_B T$, a evolução do valor de τ_N é praticamente definido pelo fator exponencial, aumentando muito rapidamente em função da energia de ativação (Blundell 2001).

Os materiais massivos apresentam valores de E_a bastante elevados, de maneira que a agitação térmica do meio não é capaz de alterar a magnetização do material, sendo esses denominados magneticamente bloqueados. Todavia, propriedades fundamentais como coercividade e susceptibilidade magnética são dependentes do tamanho e da forma nos materiais nanocristalinos, e passam do regime ferromagnético onde $k_B T \ll E_a$ para o superparamagnético, onde $k_B T \gg E_a$. No primeiro caso, a energia magnética (BH_{max}) é geralmente muito elevada, enquanto que no segundo caso, a coercividade torna-se nula no caso de cristais com tamanho reduzido feitos do mesmo material.

No caso dos materiais nanocristalinos, a energia térmica se torna igual ou maior que a energia magnética, superando a barreira de potencial, promovendo transições rápidas entre os dois estados de spin. Todavia, no caso de fluidos magnéticos, o tempo de relaxação depende do movimento Browniano das partículas, além do tempo de relaxação de Néel. O tempo de relaxação Browniana é função da visco-rotação das próprias nanopartículas, de modo que a velocidade de relaxação é dada pela Eq. 3, abaixo:

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (3)$$

onde τ é o tempo de relaxação total e $\tau_B = 3V\eta/(k_B T)$ é o tempo de relaxação Browniana. Assim, acima da temperatura de bloqueio, T_b , a energia térmica é superior àquela necessária para mudar a direção do vetor magnetização das nanopartículas, cujos vetores passam a apontar em direções arbitrárias. Em consequência da mudança constante da direção do vetor magnetização de todos os nanocristalitos, ocorre uma diminuição do campo magnético médio do material e este passa a exibir um comportamento similar ao de materiais paramagnéticos, em que o campo magnético residual é nulo, ou seja, a magnetização global é igual a zero. Todavia, a magnetização do material aumenta rapidamente na presença de um campo magnético externo. Ao invés de cada espécie com elétrons desemparelhados ser influenciada, ocorre que o momento magnético global dos nanocristalitos tende a se alinhar com o campo magnético aplicado. Ou seja, os spins individuais das espécies constituintes do mono-domínio das nanopartículas superparamagnéticas continuam acoplados, como nos materiais maciços ferromagnéticos. Assim, a magnetização de um material paramagnético num campo magnético externo pode alcançar valores da ordem de alguns magnetons de Bohr ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$), enquanto que no caso dos materiais superparamagnéticos a magnetização chega a atingir valores 4 ordens de grandeza maiores (Laurent, Forge et al. 2008).

Em suma, as propriedades magnéticas das nanopartículas são determinadas principalmente pelo diâmetro dos cristalitos, sua morfologia, magnetização de saturação e tempo de relaxação Néel (τ_N). O estado de agregação também é um fator importante, pois influencia τ_N por meio do acoplamento dipolar inter-cristalitos.

5.1.3 Transporte magnético assistido por campo magnético

A aplicação de um gradiente de campo magnético externo promove a magnetização das nanopartículas magnéticas e consequentemente a migração dessas devido a força magnética (F_m) que surge da interação das partículas com o campo (Latham and Williams 2008). Abaixo, na Eq. 4, é apresentada essa relação:

$$F_m = \frac{V\Delta\chi}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (4)$$

Onde V é o volume da partícula, $\Delta\chi$ é a diferença entre a suscetibilidade magnética da partículas e do solvente, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, $\mathbf{B}$ é a força

do campo magnético e ∇ é o gradiente de campo (Pamme and Manz 2004; Pamme, Eijkel et al. 2006). Na ausência de campo magnético, a força que atua sobre as partículas é nula. Entretanto, quando um gradiente de campo é aplicado, surge uma força magnética (F_m) que age sobre as partículas, resultando no movimento dessas em direção ao valor de campo mais alto. Agentes estabilizantes, como monocamadas de surfactantes previnem a agregação irreversível e precipitação das nanopartículas quando o campo é aplicado (Latham and Williams 2008).

Dispersões concentradas de nanopartículas magnéticas ($>100\text{mg.mL}^{-1}$) recebem o nome de ferrofluidos, sendo que esses podem ser movimentados como um todo, líquido e partículas, utilizando-se campos magnéticos. Dependendo da composição das partículas e do tipo de interação entre partícula-solvente observa-se o efeito Rosensweig, no qual todo o sistema se orienta de acordo com as linhas de campo magnético, sendo que o fluido apresenta-se na forma de espetos cujo tamanho e número apresentam dependência com a intensidade do campo aplicado, concentração e tipo de partícula utilizada (Latham and Williams 2008).

5.1.4 Fracionamento magnético em fluxo

Estudos mostram que os nanomateriais magnéticos funcionalizados são capazes de interagir de maneira específica com diferentes materiais, podendo se ligar a eles e manipulá-los utilizando-se campos magnéticos. Tais propriedades permitem que espécies sejam separadas de um fluxo sob ação de um gradiente de campo magnético de acordo com a sua susceptibilidade magnética, sendo esse processo aplicável em escalas nano e micrométrica. A interação das nanopartículas com o campo faz com que o material se acumule sobre as paredes do sistema de separação. Assim, os materiais que interagem mais com o campo magnético fluem lentamente pelas paredes do sistema em direção ao campo mais intenso, enquanto que aqueles que interagem menos são transportados mais rapidamente pela região central do fluxo (Giddings, Yang et al. 1976; Vickrey and Garciamirez 1980; Gorse, Schunk et al. 1984; Schunk, Gorse et al. 1984; Latham and Williams 2008).

Teoricamente a geometria ideal para separação magnética em fluxo é a de canais retangulares (Giddings, Yang et al. 1976), embora sistemas mais simples e

com materiais mais comumente utilizados em laboratório também possam ser empregados, tal como é o caso de montagens que utilizam capilares de sílica e ímãs permanentes de neodímio ferro boro com campo magnético relativamente forte ($\sim 0,3$ T) aplicados ortogonalmente ao fluxo no capilar possibilitando a separação e purificação das nanopartículas como função da taxa de fluxo, tamanho e composição (Latham and Williams 2008).

5.1.5 Aplicações em microfluidica

O controle de posicionamento e movimentação de nanopartículas dentro de micro-canais pela aplicação de um campo magnético externo permite o desenvolvimento de sistemas de injeção com controle do analito, bem como sistemas para a separação de nanopartículas magnéticas.

5.1.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

5.1.6.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Dentre os diversos materiais ferromagnéticos que podem ser utilizados os óxidos de ferro se destacam pela grande disponibilidade de matéria-prima, o baixo custo, a facilidade de preparação e a sua estabilidade. O ferro metálico também é um material de interesse, mas sua elevada reatividade em relação aos óxidos limita suas aplicações. Basicamente, há dois óxidos de interesse: magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Magnetita possui em sua composição íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na proporção de 2:1, sendo estável na faixa de pH entre 8 e 14, em ambientes não oxidante. A equação química da reação de preparação da magnetita, Fe_3O_4 , pode ser escrita como apresentado anteriormente na Eq. 1.

A magnetita é susceptível de oxidação à maghemita na presença de oxigênio. Este porém, não é o único mecanismo pelo qual magnetita pode ser convertida em maghemita. Diversos agentes de transferência de elétrons e de íons podem promover essa transformação quando em pHs adequados, de acordo com a reação, Eq.5:

Logo, em condições anaeróbicas e meio ácido, aqua-complexos de Fe(II) podem ser desorvidos do material convertendo Fe_3O_4 em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A oxidação dos íons Fe(II) em meio alcalino sempre é acompanhada pela migração de cátions criando vacâncias reticulares (de cátions) para manter a eletro-neutralidade do material. De fato, os íons Fe(III) e Fe(II) ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, sendo as estruturas descritas como $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ (magnetita) e $0,75[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{Ø}_{1/3}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ (maghemita), sendo Ø = vacância de cátions.

Os íons ferro presentes na superfície das nanopartículas de óxido de ferro podem se ligar a moléculas com pares de elétrons disponíveis para coordenação. Assim, em meio aquoso a superfície está funcionalizada por grupos hidroxila, que podem ser protonados ou desprotonados. Ou seja, dependendo do pH do meio a superfície pode estar positiva ou negativamente carregada, sendo o ponto isoelétrico observado em torno de pH 6,8. As propriedades de ligação da superfície podem ser utilizadas para promover sua funcionalização e a estabilização das nanopartículas. Por exemplo, por meio da ligação de moléculas com grupos funcionais positiva ou negativamente carregados, bem como grupos que aumentam a repulsão estérica. Além disso, outros grupos funcionais podem ser introduzidos de modo a ajustar as propriedades para as que se desejam, como por exemplo, a ligação de biomoléculas com capacidade de reconhecimento molecular, do tipo antígeno-anticorpo, visando aplicações biomédicas. Efeitos interessantes, como a formação de agregados organizados, são verificados quando moléculas apassivantes são inseridas na superfície das nanopartículas magnéticas, possibilitando a produção de interfaces eletrônicas ou magnéticas e outras nanoestruturas de alto interesse tecnológico (Mathew e Juang 2007).

A co-precipitação é o método mais simples e o primeiro relatado a ser utilizado na preparação de nanopartículas de magnetita. Baseia-se na adição de hidróxidos, por exemplo, de sódio ou de potássio (Berger, Adelman et al. 1999; Yamaura, Camilo et al. 2004), numa mistura de sais de ferro(II) e ferro(III) (p. ex., FeCl_3 e FeCl_2), em proporção estequiométrica adequada, na presença de diversos agentes estabilizantes ou de controle de morfologia. Sua grande vantagem é o fato de permitir fácil “scale-up” para produção em larga escala, mas não é possível controlar a distribuição de tamanhos das nanopartículas de forma adequada. Esta

limitação se deve ao fato de o crescimento dos nanocristais ser controlado apenas por fatores cinéticos. O crescimento de partículas pelo método de co-precipitação pode ser subdividido em duas etapas. De acordo com o diagrama de LaMer (Lamer e Dinegar 1950), Figura 2, o processo de nucleação não ocorre no momento em que a concentração das espécies envolvidas ultrapassa a condição de saturação, mas somente quando atinge uma certa condição de supersaturação. Neste momento ocorre um processo de nucleação muito rápida, seguido do crescimento dos germens assim formados, pela difusão do soluto até a superfície dos mesmos. Assim, nanopartículas com distribuição estreita de tamanhos somente podem ser obtidas caso todos os germens sejam formados ao mesmo tempo, numa mistura homogênea. Ou seja, a qualidade das nanopartículas é definida nos primeiros instantes, entre o início e o fim do processo de nucleação.

Figure 2: Diagrama de Lamer e Dinegar, 1950.

Fatores tais como pH, força iônica, temperatura, contra-íon, proporção de Fe(III)/Fe(II), concentração de ligantes e estabilizantes, podem ser ajustados para controlar o tamanho e a forma das nanopartículas. Diversas publicações relatam a influência de diversos parâmetros sobre as propriedades magnéticas, tamanho e propriedade de superfície de nanopartículas, sendo essas dependentes da

composição, velocidade de mistura, da temperatura, da concentração relativa de íons ferro e ligantes e da concentração de oxigênio no meio (Babes, Denizot et al. 1999; Itoh and Sugimoto 2003; Thapa, Palkar et al. 2004; Tominaga, Matsumoto et al. 2006; Laurent, Forge et al. 2008); (Khalafalla and Reimers 1980; Pardoe, Chuanusorn et al. 2001).

Os primeiros relatos da preparação de nanopartículas superparamagnéticas esféricas de magnetita de cerca de 8 nm foram feitos por Massart e colaboradores, partindo de uma mistura de FeCl_3 e FeCl_2 . Porém, foi possível obter nanopartículas de diâmetros entre 4.2 e 16.6 nm controlando-se o tipo de base (NH_4OH , CH_3NH_2 ou NaOH), o pH, o cátion [$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, CH_3NH_3^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ e NH_4^+], a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e a força iônica. (Massart 1980; Massart 1981; Massart and Cabuil 1987) (Gribanov, Bibik et al. 1990) Por outro lado, foi demonstrado que a morfologia depende da densidade de carga superficial das nanopartículas. (Jolivet, Chaneac et al. 1997; Jolivet, Vayssieres et al. 1997; Jolivet, Chaneac et al. 2004; Jolivet, Tronc et al. 2006)

Por outro lado, o caráter hidrofílico/hidrofóbico e portanto a dispersibilidade e estabilidade das nanopartículas em meio aquoso ou hidrofóbico formando fluídos magnéticos, depende da natureza das moléculas ligadas à superfície das nanopartículas superparamagnéticas. Assim, materiais hidrofílicos podem ser obtidos modificando-se a superfície com aminoácidos; bases conjugadas de α -hidroxiácidos tais como citrato, tartarato e gluconato; dimercaptosuccinato, etc. Além disso, foi observado que a adição de concentrações crescentes de citrato ao método de co-precipitação promove a diminuição do tamanho de cerca de 8 para 3 nm. Tal efeito se deve à coordenação do citrato principalmente aos íons $\text{Fe}(\text{III})$ inibindo o processo de nucleação, e sua posterior coordenação à superfície inibindo o crescimento dos germens (Laurent, Forge et al. 2008).

Além disso, a funcionalização com ligantes saturados ou contendo grupos insaturados isentos de grupos polares leva à obtenção de materiais que podem ser dispersados em solventes apolares, mas poucos são os estudos realizados tendo-se em vista o maior interesse pelo desenvolvimento de aplicações biomédicas.

Outros métodos de síntese tais como, hidrotérmica, em emulsões, sol-gel, do poliol, por injeção em fluxo, pelo método eletroquímico, por aerosol (spray-drying),

pirólise a laser, sonólise, etc, foram desenvolvidos (Laurent, Forge et al. 2008). O método das emulsões e em outros ambientes confinados são muito interessantes para a preparação de dispersões com distribuição de tamanhos estreitas. Dentre as estratégias destacam-se a utilização de surfactantes e lipídios (micelas, vesículas e lipossomas), dendrímeros e ciclodextrinas (Laurent, Forge et al. 2008). Nesses casos, estruturas nanométricas que se comportam como nanoreatores geram um ambiente confinado no qual a reação de precipitação pode ser realizada. Assim, o tamanho das nanopartículas é definido pelo volume da fase aquosa encapsulada, por exemplo em emulsões do tipo água em óleo ou em micelas reversas geradas em solventes orgânicos de baixa polaridade. O confinamento introduz um controle termodinâmico que limita os processos de nucleação e crescimento das partículas, além de contribuir para a estabilização das emulsões. Além disso, as emulsões podem conter diversos componentes que capazes de alterar a força iônica do meio, ou se ligam preferencialmente a determinadas faces dos cristalitos, influenciando tanto o tamanho como a morfologia da partícula resultante (Laurent, Forge et al. 2008).

Os três diferentes tipos de surfactantes, ou seja, catiônicos, aniônicos e neutros, podem ser utilizados na síntese de nanopartículas. Dentre os surfactantes iônicos, os mais comuns são o bis(2-etilhexilsulfosuccinato) de sódio (AOT), o dodecilsulfonato de sódio e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). No caso dos neutros, principalmente polietoxilatos tais como Triton X100, Igepal CO-520 e Brij-97, que não apresentam grupos complexantes. Fosfolipídios e quitosanas tem sido utilizados para a preparação de nanopartículas encapsuladas biocompatíveis (Laurent, Forge et al. 2008).

O método hidrotérmico é realizado em autoclaves a altas temperaturas e pressões (pode ser >2000 psi e >200 °C), utilizando-se principalmente o método da hidrólise e da oxidação ou neutralização de uma mistura dos óxidos metálicos. As condições experimentais tais como temperatura, solvente, tempo e composição do meio, são muito importantes na definição do produto obtido. A maior temperatura utilizada tende a favorecer os processos de nucleação gerando partículas menores, mas um maior tempo de reação e/ou um maior conteúdo de água tende a aumentar o tamanho das partículas de magnetita (Laurent, Forge et al. 2008).

O método sol-gel também é muito interessante, e baseado em processos de hidroxilação/condensação, gerando um sol de nanopartículas a partir de uma solução de precursores. Processos posteriores de condensação levam à formação de uma rede tridimensional e ao aumento da viscosidade até a formação de um gel. Este é em seguida tratado termicamente para transformar o material amorfo obtido num material com maior cristalinidade. Nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de cerca de 6 a 15 nm foram obtidos após tratamento térmico a 400 °C. (Del Monte et al. 1997) Este método apresenta vantagens tais como a obtenção de materiais com estrutura definida e bom controle de tamanho, tendo-se a possibilidade de revestir com outros materiais gerando, p.ex., nanopartículas recobertas por uma camada de sílica. (Chaneac et al. 1995; Bentivegna et. al. 1998; Morales et. al. 2001; Raileanu et al. 2003)

O método do polioliol é versátil e permite a obtenção de nanopartículas de tamanho e forma controlados. As altas constantes dielétricas e capacidade de solvatação, aliadas aos elevados pontos de ebulição, poder redutor e capacidade de coordenação/estabilização de polióis tais como polietilenoglicóis (etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, etc), são fundamentais para definir as características dos produtos obtidos por esse método. Recentemente, Cai e Wan em 2007, desenvolveram um método de polioliol modificado para a preparação de nanopartículas de magnetita não aglomeradas a partir da decomposição térmica do complexo $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ em temperaturas elevadas. Dentre os polióis utilizados apenas o trietilenoglicol levou à formação de nanocristais de magnetita dispersas e com estreita distribuição de tamanhos. Uma das vantagens deste método é a estabilização das partículas pela ligação de cadeias hidrofílicas do polioliol. E, as altas temperaturas levam à formação de partículas com maior grau de cristalinidade e magnetização que os métodos tradicionais realizados à temperatura ambiente.

Outros métodos como de pirólise por spray (“spray pyrolysis”) e por laser (“laser pyrolysis”) são interessantes pois possibilitam produção contínua em larga escala. No método de pirólise por spray, soluções de sais de Fe(III) e de um agente redutor em solventes orgânicos são nebulizados numa série de reatores onde o soluto condensa e o solvente evapora. Dessa forma são gerados partículas cujo tamanho (cerca de 5 a 60 nm) são dependentes do tamanho das gotículas inicialmente formadas. No método de pirólise por laser uma mistura dos precursores

é vaporizada com o feixe laser gerando um fluxo de gotículas que finalmente levam à formação de nanopartículas não agregadas. Em condições otimizadas, nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos, na faixa de 2 a 7 nm, foram obtidos.

5.1.6.1.1 SÍNTESE DE POR CO-PRECIPITAÇÃO: NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA COM SUPERFÍCIES HIDROFÍLICAS

A co-precipitação é um método fácil e conveniente de se sintetizar óxidos de ferro (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a partir de soluções de sais de Fe^{3+} e Fe^{2+} pela adição de base sob atmosfera inerte em temperatura ambiente ou elevada, segundo a equação 1.

O tamanho, a forma, e a composição das nanopartículas magnéticas depende muito do tipo do ânion que compõe o sal utilizado, da razão molar entre as espécies de ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), da temperatura, do pH e da força iônica do meio. Uma vez fixada às condições de síntese, a qualidade das nanopartículas são completamente reprodutíveis.

Os valores de saturação magnética determinados experimentalmente para essas nanopartículas encontram-se na faixa de 30-50 emu g^{-1} , valores menores que aqueles registrados para o sólido massivo, *bulk*, 90 emu g^{-1} .

As nanopartículas de magnetita são pouco estáveis em condições ambientes, podendo ser facilmente oxidadas para maghemita ou dissolvidas em meio ácido. Sendo a maghemita magnética, a oxidação não é um grande problema, e às vezes pode desejada; a transformação pode ser conduzida em meio ácido com nitrato férrico. As nanopartículas de maghemita são quimicamente estáveis em meio ácido e básico. O desafio principal do método de co-precipitação é referente à obtenção de partículas com uma estreita faixa de distribuição de tamanhos; pois uma larga faixa de distribuição de tamanho resulta em uma larga distribuição na temperatura de bloqueio, resultando em um comportamento magnético não ideal. Infelizmente, as partículas preparadas por co-precipitação tendem a ser polidispersas. É bem sabido que, um rápido período de nucleação, seguido de um lento e controlado processo de crescimento é essencial para a produção de nanopartículas monodispersas.

Recentemente, avanços significativos têm sido feitos na preparação de magnetita monodispersas, de diferentes tamanhos, sendo utilizados aditivos orgânicos como estabilizantes e/ou redutores. Por exemplo, nanopartículas com tamanhos de 4-10 nm podem ser estabilizadas em solução aquosa de 1 % em massa de polivinilálcool (PVA). Além disso, é possível a precipitação das nanopartículas na forma de uma cadeia de cluster quando se usa PVA contendo 0,1 mol % de grupos carboxílicos. Tal fato demonstra que o surfactante tem papel importante na estabilização desses sistemas. Estudos recentes (Laurent, Forge 2008) mostram que o ácido oléico é um ótimo candidato para a estabilização de Fe_3O_4 .

O efeito do íon orgânico na formação do óxido ou hidróxido metálico pode ser racionalizado por dois mecanismos competitivos. A quelatação dos íons metálicos pode limitar a formação das sementes de nucleação, levando à formação de partículas grandes a partir dos poucos núcleos presentes, predominando a etapa de crescimento. Em contrapartida, a adsorção dos aditivos a cristais em formação pode interromper o crescimento desses, favorecendo a formação de partículas menores.

Existem metodologias desenvolvidas para a obtenção de MagNPs de magnetita dispersáveis em água (Laurent, Forge 2008), as quais são mais desejáveis para aplicações voltadas para a área biotecnológica. Publicações recentes relatam a síntese de nanocristais de Fe_3O_4 utilizando-se como materiais de partida $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como fonte de ferro, e a 2-pirrolidona como solvente coordenante, sendo a reação conduzida em refluxo (518 K). Partículas com 4, 12 ou 60 nm são produzidas quando o tempo de refluxo é de uma, 10 ou 24 h, respectivamente. As mesmas podem ser estabilizadas via síntese direta, em condições similares às aquelas supracitadas quando da utilização de poli(etilenoglicol) como agente encapsulante (*capping agent*)³⁹. Tais produtos apresentam potencial de aplicação em sistemas biológicos como agentes de contraste em imageamento de ressonância magnética, em diagnósticos de câncer, como agentes de ablação térmica e, ainda, como entregadores de drogas magneticamente guiados (Laurent, Forge 2008).

5.1.6.1.1.1 ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA COM SÍLICA

O recobrimento com sílica não só protege os núcleos magnéticos como também evita interações não desejadas. Por exemplo, a ligação direta de corantes diretamente com as nanopartículas causa atenuação da luminescência, o mesmo efeito não é observado naquelas recobertas com sílica. O recobrimento com sílica apresenta várias vantagens, como a estabilidade das partículas em meio aquoso e ácido, facilidade de modificação superficial e de controle de interação interpartículas pela variação na espessura da camada de recobrimento (Lu, Salabas, 2007).

O método de Stöber e o processo sol-gel são as escolhas mais comuns para o recobrimento com sílica. A espessura do recobrimento pode ser variada pela concentração de hidróxido de amônio e da razão molar do tetraetoxisilano, TEOS, e da H_2O . A reação ocorre em 3 h na temperatura ambiente. A grande afinidade da sílica pela superfície da magnetita elimina a necessidade da utilização de iniciadores para promover a deposição, e a presença de cargas negativas na superfície da sílica permite a dispersão em água sem a necessidade do uso de surfactantes (Lu, Salabas 2007).

5.1.6.1.1.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

O desenvolvimento de métodos visando à modificação superficial pós-síntese de nanopartículas magnéticas tem por objetivo a funcionalização química da superfície, bem como o controle da dispersividade das partículas em diferentes solventes. As primeiras funcionalizações superficiais originaram-se com o trabalho de Templeton, Weulfig e Murray (2000) modificando a superfície de nanopartículas de ouro (AuNPs). Posteriormente, esse procedimento foi também aplicado à nanopartículas magnéticas. A primeira modificação por troca em MagNPs de FePt, substituiu grupos hidrofóbicos por pontes de enxofre pela utilização de ácido nitriloacético sob agitação, rendendo partículas hidrossolúveis. Partículas solúveis em água foram obtidas posteriormente utilizando-se polietilenoglicol (PEG) sobre FePt, e com dopamina sobre Fe_2O_3 . Silanos também podem ser utilizados para promover modificações de superfície, por meio desses podem ser obtidas superfícies contendo grupos amino, aldeído, tiol, ciano e isocianato. Fe_2O_3 modificadas tem sido utilizadas *in vivo* como contrastes em análises de ressonância

magnética funcional e como agente de monitoramento de células glioma. Mais detalhes sobre essas referências em Laurent, Forge (2008).

5.1.6.1.2 SÍNTESE POR TERMODECOMPOSIÇÃO: NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA COM RECOBRIMENTO LIPOFÍLICO

Dentre as novas metodologias, o método da termo-decomposição, com inspiração na produção de semicondutores e óxidos de alta qualidade via decomposição térmica de complexos precursores em meio não-aquoso, é uma das mais interessantes. A termo-decomposição destaca-se por permitir o controle fino da forma e das dimensões dos produtos. Tal metodologia consiste na síntese de nanocristais magnéticos monodispersos (com desvio padrão de tamanho inferior a 5%) pela decomposição térmica de complexos metal-orgânicos, em solventes com altas temperaturas de ebulição, na presença de surfactantes como estabilizantes (Park, An et al. 2004; Redl, Black et al. 2004; Sun, Zeng et al. 2004). Podem ser utilizados como precursores complexos metal-acetilacetatos, $[M(acac)_n]$, ($M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr$; $n = 2$ ou 3); metal-cupferronatos $[MxCupx]$, ($M =$ íon metálico; $Cup = N$ -nitrosofenilhidroxilamina $[C_6H_5N(NO)O^-]$) (Rockenberg, Scher et al. 1999) ou carbonilas metálicas (Farel, Majetich et al. 2003). Ácidos graxos (Jana, Chen et al. 2004), ácido oléico (Samia, Hyzer et al. 2005) e hexadecilamina são normalmente utilizados como surfactantes. Jana e colaboradores relataram um método baseado na pirólise de sais metálicos de ácidos graxos na presença de seus respectivos ácidos livres (ácidos decanóico, esteárico, láurico, palmítico e oléico), em solventes a base de hidrocarbonetos (1-octadeceno (ODE), n-eicosano, tetracosano e misturas de ODE e tetracosanos), além de reagentes de ativação. Dessa maneira, nanocristais de Fe_3O_4 , na faixa de 3 a 50 nm e formas variáveis, foram obtidos pelo controle da reatividade e concentração dos precursores. Outra modificação do método de decomposição térmica foi proposta por (Park, An et al. 2004). O método se baseia na reação in situ de $FeCl_3$, um reagente não-tóxico e barato, e oleato de sódio 95 %, gerando complexos, e sua posterior decomposição térmica em solventes como 1-octadeceno, 1-eicoseno ou trioctilamina. A faixa de tamanho das partículas obtidas está compreendida entre 5 e 22 nm, dependendo da temperatura de decomposição e do tempo de envelhecimento. As nanopartículas resultantes

podem ser dispersas em diversos solventes orgânicos comuns como é o caso do ciclohexano, do hexano e do tolueno.

5.1.6.1.3 RESUMO DOS OUTROS MÉTODOS

Existem na literatura vários documentos onde são ensinados métodos para a preparação em larga escala de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Dentre eles se destaca o documento de patente norte-americano US 2006/057467 que ensina um método de produção em larga escala de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro que permite um controle fino da forma e do tamanho das nanopartículas produzidas. Tal método consiste em preparar, “in situ”, através da reação de um precursor metálico com um surfactante, complexos metal-orgânicos que posteriormente são submetidos a uma decomposição térmica, levada a cabo em solventes de altas temperaturas de ebulição, na presença de surfactantes como estabilizantes. A seguir, adiciona-se um flocculante para precipitar as nanopartículas assim produzidas que depois são separadas por processos de centrifugação e filtração.

O documento de patente norte americano US 6,262,129 também ensina como fazer um processo de produção de nanopartículas monodispersas de metais de transição, a partir de reação com precursores metálicos à alta temperatura, onde o procedimento que faz a seleção do tamanho é muito difícil de ser empregado na produção em massa de nanopartículas, quando se pretende alcançar a uniformidade de tamanho necessária para controlar as características desejadas do produto final e onde a própria produção em grande escala do material de base usado no processo já é um empecilho ao volume de produção pretendido.

Outros autores, como por exemplo Rockenberger et al. em 1999, descrevem processos de preparação de nanopartículas que usam como precursores complexos metal-acetilacetatos, $[M(acac)_n]$ (onde $M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr$; e $n=2$ ou 3); metal-cupferronatos $[MxCupx]$ (onde $M =$ íon metálico; e $Cup = N$ -nitrosofenilhidroxilamina $[C_6H_5N(NO)O^-]$).

Sun, S. et al. em 2004, mostraram como se prepara nanopartículas monodispersas de ferritas metálicas $[MFe_2O_4]$, onde $M = Fe, Co$ ou Mn] a partir da decomposição térmica de uma mistura de acetatos metálicos, em presença de ácido

oleico e oleilamina. Nos dois exemplos citados acima, o uso de acetatos metálicos de alto custo praticamente impede a produção em larga escala de nanopartículas monodispersas.

Jana et. al., em 2004, ensinam um método baseado na pirólise de sais metálicos de ácidos graxos na presença de seus respectivos ácidos livres (ácidos decanóico, esteárico, láurico, palmítico e oléico), em solventes a base de hidrocarbonetos (1-octadeceno (ODE), n-eicosano, tetracosano e misturas de ODE e tetracosanos), na presença ou não de reagentes de ativação. Dessa maneira, nanocristais de Fe_3O_4 , na faixa de 3 a 50 nm e formas variáveis, foram obtidos pelo controle da reatividade e concentração dos precursores.

5.1.6.1.4 DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA A SÍNTESE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E NANOMATERIAIS MAGNÉTICOS

A análise dos processos citados acima indica que todos eles ainda apresentam alguma deficiência no que tange a real viabilidade da produção em grande escala de nanopartículas monodispersas. Por vezes, eles reportam a utilização de matérias primas de custo muito elevado e de baixa disponibilidade no mercado, ou apresentam procedimentos muito complexos para serem escalonados. Até mesmo o processo que se apresenta como apto a produzir grandes quantidades do produto, reporta uma produção a nível farmacêutico da ordem de 100 gramas de nanopartículas monodispersas.

A julgar pelo espectro de aplicação cada vez mais amplo dessas nanopartículas magnéticas e o consequente crescimento da demanda, os processos disponíveis no atual estado da arte ainda carecem de aprimoramentos. Essa foi uma das inovações desenvolvidas, conforme será descrito a seguir.

Quanto ao uso prático das propriedades conjugadas de superparamagnetismo e de superfície das nanopartículas superparamagnéticas monodispersas, como por exemplo, agentes desmulsificantes, a literatura especializada apresenta muito poucas citações.

Dois documentos de patente russos exploram a atuação de ferrofluidos constituídos por micro partículas na separação de resíduos de petróleo. Em

particular, o documento RU 2144980, trata da injeção de ferrofluidos magnéticos em poços de produção de petróleo visando a remoção de depósitos resinosos de asfaltenos e parafinas nos fundos de poços de produção de petróleo, por meio de aplicação de campos magnéticos à planta de produção.

O documento RU 2326155 descreve um processo em que a utilização de ferrofluido magnético à base de hidrocarbonetos visa a recuperar petróleo de uma lama residual. O processo começa com a mistura da lama de petróleo com o ferrofluido magnético numa proporção aproximada de 1:1 para torná-la fluida o suficiente para ser submetida a um separador magnético que, atuando em dois estágios, primeiro separa o resíduo sólido que compunha a lama para depois separar o ferrofluido e o petróleo remanescente para posterior tratamento.

É comum relacionarmos os danos ambientais causados pelo lançamento de petróleo cru e seus derivados a grandes acidentes em alto mar como as tragédias do Exxon Valdez em 1989, no Alaska, em Hebei Spirit em 2007, na Coreia do Sul, e recentemente no Golfo do México no ano de 2010. Tais acidentes podem causar graves impactos aos ambientes marinho e costeiro, uma vez que grandes quantidades de óleo são lançadas em um curto espaço de tempo.

Não menos graves que os grandes acidentes de que se tem notícia, são os frequentes lançamentos de óleo, provenientes do rompimento de dutos, pequenos acidentes entre navios, vazamentos acidentais, despejos ilegais de resíduos e muitas outras fontes. Eles afetam os ecossistemas, como os mangues, causando o envenenamento e consequente empobrecimento desses verdadeiros santuários de biodiversidade.

Na verdade, o petróleo pode causar danos ambientais em vários estágios de sua cadeia produtiva; desde sua extração, passando pelo seu transporte e refino, até seu uso.(Leme et al.,2008). Provenientes de refinarias, indústria metalomecânica e alimentícia e dejetos caseiros a contaminação de águas descartadas pode se dar na forma de óleo cru, lubrificantes, resíduos asfálticos, graxas, gorduras, diesel e hidrocarbonetos leves como querosene e gasolina(Quemeneur e Marty,1994). Estima-se que só a Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, já receba 7 toneladas de óleo diariamente.

Figura 3: Derramamento de óleo na Baia de Guanabara.

Quando há um derramamento de óleo, este tende a permanecer na superfície da água, estando sujeito a ser disperso por longas distâncias devido à ação do vento e das correntes marítimas (ver Figuras 3 e 4).

Figura 4: Mancha de óleo na ilha de Alcatraz, EUA.

Com o tempo, o óleo sofre a ação do Sol, modificando-se quimicamente além de ter sua fração mais leve evaporada. O resíduo viscoso de óleo forma então uma emulsão (mistura água-óleo) que dificulta sobremaneira sua remoção e separação. A retirada desse material da lâmina d'água por bombeamento para posterior incineração, por exemplo, é dificultada por sua extensão e alto teor de água (aumento de volume). A quebra da emulsão tampouco é trivial, uma vez que a interface é estabilizada pela presença de emulsificantes naturais tanto no petróleo quanto na água do mar (Chun e Park 2001).

Uma série de estratégias tem sido utilizada na remediação da contaminação da água com óleo, tais como tratamento químico, separação por gravidade, coalescência em pratos paralelos, separação em ciclone, filtração em meio granular, micro e ultra-filtração e absorção do óleo com vários materiais naturais (Srinivasan e Viraraghavan 2008). Mais recentemente, o uso de nanopartículas magnéticas tem sido alvo de estudos como alternativa na remoção de manchas de óleo provocadas por derramamentos no mar. Todas as tecnologias citadas têm em comum o alto custo de aplicação ou por exigir a utilização de processos complexos ou por utilizar materiais de difícil obtenção em grande escala. No caso das nanopartículas magnéticas, a maior dificuldade encontra-se em sua obtenção a um custo economicamente viável, na escala em que seria necessária.

Em muitas das aplicações das nanopartículas magnéticas, a grande vantagem de sua utilização está na possibilidade de fácil remoção do meio em que é aplicada mediante a aplicação de um campo magnético estático, para posterior reutilização. Outras aplicações tiram proveito de propriedades intrínsecas das nanopartículas magnéticas, como a conversão de radiofrequência em calor e a alta eficiência de troca de calor quando utilizadas em nanofluidos (Choi 1998).

No caso da remediação ambiental, a exigência físico-química que se impõe às nanopartículas magnéticas é apenas a sua estabilidade e solubilidade em meio lipofílico.

5.1.7 CARVÃO ATIVADO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Os livros *Activated Carbon* (Marsh, 2006) e *Activated Carbon Adsorption* (Bansal, 2005) reúnem grande quantidade de informação acerca de carvões ativados, suas propriedades, e aplicações nas mais diversas áreas, sendo de grande valor para os interessados no assunto.

O carvão ativado na forma de madeira carbonizada tem sido utilizado pelas civilizações durante séculos. Os egípcios, em 1500 a.C., já utilizavam o carvão como adsorvente com propósito medicinal e como agente de purificação de líquidos. Os antigos Hindus filtravam a água com carvão antes de bebê-la. A primeira produção industrial dos tempos modernos começou no início do século XX e tinha como

finalidade abastecer a indústria de refino de açúcar. Na época, o carvão ativado era preparado pela carbonização de uma mistura de materiais vegetais na presença de cloretos metálicos ou pela ativação com vapor de água ou dióxido de carbono. Durante a Primeira Guerra Mundial, o material ganhou muita atenção sendo utilizado em máscaras de proteção contra gases e vapores nocivos.

Carvões ativados são excelentes adsorventes e apresentam as mais diversas aplicações. As mais relevantes estão relacionadas com processos de remoção de cor, odores, sabores indesejados e de outras impurezas orgânicas ou inorgânicas em bebidas; no tratamento de água em efluentes residenciais e industriais; na recuperação de solventes; na purificação de ar em ambientes fechados tais como restaurantes, indústrias alimentícias e químicas; na remoção de cor em xaropes de açúcares, óleos e gorduras; na purificação de produtos químicos e farmacêuticos; como filtros de máscaras de segurança para gases e vapores utilizados em ambientes hostis, além de diversas outras aplicações envolvendo gases; são utilizados em metalurgia na recuperação de metais como ouro, prata e outros materiais inorgânicos tais como catalisadores e suportes para catalisadores; na medicina são utilizados na remoção de certas toxinas e no tratamento de alguns tipos de intoxicações bacterianas.

Cerca de 80% do carvão ativado é destinado a aplicações em fase líquida, podendo ser encontrado na forma de pó ou grânulos. Para aplicações em fase gasosa o carvão granulado é o preferido. No caso do tratamento de águas, o material na forma de fibras e tecidos é preferido.

Carvões ativados são materiais carbonáceos com alta porosidade e grande área superficial. Sua preparação envolve duas etapas principais: a carbonização, etapa na qual a fonte de carbono é aquecida a uma temperatura de até 800°C sob atmosfera inerte; e a ativação do produto. Assim, todo o material carbonáceo pode ser convertido em carvão ativado, entretanto, as propriedades do produto final são fortemente dependentes da natureza da matéria-prima e do agente ativante utilizados no processo, além das condições de carbonização e do processo de ativação.

A maior parte dos elementos diferentes do carbono é eliminada no processo de decomposição pirolítica (carbonização) na forma de gases, resultando uma estrutura altamente porosa. Os poros apresentam uma ampla distribuição de

tamanhos e formas, sendo possível a obtenção de materiais com áreas superficiais da ordem de 2.500 m² por grama de material.

O conjunto de microporos com diâmetros inferiores a 2 nm são responsáveis por cerca de 95% da área superficial total do material. Além disso, o carvão ativado possui mesoporos, com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm, que representam somente cerca de 5% da área superficial. Os macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm, são responsáveis por uma área superficial inferior a 0,5 m² por grama de material. Apesar dessa pequena representatividade, estes últimos atuam com dutos de ligação que facilitam a difusão das moléculas do adsorbato entre os micro- e mesoporos.

O carvão ativado é composto por átomos de carbono organizados em lamelas aromáticas entrelaçadas de maneira aleatória. A irregularidade da estrutura permite que interstícios livres se formem e atuem como excelentes sítios de adsorção. A sua estrutura micro cristalina difere daquela existente na grafite com respeito à organização e ao espaçamento inter-lamelar. A grafite ideal é cristalina e apresenta espaçamento inter-lamelar igual a 0,335 nm, entretanto no caso do carvão ativado essa distância pode variar de 0,34 a 0,35 nm sendo as lamelas muito mais desorganizadas. Estudos de ressonância paramagnética de spin eletrônico e de difração de raios-X mostram que a estrutura do carvão ativado apresenta um grande número de defeitos, levando à formação de sítios com radicais livres, com elétrons desemparelhados. Estes são formados durante o processo de carbonização, e se localizam principalmente nas bordas das lamelas, sendo estabilizados por grupos contendo hétero-átomos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Assim, formam-se diferentes grupos funcionais e ambientes químicos na superfície do carvão, responsáveis pela modulação da afinidade das moléculas pelas diferentes regiões do material.

A composição elementar típica de um carvão ativado apresenta em porcentagem em peso: 88% de carbono, 6 a 7% de oxigênio, 1,0% de enxofre, 0,5% de hidrogênio e 0,5% de nitrogênio.

O carvão ativo é um bom suporte para a preparação de catalisadores por meio da impregnação de metais ou óxidos finamente dispersos (nanopartículas), utilizados em diversos tipos de processos industriais. O processo de impregnação altera a estrutura dos poros no produto final, alterando as características de

transporte de massa no seu interior. Diversos compostos orgânicos e inorgânicos podem ser associados ao carvão ativado modificando suas propriedades, por exemplo, possibilitando a adsorção/remoção de gases e vapores tóxicos por quimissorção ou decomposição catalítica.

Normalmente a recuperação do carvão ativado e a sua remoção do meio no qual é utilizado dá-se por processos de sedimentação, filtração em altas pressões ou centrifugação.

O documento de patente brasileiro PI0200516 ensina a preparação de materiais do tipo carvão ativado/nanopartículas de óxido de ferro, utilizando o método de co-precipitação onde uma solução de 5 mol/l de NaOH é gotejada sobre uma solução contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o carvão ativado em suspensão, em diversas proporções. A mistura é mantida a 70 °C, sob agitação, durante a adição do NaOH, depois centrifugada e o material precipitado é seco em estufa por 12 h a 60 °C.

Outros documentos consultados, como por exemplo os documentos de patente americanos US 4260523, US 4201831, US 5731085, US 4144373, US 4554088 e US 4211664, ensinam métodos diversos de preparação de compósitos similares ao do tipo de compósito da presente invenção, mas que apresentam as nanopartículas paramagnéticas encapsuladas nos absorventes, sejam eles carvões ativados, zeólitas, polímeros ou argilas ativadas ou invés de nanopartículas superparamagnéticas.

Os processos de encapsulamento são considerados complexos e, dependendo dos materiais usados, podem se tornar caros e pouco atrativos. Os processos de co-precipitação têm suas limitações de controle na forma e na distribuição de tamanhos das partículas obtidas o que , conseqüentemente, têm influência no grau de magnetização final das mesmas, condição esta que acaba gerando um produto de baixa qualidade para aplicações que utilizem a modalidade de separação magnética.

De modo que, o estado da técnica atual ainda carece de um processo de baixo custo e de fácil execução para a preparação de compósitos do tipo carvão ativado/nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro, processo este que será descrito adiante.

5.1.8 GRAFITE: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A palavra “grafite” vem do grego “graphein” que significa escrever. Desde a antiguidade a grafite tem sido utilizada pela humanidade para desenhar e escrever. A partir do século 15 surgiu a manufatura de lápis na Inglaterra. No século 18, foi demonstrado que a grafite é uma forma alotrópica do carbono (Pierson 1993).

A grafite apresenta um amplo campo de aplicação e pode ser produzida em diferentes formas como fibras extremamente fortes, lubrificantes de cisalhamento, barreiras e adsorventes de gases (Pierson 1993).

O termo “grafite” refere-se a uma estrutura ideal, perfeita, composta exclusivamente por carbonos do tipo sp^2 e sem a presença de defeitos (Pierson 1993).

A estrutura cristalina da grafite é do tipo lamelar, consistindo no empilhamento de inúmeros planos paralelos. Cada um desses planos apresenta estrutura hexagonal formada por átomos de carbono que se ligam a três outros com um ângulo de 120 graus. As ligações químicas intra-lamelares são do tipo covalente com comprimento de ligação de 0,141 nm e energia de ligação de 524 kJ/mol. As interações inter-lamelares são do tipo van der Waals (7 kJ/mol) e são devidas aos elétrons p do carbono e sua polarização estrutural (Pierson 1993).

O espaçamento entre as lamelas é relativamente grande (0,335 nm), sendo mais que o dobro da distância entre os átomos no plano basal e aproximadamente duas vezes o raio de van der Waals do carbono. O empacotamento das lamelas pode ser do tipo hexagonal ou romboédrico, sendo essa última não estável termodinamicamente (Pierson 1993).

A estrutura hexagonal ideal da grafite é composta por planos basais teoricamente infinitos que se empilham da forma -ABAB-, sem nenhum defeito. Entretanto tal estrutura não é encontrada na natureza nem em materiais sintéticos (Pierson 1993).

Os “materiais grafíticos”, tais como grafite pirolítico, carbono vítreo, carbon Black, entre outros, são agregados de cristalitos de grafite, grafites poli-cristalinos,

compostos de carbono com a estrutura da grafite, mas que apresentam defeitos estruturais como falhas no empilhamento na direção c ou a presença de carbonos sp^3 na estrutura da lamela. Esses cristalitos podem variar consideravelmente em tamanho. Por exemplo, em carbonos vítreos a distância perpendicular ao plano basal pode ser bem pequena (1,2 nm) com o comprimento da lamela de alguns poucos átomos, enquanto que no caso dos grafites pirolíticos, que são altamente ordenados, pode se chegar a 100 nm. Os agregados cristalinos têm ampla distribuição de formas e de tamanhos. Podem ser tão pequenos que as suas propriedades mais relatadas são aquelas referentes à área superficial ou serem relativamente grandes e praticamente livres de defeitos, apresentando propriedades próximas a de um cristal de grafite ideal. Em outros agregados a orientação dos cristais é aleatória sem apresentar evidência alguma de ordem em três dimensões, nesses casos as propriedades do sólido estendido (bulk) são isotrópicas (Pierson 1993).

Diversos tipos de imperfeições podem ser encontrados nos cristalitos, entre eles vacâncias quando sítios do retículo cristalino no plano basal não estão ocupados; falhas no empacotamento quando o empilhamento ABAB não é mantido ou as lamelas não estão perfeitamente paralelas. Outras imperfeições cristalinas estão relacionadas aos deslocamentos parafuso (paralelo ao plano de cisalhamento) e de borda (perpendicular a direção de cisalhamento). A presença de imperfeições influencia consideravelmente as propriedades de o sólido estendido (Pierson 1993).

As propriedades dos materiais grafiticos podem variar bastante de um material para outro dependendo da forma, do tamanho e do grau de imperfeição e da orientação dos cristalitos, da porosidade e da quantidade de impurezas (Pierson 1993).

A estrutura peculiar da grafite ideal apresenta considerável anisotropia, podendo variar muito as propriedades do material quando medidas ao longo das direções ab (dentro do plano) ou da direção c (perpendicular aos planos) (Pierson 1993).

A grafite ideal apresenta densidade de $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$ sendo um dos materiais refratários com a menor densidade encontrados na natureza (Pierson 1993).

As propriedades de expansão e condutividade térmicas são influenciadas pela anisotropia do cristal. A condutividade térmica é a taxa com a qual o calor é conduzido. Na grafite, isso ocorre pelas vibrações do retículo que pode ser representada pela equação de Debye na Eq. 7 (Pierson 1993):

$$K = bC_p v L \text{ (Eq. 7)}$$

Onde, b = constante; C_p = calor específico por unidade de volume do cristal; v = velocidade do transporte do calor pelas ondas acústicas (em inglês: *phonons*); L = caminho livre médio para o espalhamento das ondas.

Em materiais poli-cristalinos, os fônons (quantum de energia térmica) são espalhados pelas bordas dos cristais, defeitos no retículo e por outros fônons. Isso ocorre em menor escala no plano basal de um cristal de grafite perfeito, ou quase perfeito, como resultado o fator L é maior e consequentemente a condutividade térmica é maior na direção ab . Na direção c a condutividade térmica é aproximadamente 200 vezes menor, pois a amplitude de vibração nessa direção consideravelmente menor que na direção ab (Pierson 1993).

A condutividade térmica do cristal de grafite tem sido publicada como sendo de 4180 W/m.K na direção ab , entretanto os grafites pirolíticos comerciais não apresentam valores tão elevados, 390 W/m.K (ab), em 25 °C, mas ainda assim superam a condutividade térmica do cobre (385 W/m.K). A condutividade térmica na direção c é aproximadamente 2W/m.K, sendo a grafite um bom isolante térmico dessa orientação, comparável as resinas plásticas fenólicas e muito inferior a alumina (25 W/m.K) (Pierson 1993).

Eletricamente, a grafite pode ser considerada um semi-metal, que é condutor no plano basal e isolante no plano normal ao plano basal. A banda de valência se sobrepõe a banda de condução por aproximadamente 36 meV formando uma banda de condução parcialmente preenchida entre os planos basais onde os elétrons podem se mover prontamente em padrão de onda quando eles respondem a campos elétricos. Desta forma, a resistividade elétrica é baixa na direção ab , sendo um condutor elétrico relativamente bom. Na direção c , o espaçamento entre os planos é relativamente grande e não há mecanismos que permitam os elétrons se moverem de um plano para outro de maneira efetiva. Como resultado, a resistividade elétrica é alta e a condutividade é baixa. Em alguns casos a

condutividade elétrica é até 10.000 vezes maior na direção *ab* que na direção *c* (Spain 1973; Pierson 1993).

A resistividade elétrica de um cristal de grafite nas direções *ab* aumenta com o aumento da temperatura, como nos metais. Esse aumento é resultado da diminuição do caminho livre médio dos elétrons com a elevação da temperatura. A resistividade elétrica na direção *c*, porém diminui lentamente com o aumento da temperatura, possivelmente devido ao aumento do número de elétrons que tunelam de um plano para outro pela ativação térmica (Campbell and Sherwood 1967; Pierson 1993).

5.2 TAMANHO, POLIDISPERSABILIDADE, FORMA E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Existem diversos métodos capazes de caracterizar as nanopartículas quanto ao tamanho. O conceito de tamanho pode ser ambíguo. Primeiramente, esse pode ser referente a diferentes partes de uma nanopartícula: a parte cristalina do núcleo, o núcleo como um todo incluindo as partes cristalinas e não-cristalinas, a camada de recobrimento, a nanopartícula hidratada ou mesmo um tamanho sem significado geométrico apenas significado físico. Em segundo lugar, na maioria dos casos as nanopartículas são polidispersas, compostas por um conjunto de partículas de diferentes tamanhos, sendo observada uma distribuição de tamanhos. Além disso, o tamanho medido depende da técnica utilizada para a obtenção dos dados e também do tratamento que esses recebem (Laurent, Forge et al. 2008).

O tamanho do núcleo de nanopartículas pode ser determinado por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa técnica permite determinar as partes cristalinas e não-cristalinas de uma nanopartícula, além de apresentar detalhes da distribuição de tamanhos e de formas (Park, An et al. 2004; Shi, Liu et al. 2009). Entretanto essa técnica requer análise dos dados via tratamento estatístico de imagens um número significativo de partículas e a preparação da amostra pode levar a agregação das nanopartículas e as micrografias de MET podem apresentar discrepâncias quanto a distribuição de tamanhos quando comparadas as mesmas nanopartículas em solução dependendo do processo utilizado. A técnica utilizando alta resolução permite que agregados de partículas menores sejam observados (Laurent, Forge et al. 2008; Shi, Liu et al. 2009).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (MET-AR) permite a observação do arranjo estrutural do material em nível atômico, possibilitando a observação de vacâncias em retículos cristalinos, planos de cisalhamento ou eixos parafuso, bem como o arranjo atômico na superfície de nanopartículas cristalinas (Park, An et al. 2004; Laurent, Forge et al. 2008; Shi, Liu et al. 2009)

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, comumente também chamada pela sigla em inglês “SEM” , é sem dúvida a técnica mais amplamente utilizada dentre todas aquelas que empregam feixes de elétrons. A popularidade do MEV pode ser atribuída a muitos fatores como: versatilidade de modos de captura de imagem, excelente resolução espacial, facilidade de preparação de amostras, interpretação relativamente direta das imagens adquiridas, acessibilidade para ser associada a técnicas de espectroscopia e difração. E o mais importante, apresenta interface amigável, permitindo configurações com alto nível de automação, tornando a técnica acessível a maioria dos cientistas. Os equipamentos de MEV modernos, permitem a obtenção imagens com aumentos de 5 até um milhão de vezes, permitindo que detalhes das amostras sejam visualizados desde a escala macrométrica até as dimensões nanométricas. A resolução das imagens pode atingir valores tão pequenos quanto 0,5 nm quando obtidas por FEG-SEM, sigla em inglês para microscopia eletrônica de varredura com elétrons gerados por emissão de campo, sendo essa técnica muito competitiva com relação a técnicas de microscopia de transmissão eletrônica (MET) , em inglês TEM.

O MEV teve origem nos trabalhos de Knoll (1935) e von Ardenne (1938). Foram obtidas imagens de superfícies de materiais bem como topografia e contrastes cristalográficos (Knoll 1939). O primeiro MEV moderno foi descrito por Zworykin, Hillier e Snyder (1942), o instrumento apresenta detecção de correntes de elétrons secundários e tela com tubo de raios catódicos, atingindo resolução de cerca de 5 nm em espécimes sólidas. Graças aos trabalhos de aprimoramento do grupo Oatley de Cambridge University foi lançado o primeiro MEV comercial (Oatley 1982).

A introdução de canhões de elétrons por emissão de campo (FEG) em SEM possibilitou a visualização de átomos pesados individuais no modo de transmissão coletando os elétrons espalhados com detector anular (Crew, 1970a; Crew, 1970b, Crew, 1980). Essa técnica se tornou mais comum nos anos de 1980 e 1990, quando houve melhoramentos nos sistemas de lentes e montagens permitindo que a técnica fosse levada a níveis de alta-resolução (Peters, 1982; Liu, J. e Colwey, 1987; Liu, J. e Colwey 1988a; Liu, J. e Colwey 1988b; Liu 2000) possibilitando a análise detalhada de materiais inorgânicos e espécimes biológicos.

O desenvolvimento de técnicas de baixa voltagem, LV-SEM sigla em inglês, estendeu as fronteiras da microscopia eletrônica de varredura, permitindo a visualização de amostras delicadas e pouco condutoras, utilizando feixes de elétrons primários com energia menor que 1 keV. A interação de elétrons de baixa energia geram pequeno volume de interação com a amostra aperfeiçoando a visualização de superfícies em grande nível de detalhes permitindo a captura de imagens de materiais não-condutores sem a necessidade da aplicação de uma capa de recobrimento condutora. Recentemente, foram apresentadas técnicas que utilizam voltagens ultrabaixas, aplicando-se um potencial negativo a espécime reduzindo a energia dos elétrons que atingem a amostra, sendo possível a geração de feixes de elétrons primários que chegam a superfície com valores de energia inferior a 100 eV.

Dentre as muitas técnicas de caracterização, a microscopia possui grande importância como ferramenta para o entendimento da natureza e do mundo em dimensões nanométricas. A microscopia quando associada a técnicas analíticas permite a obtenção de informações sobre a s propriedade físico-químicas de um nanomaterial individual, bem como a relação espacial entre os nanocomponentes.

A técnica de FEG-SEM é única por permitir a análise de uma gama de espécimes como: pós, filmes, pelotas, condutores, semicondutores, não-condutores, poeira, materiais hidratados, até mesmo amostras úmidas podem ser examinadas com alta qualidade e resolução espacial. As amostras podem apresentar ampla faixa de tamanho, de grãos macroscópicos até mesmo peças ou placas inteiras, além de pós finos de materiais invisíveis a olho nu, tais como nanotubos, nanofibras, nanopós metálicos ou cerâmicos. A microscopia eletrônica permite fazer associações rápidas entre as nanoestruturas e suas propriedades macroscópicas sendo de grande valia para o tratamento estatístico de imagens.

A técnica tem ampla faixa de aplicação sendo utilizada em análises de metalurgia, indústrias químicas, na área de catalisadores, no ramo da indústria alimentícia, na área farmacêutica e em diversas outras áreas. As técnicas que utilizam baixa temperatura permitem a análise de amostras biológicas hidratadas, gerando informações estruturais e morfológicas. Com o desenvolvimento da computação e das telecomunicações já é possível que cientistas façam observações a partir de locais remotos.

5.3.1 INTERAÇÕES ELÉTRON-MATÉRIA

Quando o feixe de elétrons primário atinge a amostra, vários fenômenos são observados envolvendo elétrons, fótons, fônons, e diversos outros tipos de sinais. São três os principais tipos de elétrons produzidos no processo: elétrons secundários, aqueles com energia inferior a 50 eV, elétrons Auger, produzidos pelo decaimento de átomos excitados e, finalmente, os elétrons retro-espalhados que possuem energia próxima a do feixe incidente. Todos esses tipos de sinais podem ser utilizados para formação de imagens, padrões de difração ou prover informações para análises espectroscópicas. Durante o processo de relaxamento, os átomos que foram excitados pelos elétrons primários emitem radiações eletromagnéticas características na região dos raios-x bem como na do visível. Tais sinais fornecem informações qualitativas, semi-quantitativas ou mesmo quantitativas sobre os elementos ou fases presentes nas regiões de interesse. Todos os sinais produzidos são dependentes da energia do feixe incidente e da natureza da amostra analisada; parâmetros como volume de interação, profundidade de penetração, geração de elétrons secundários e retro-espalhados podem ser simulados por métodos de Monte Carlo com grande eficiência.

5.3.1.1 INTERAÇÕES ELÉTRON-MATÉRIA: MATERIAIS HOMOGÊNEOS

Os processos de espalhamento observados na interação do feixe de elétrons com o material analisado podem gerar tipos distintos de fenômenos, sendo que os

processos podem ser de natureza elástica e inelástica dependendo da energia do feixe incidente, de forma que o livre caminho médio dos elétrons primários decresce rapidamente com o a diminuição da energia dos elétrons e/ou com o aumento do número atômico da amostra, Z .

As trajetórias dos elétrons no interior do material além de dependem da energia do feixe primário, também são fortemente dependente do número atômico do materiais analisados.

Em baixas voltagens a diferença na interação entre elétrons e amostras com átomos com diferentes Z é consideravelmente reduzida, apesar de ainda ser apreciável. Em amostras com Z pequeno, como carbono, sílica ou alumina, o volume de interação apresenta redução de cinco a seis ordens de grandeza quando os elétrons são desacelerados de 15 keV para 1 keV. Por outro lado, quando se trata de materiais com Z mais elevados, como ouro, platina ou tungstênio, essa variação não é tão drástica. É interessante notar que no caso da platina variações de 1 keV correspondem a cerca de diferença 10 nm na profundidade de penetração dos elétrons no sólido.

Feixes com alta energia produzem diferenças significativas no volume interação com a amostra, dependendo do Z do material. Elétrons com energia inferiores a 0,5 keV apresentam aproximadamente o mesmo tipo e volume de interação independente de Z . Em energias ultrabaixas (<100 eV), o espalhamento na superfície pode ser determinante na natureza da interação entre elétrons e amostra, pelo menos em teoria, uma vez que condições extremas de vácuo não são aplicáveis na prática.

Embora o coeficiente para elétrons retro-espalhados em amostras sólidas seja quase constante para energias >10 keV, as variações nesse parâmetro são significativas na faixa de um a dez keV devido à intensa interação entre elétrons e amostra em condições de baixa energia. A energia do feixe incidente com energia >10 keV reduz monotonicamente com o aumento de Z . Entretanto, em baixa energia, com a diminuição da energia dos elétrons incidentes o coeficiente de elétrons retro-espalhados aumenta para elementos com baixo Z e diminui para aqueles com elevado Z , devido a essas propriedades faz-se necessária certa cautela na interpretação de imagens geradas por elétrons retro-espalhados com baixa voltagem. Em condições de voltagens ultrabaixas os elétrons retro-espalhados podem

apresentar profundidade média de penetração inferior aquela dos elétrons secundários, ao contrário do que se esperaria os elétrons retro-espalhados carregam consigo mais informações da superfície da amostra que os elétrons secundários nesse regime. As interações de superfície mais fortes ocorrem na faixa dos 20 a 100 eV. A drástica redução no volume de interação em baixas voltagens permite a caracterização de materiais semicondutores, dispositivos e nanopartículas. Em baixa energia também é possível se obter alta-resolução espacial permitindo a microanálise de amostras pouco ou não-condutoras, bem como a análise de amostras biológicas delicadas com dano reduzido.

5.3.1.2 INTERAÇÕES ELÉTRON-MATÉRIA: MATERIAIS HETEROGÊNEOS

Quando a amostra de interesse não é quimicamente homogênea, os processos de interação entre os elétrons e a matéria tornam-se mais complexos. Por meio de simulações utilizando rotinas de Monte Carlo é possível prever o comportamento de um conjunto de elétrons quando interagem com sistemas heterogêneos, como por exemplo, no caso de pequenas partículas metálicas dentro de uma dada matriz. Os elétrons retro-espalhados são definidos como aqueles elétrons provenientes do feixe incidente que penetram na amostra, sofrem espalhamento e são ejetados da amostra em sentido contrário aquele que chegaram. Essas simulações consideram as secções transversais dos núcleos atômicos presentes no material em questão, de forma que com o aumento de Z do elemento, verifica-se o aumento da secção transversal, consequentemente aumentando o número de elétrons retro-espalhados. Por exemplo, em uma matriz de carbono contendo nanopartículas de platina, os elétrons retro-espalhados são devidos principalmente as interações com os núcleos metálicos, em virtude ao maior Z desses. Quando as partículas metálicas estão presentes no interior da matriz, os elétrons incidentes cruzam distâncias que podem chegar a dezenas de μm ao longo do material de carbono, durante esse processo uma quantidade significativa de elétrons secundários é produzida e dependendo da energia do feixe primário os elétrons incidentes podem ou não ser retro-espalhados pelos núcleos metálicos. Estudos mostram que elétrons com 3 keV interagem fortemente com nanopartículas de platina de 20 nm, rendendo imagens com alto contraste entre as fases, 71% para partículas na superfície devido a elevada razão de elétrons retro-espalhados pela

partículas com relação a matriz de carbono e 62% para aquelas partículas abaixo da superfície. Embora um feixe com energia de 3 keV não possa penetrar e atravessar partículas de Pt de 50 nm de diâmetro, elétrons espalhados em alto ângulos pelas partículas de Pt podem interagir fortemente com a matriz de carbono. Em uma situação na qual os elétrons possuem energia mais elevada, em torno de 30 keV, esses praticamente não interagem com a platina seguindo uma trajetória ao longo do material sem serem retro-espalhados em quantidade significativa, gerando uma imagem com baixo contraste de fases.

6 METODOLOGIA

Durante o projeto de doutorado, diversos nanomateriais foram sintetizados, sendo estudados alguns métodos síntese e funcionalização de nanopartículas, as suas variações e modificações, gerando nanopartículas superparamagnéticas com funcionalidades diversas, com caráter hidro- e lipofílico que podem apresentar afinidade por certos metais, matrizes carbônicas, compostos orgânicos e biomateriais. de acordo com a funcionalização que recebem.

Foram testados métodos alternativos de síntese de nanopartículas lipofílicas utilizando matérias-primas renováveis e mais acessíveis.

Foram testadas rotas de síntese alternativas aos métodos descritos na literatura, utilizando reagentes comerciais e biodiesel ou óleo diesel tratados como solventes em substituição a solventes e reagentes onerosos relatados na literatura.

Foram testados métodos de tratamento de biodiesel de mamona e soja utilizando-se solução de hidróxido de sódio, visando à separação fracionada dos componentes do biodiesel.

Foram testados solventes comerciais e acessíveis para a etapa de lavagem e separação das nanopartículas superparamagnéticas do meio reacional utilizando ímãs permanentes de neodímio.

Foram preparadas dispersões das nanopartículas lipofílicas em diferentes solventes como em ciclohexano, tolueno, n-hexano, em óleos vegetais, biodiesel, petróleo e em parafina.

Foram preparados diversos tipos de nanomateriais magnéticos contendo nanopartículas superparamagnéticas em matrizes carbônicas de: carvão ativado, carvão ativado com nanopartículas de prata, carvão suportando catalisadores de paládio ou platina, negro de fumo, diversos tipos de grafite e com nanotubos de carbono.

Foram preparadas dispersões dos nanomateriais em óleo e derivados vegetais, biodiesel, em biodiesel tratado, petróleo, diesel, parafina, óleo de parafina e inúmeros solventes orgânicos.

Foram testadas as modificações nos métodos relados na literatura para a síntese de nanopartículas hidrofílicas de magnetita .

Foram sintetizadas nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) por co-precipitação. Em seguida, foram testados métodos de recobrimento e estabilização com sílica. Depois, foram testadas diversas maneiras de modificação superficial dessas partículas pelo processo de silanização com trialcóxissilanos com terminações amino (APTS), mercapto (MPTS), etilenodiamino, metacrilato e ácido 1-pirenobutírico (1-PBA).

Preparam-se nanomateriais a partir de nanopartículas superparamagnéticas anfífilas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -1-PBA, de em média 30 nm, com grafite e com nanotubos de carbono de parede simples e múltipla.

6.1 Síntese de nanopartículas

6.1.1 Síntese de nanopartículas de magnetita

6.1.1.1 Síntese de nanopartículas de magnetita com superfície hidrofílica

A co-precipitação é o método mais simples e um dos primeiros a ser utilizado na preparação de nanopartículas. Baseia-se na adição de hidróxidos, por exemplo, de sódio ou de potássio, numa mistura de sais de ferro(II) e ferro(III) (p. ex., FeCl_3 e FeCl_2), em proporção estequiométrica adequada, na presença de diversos agentes estabilizantes ou de controle de morfologia (Lu, Salabas et al. 2007). Sua grande vantagem é o fato de permitir fácil “scale-up” para produção em larga escala.

6.1.1.2 Síntese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico

Dentre as novas metodologias, o método da termo-decomposição, com inspiração na produção de semicondutores e óxidos de alta qualidade via decomposição térmica de complexos precursores em meio não-aquoso, é uma das mais interessantes. A termo-decomposição destaca-se por permitir o controle fino da

forma e das dimensões dos produtos. Tal metodologia consiste na síntese de nanocristais magnéticos monodispersos (com desvio padrão de tamanho inferior a 5%) pela decomposição térmica de complexos metal-orgânicos, em solventes com altas temperaturas de ebulição, na presença de surfactantes como estabilizantes (Redl, Black et al. 2004; Sun, Zeng et al. 2004; Lu, Salabas et al. 2007). A faixa de tamanho das partículas obtidas está compreendida entre 5 e 22 nm, dependendo da temperatura de decomposição e do tempo de envelhecimento. As nanopartículas resultantes podem ser dispersas em diversos solventes orgânicos comuns como é o caso do ciclohexano, do hexano e do tolueno.

6.1.1.2.1 Método de Park et al para nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico

O método de Park et al consiste em duas etapas principais:

A primeira é referente a preparação de um complexo metal-orgânico de oleato de ferro (III) a partir da reação de 36,5 g (120 mmol) de oleato de sódio (TCI, 95%) e 10,8 g (40 mmol) de cloreto de ferro (III) (Aldrich, 98%) em uma mistura trifásica de solventes formada por 80 mL de etanol, 60 mL de água destilada e 140 mL de n-hexano. A mistura é aquecida em um balão de fundo redondo sobre uma manta de aquecimento, até a temperatura de 70° Celsius, na qual é mantida durante 4 h. Ao término do processo, as fases são separadas em um funil de separação de vidro de borosilicato. A fase superior contendo o oleato de ferro (III) recém sintetizado é lavada três vezes com 30 mL de água destilada em funil de separação e, em seguida, o solvente residual é eliminado do produto da reação e recuperado em sistema de evaporador rotatório sob vácuo em temperatura ambiente.

A segunda etapa se refere a preparação dos nanocristais de magnetita e consiste na termo-decomposição do complexo metal-orgânico preparado na etapa anterior do processo. A reação utiliza 36 g (110 mmol) de oleato de ferro (III) e 5,7 g (18 mmol) de ácido oleico (Aldrich, 90 %) que são dissolvidos em 200 g de 1-octadeceno (Aldrich, 90%) em temperatura ambiente. A mistura reacional é então aquecida até 320° C a uma taxa de aquecimento de 3,3° C/min, sendo mantida na temperatura estabelecida por um período de 30 min. Ao término do processo e após

o sistema retornar a temperatura ambiente, 500 mL de etanol são adicionados a mistura para promover a separação dos nanocristais que é feita via centrifugação.

O sistema montado para síntese de nanomateriais por termo-decomposição está descrito a seguir:

Na montagem foram utilizados: Balão de fundo redondo de duas vias conectado pela via central a um condensador em formato de bola de duas vias sendo esse conectado pela via central a um condensador de bolas refrigerado por fluxo de água, afixados em suporte universal com o auxílio de garras e mufas. À via lateral do balão de fundo redondo é conectado um termômetro ($T_{\text{max}} = 350^{\circ}\text{C}$). Na base do sistema encontram-se um macaco e uma manta elétrica com controle de potência. Utiliza-se filme de papel alumínio para isolar termicamente o sistema do meio externo.

Nas fotografias abaixo, Figura 4, são apresentados exemplos típicos de arranjos montados no laboratório utilizados para a síntese do nanomaterial por termo-decomposição:

Figura 5: Sistema utilizado nas sínteses de magnetita por decomposição térmica.

6.1.1.2.2 Método alternativo para produção de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico

A descrição a seguir foi motivo de patente sendo que as informações mostradas estão protegidas pela legislação vigente.

A referida invenção apresenta uma forma inovadora de utilização das propriedades de superfície de nanopartículas superparamagnéticas monodispersas.

O presente método diz respeito a o processo de preparação de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro que compreende uma preparação inicial de complexos metal-orgânicos, por meio da reação de um oleato de sódio comercial (em torno de 80% de pureza) com sais inorgânicos de ferro (III) em meio aquoso, seguida pela solubilização desses complexos metal-orgânicos em uma fração pesada de biodiesel (Ponto Inicial de Ebulição em torno dos 150 °C), solução esta que é submetida a um tratamento térmico para promover a decomposição térmica desses citados complexos metal-orgânicos visando gerar as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro monodispersas em biodiesel.

O processo de preparação de nanopartículas magnéticas, objeto da referida invenção, será agora devidamente explicado a partir da descrição detalhada que se segue. Para que possa ser mais bem compreendido o processo de preparação em larga escala de nanopartículas magnéticas.

O processo da presente invenção compreende as seguintes etapas:

- a) preparar complexos metal-orgânicos, reagindo um sal de ácido graxo com sais inorgânicos de ferro (III) em meio aquoso;
- b) preparar uma solução misturando esses complexos metal-orgânicos em uma fração pesada de biodiesel tratado e destilado;
- c) tratar termicamente a solução preparada de modo a promover a decomposição térmica dos complexos metal-orgânicos que vai produzir as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro e
- d) retirar o ferrofluido produzido diretamente do meio reacional, lava-lo com solventes, sendo as partículas separadas magneticamente do meio reacional ao término do processo.

A preparação dos complexos metal-orgânicos consiste em reagir um oleato de sódio técnico (75 a 85 %, em massa, de pureza) com um cloreto férrico comercial (95 a 98%, em peso, de pureza) em uma solução de n-hexano, etanol comerciais e água destilada, composta numa razão de 7 partes de n-hexano para 4 partes de etanol e 3 partes de água, medidas em volume. A razão molar entre o oleato de sódio e o íon férrico deve ficar em torno dos 3 a 3,5: 1 a 1,5 e a reação deve ser conduzida à temperaturas variando na faixa dos 60 aos 75 °C, durante um período de 4 a 5 horas.

Completado o tempo estipulado de reação, a fase aquosa inferior é drenada do meio reacional e a fase orgânica superior, contendo os complexos metal-orgânicos é submetida a sucessivas lavagens com água para extração dos subprodutos inorgânicos ainda remanescentes. Os solventes residuais são removidos por evaporação deixando os complexos metal-orgânicos prontos para a próxima fase do processo.

O biodiesel previamente é tratado com solução de hidróxido de sódio como se segue:

Um litro de biodiesel de mamona ou soja é tratado com um litro de solução 4-40 g/L de hidróxido de sódio. A emulsão resultante é quebrada utilizando-se um litro de etanol comercial e de 5 a 30 gramas de cloreto de sódio. A fase oleosa é separada do sistema por densidade e destilação simples, sendo recolhidas as frações com intervalo de 30 graus Celsius. A fração utilizada preferencialmente na síntese do NBM é aquela compreendida em 240-280 graus Celsius. A fração aquosa resultante do tratamento do biodiesel é tratada com ácido clorídrico comercial até pH neutro, lava-se o produto com água, e separa-se a parte oleosa, que é então destilada de forma fracionada, sendo os produtos coletados denominados, ácidos livres do biodiesel, a partir daqui referidos como “ALB”.

A seguir os complexos metal-orgânicos são diluídos em uma fração pesada de biodiesel tratado e destilado, escolhida de um grupo de frações disponíveis comercialmente, em faixas de Ponto Inicial de Ebulição (ASTM D86) que variam de 50 a 250 °C, sejam elas de biodiesel de soja ou de mamona. A composição desta mistura pode variar de 5 a 50 %, em massa, de complexos metal-orgânicos em biodiesel, mas o percentual normalmente utilizado ficou entre 14 e 18%, em massa.

A solução assim preparada é então aquecida a uma taxa de aquecimento de 3 a 50 °C por minuto até atingir a temperatura de ebulição, que deve se dar por volta dos 180 a 330 °C e aí permanecer envelhecendo, sob refluxo, por um período que pode variar de meia hora a duas horas.

Findo o processo, o produto gerado, um ferrofluido magnético constituído de nanopartículas superparamagnéticas, monodispersas, com tamanhos de partículas que variam entre 2 a 30 nanômetros. O material produzido nesse estágio do processo pode ser lavado três vezes com etanol comercial, uma vez com acetona, e então seco em evaporador rotativo ou sob fluxo de ar quente, obtendo-se as nanopartículas na forma de um pó preto. O biodiesel roto-evaporado é coletado para posterior utilização. O pó superparamagnético pode ser re-disperso em biodiesel com o auxílio de ultrassom, para a preparação de ferrofluidos mais concentrados que o produto recém sintetizado, ou serem dispersas em solventes orgânicos com tolueno, ciclohexano, óleo de parafina, ou também serem utilizadas como matéria-prima na produção de nanomateriais superparamagnéticos.

O processo foi testado e reproduzido algumas dezenas vezes, gerando fluidos magnéticos lipofílicos de excelente qualidade e custo de produção significativamente menor do que os atualmente ensinados no estado da técnica, porque utiliza matérias-primas de custo menor – um oleato de sódio técnico e uma fração pesada de biodiesel comercial - e que precisa de menos etapas de processamento até chegar ao produto acabado.

Os exemplos a seguir visam apresentar outras modalidades de execução do processo da referida invenção, onde se demonstra que a variação de determinadas condições do processo podem levar a produtos de diferentes características e propriedades. No entanto, os procedimentos e resultados aqui mostrados são meramente ilustrativos de maneiras possíveis de se implementar as inovações propostas na presente invenção e, não limitam o seu conteúdo global.

Exemplo 1

43,6 g de oleato de sódio comercial (Sigma-Aldrich ≥82%) foram reagidas com 10,8 g de cloreto férrico hexa-hidratado (Sigma-Aldrich 98%) em um sistema contendo 80 mL de etanol anidro (Synth PA), 60 mL de água deionizada e 140 mL

de *n*-hexano (Synth PA). O produto dessa reação (oleato férrico) foi lavado três vezes com 30 mL de água deionizada e então seco sob vácuo em evaporador rotatório.

36 g de oleato férrico e 5,7 g de ácido oléico (Sigma-Aldrich 90%) são adicionados a 200 g de biodiesel de mamona tratado tipicamente fração destilada entre 250-280 graus Celsius. A mistura é aquecida a uma taxa de 3,3 °C por minuto até atingir a temperatura de 250 °C, na qual permanece durante 30 minutos. Após retornar a temperatura ambiente o produto final pode ser recolhido e purificado pelo seguinte processo: lavando-se três vezes com etanol comercial, uma vez com acetona, e então secando-se em evaporador rotativo, obtendo-se as nanopartículas na forma de um pó preto. Este pó pode ser re-disperso em biodiesel na concentração de 15%(m/m)

Exemplo 2

174 g de oleato de sódio (Sigma-Aldrich ≥82%) são reagidas com 43,2 g de cloreto férrico hexa-hidratado (Sigma-Aldrich 98%) em um sistema contendo 320 mL de etanol anidro (Synth PA), 240 mL de água deionizada e 560 mL de *n*-hexano (Synth PA). O produto dessa reação (oleato férrico) é lavado três vezes com 240 mL de água deionizada e então seco sob vácuo em sistema rotatório.

144 g de oleato férrico e 23 g de ácido oléico (Sigma-Aldrich 90%) são adicionados a 1L de biodiesel de soja tratado e destilado (fração acima de 150 °C). A mistura é aquecida em um balão de fundo redondo em manta de aquecimento a uma taxa de 3,3 °C por minuto até atingir a temperatura de 250 °C, na qual permaneceu durante 1 hora. Após retornar a temperatura ambiente o produto final pode ser recolhido e purificado pelo seguinte processo: lavando-se o produto três vezes com etanol comercial, uma vez com acetona, e então secando-se em evaporador rotativo, obtendo-se as nanopartículas na forma de um pó preto. Este pó pode ser re-disperso em biodiesel na concentração de 10%(m/m).

No Exemplo 3, a seguir, é apresentado um dos possíveis procedimentos para a preparação de 1 kg de nanopartículas superparamagnéticas, que será testado em escala piloto e posteriormente em maior escala, utilizando as instalações industriais

da Carbono Química, situada em Piracicaba, SP, onde testes preliminares já foram feitos em menor escala.

Exemplo 3

4,36 kg de oleato de sódio (Sigma-Aldrich $\geq 82\%$) são reagidas com 1,08 kg de cloreto férrico hexa-hidratado (Sigma-Aldrich 98%) em um sistema contendo 8,0 L de etanol anidro (Synth PA), 6,0 L de água deionizada e 14,0 L de *n*-hexano (Synth PA). O produto dessa reação (oleato férrico) é lavado três vezes com 3,0 L de água desionizada e então seco sob vácuo em sistema rotatório.

3,6 kg de oleato férrico e 570 g de ácido oléico (Sigma-Aldrich 90%) são adicionados a 200 L de biodiesel de mamona (fração acima de 150 °C). A mistura é aquecida a uma taxa de 20 °C por minuto até atingir a temperatura de 280 °C, na qual permaneceu durante 30 min. Após retornar a temperatura ambiente o produto final pode ser recolhido e purificado pelo seguinte processo: lavando-se com 100 L de etanol comercial, e então elimina-se o etanol em evaporador rotativo até que o fluido atinja a concentração de 5% (m/m), recuperando-se o solvente.

6.2 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PARA ACELERAR A QUEBRA DE EMULSÕES

O processo de utilização dos nano-ferrofluidos gerados segundo o método de produção é relativos a um pedido de invenção (em preparação) que compreende as seguintes etapas;

- a) adicionar a um misturador mecânico convencional uma carga do ferrofluido magnético preparado conforme ensinado na presente invenção e promover uma dispersão adequada do mesmo na emulsão de óleo em água que se deseja quebrar;
- b) carregar a dispersão preparada num separador magnético do tipo calha e aplicar à mesma um campo magnético gerados por ímãs de neodímio com força coercitiva de 10,5 kOe e deixá-la em repouso no separador por tempo suficiente para que ocorra a quebra da emulsão, quebra esta que

deve ser constatada pela visualização da separação das fases oleosa e aquosa;

- c) separar a fase oleosa;
- d) drenar a fase aquosa do separador;
- e) cessada a drenagem das fases, a válvula de fundo do separador magnético é fechada e a ação do campo magnético do separador, é interrompida para liberar o nano-ferrofluido que vai se depositar no interior do vaso do separador magnético;
- f) promover a redispersão da nanopartículas magnéticas em uma nova carga de emulsão para repetição do ciclo de desemulsificação descrito nos itens a-e.

6.3 PREPARAÇÃO DE NANOMATERIAIS A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA FUNCIONALIZADAS

6.3.1 Preparação de nanomateriais magnéticos a partir de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico

6.3.1.1 Preparação de grafite magnética (GMag)

O nanomaterial magnético composto de grafite e nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, *GMag*, é preparado de diversas formas a partir de tipos distintos de grafite como o comercial, Aldrich, pirolítico e pirolítico altamente ordenado, Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG), e nanopartículas superparamagnéticas lipofílicas em diversas percentagens.

Os nanomateriais magnéticos com grafite são preparados utilizando-se sistemas de ultrassom, tipicamente uma ponta ultrassônica de 700 W de potência exceto no caso do nanomaterial com grafite pirolítico altamente orientado, HOPG, onde uma gota de ferrofluido foi colocada diretamente sobre a superfície de uma folha de grafite, que em seguida foi lavada com etanol comercial e separada magneticamente do sistema.

De maneira geral, suspendem-se de 1 a 30 % em massa de grafite em pó (comercial, Aldrich ou pirolítico) em um solvente orgânico, tipicamente ciclohexano

ou tolueno. Em outro frasco, utilizando-se o mesmo solvente, dispersam-se de 1 a 50 % em massa de nanopartículas superparamagnéticas na forma de pó. Os sistemas são submetidos ao tratamento com ultrassom com uma ponta ultrassônica, tipicamente de 700 W de potência, por um período de até 60 minutos. As duas partes são transferidas para o mesmo reator sendo submetidas ao tratamento com ultrassom por até 60 min. Utilizam-se programações de tempo e sistema pulsado. Separa-se o nanomaterial magnético resultante utilizando-se um ímã e recupera-se o solvente. O sólido é seco sob fluxo de ar quente ou num evaporador rotatório até que um pó cinza com propriedades magnéticas seja obtido.

O nanomaterial pode ser separado em frações em peneiras de diferentes tamanho de grão.

Foram testadas as propriedades magnéticas do nanomaterial por Squid.

Os materiais foram analisados por MEV, EDX, DRX, TGA, IV.

As amostras de MEV foram preparadas depositando-se uma pequena quantidade do nanomaterial sobre uma fita de carbono colada sobre um porta amostra metálico. Espalha-se o pó sobre a fita de carbono, prensa-se suavemente, e então o remove-se o excesso de material com um soprador de ar. As amostras são secas em câmaras de fluxo de ar e mantidas sob vácuo nas horas que antecedem as análises.

As amostras para EDX foram preparadas colocando-se o material seco diretamente sobre um porta amostra de plástico, sendo análises comparadas com padrões apropriados.

Abaixo, exemplos típicos para a preparação de GMag

Exemplo1, GMag10 :

1 g de nanopartículas de magnetita lipofílicas sólida foi disperso em 100 mL de tolueno, em outro sistema 9 g de grafite comercial foram dispersas em 100 mL de tolueno, ambas com auxílio de sonda de ultrassom de 700 W com potência de 20% e pulsos de 3 segundos com intervalo de 3 segundos entre eles. As duas partes foram misturadas e submetidas a sonda de ultrassom durante 1h com potência de 20%, pulsos de 3 s com intervalos de 3 s entre eles. Ao término do processo, o nanomaterial foi separado magneticamente do sistema e o solvente foi recuperado e

reutilizado. Após secagem em secador rotatório sob vácuo o produto é obtido na forma de pó. O material foi peneirado em peneira de 100, 200 ou 400 mesh (respectivamente 149, 74, 37 μm), quando necessário.

Exemplo 2, Gmag20:

1 g de nanopartículas de magnetita lipofílicas sólida foi disperso em 100 mL de tolueno, em outro sistema 4 g de grafite comercial foram dispersos em 100 mL de tolueno, ambas com auxílio de sonda de ultrassom de 700 W com potência de 20% e pulsos de 5 segundos com intervalo de 2 segundos entre eles. As duas partes foram misturadas e submetidas a sonda de ultrassom durante 1h com potência de 18%, pulsos de 3 s com intervalos de 3 s entre eles. Ao término do processo, o nanomaterial foi separado magneticamente do sistema e o solvente foi recuperado e reutilizado. Após secagem em secador rotatório sob vácuo o produto é obtido na forma de pó. O material foi peneirado em peneira de 100, 200 ou 400 mesh (respectivamente 149, 74, 37 μm), quando necessário.

Exemplo 3, GMag50:

1 g de nanopartículas de magnetita lipofílicas sólida foi disperso em 100 mL de tolueno, em outro sistema 1 g de grafite comercial foi disperso em 100 mL de tolueno, ambas com auxílio de sonda de ultrassom de 700 W com potência de 20% e pulsos de 5 segundos com intervalo de 2 segundos entre eles. As duas partes foram misturadas e submetidas a sonda de ultrassom durante 1h com potência de 25%, pulsos de 3 s com intervalos de 3 s entre eles. Ao término do processo, o nanomaterial foi separado magneticamente do sistema e o solvente foi recuperado e reutilizado. Após secagem em secador rotatório sob vácuo o produto é obtido na forma de pó. O material foi peneirado em peneira de 100, 200 ou 400 mesh (respectivamente 149, 74, 37 μm), quando necessário.

6.3.1.2 Preparação de carvão ativado magnético (CMag)

O seguinte procedimento é referente uma invenção, sendo motivo de uma patente (em preparação) que diz respeito ao processo de preparação de adsorventes magnéticos à base de carvão ativado que consiste na incorporação à estrutura de um carvão ativado de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro produzidas a partir de um processo que compreende uma preparação inicial de complexos metal-orgânicos, por meio da reação de um oleato de sódio comercial (em torno de 80% de pureza) com sais inorgânicos de ferro (III) em meio aquoso, seguida por uma solubilização desses complexos metal-orgânicos em uma fração pesada de biodiesel (Ponto Inicial de Ebulição em torno dos 150 °C). A solução assim preparada é submetida ao tratamento térmico que vai promover a decomposição térmica desses citados complexos metal-orgânicos para gerar as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro monodispersas em biodiesel.

Para proceder à inserção dessas ditas nanopartículas superparamagnéticas na estrutura de um carvão ativado, as mesmas são devidamente separadas da suspensão em biodiesel com um ímã, e, depois de devidamente secas, são colocadas em suspensão num solvente orgânico, em seguida adicionadas a uma dispersão com uma quantidade estipulada de carvão ativado em pó, a suspensão resultante é submetida a uma ponta ultrassônica por um período de tempo suficiente para que se possa constatar a incorporação e separar o nanomaterial produzido para futura utilização.

Para proceder à inserção das nanopartículas superparamagnéticas na estrutura de um carvão ativado, certa quantidade de nanopartículas lipofílicas previamente secas são adicionadas em um recipiente de vidro no qual se adiciona um volume estabelecido de solvente orgânico como ciclohexano ou tolueno. Em outro recipiente semelhante, uma quantidade estipulada de carvão ativado em pó é dispersa no mesmo solvente orgânico. As suspensões são submetidas separadamente a tratamento em ultrassom com uma ponta ultrassônica de 700 W por um período de tempo suficiente para que se possa constatar a dispersão visual dos componentes do sistema e a ausência de sólidos no fundo recipiente. Após atingir essa condição, as duas partes são misturadas e o tratamento ultrassônico é mantido até a incorporação total das nanopartículas pela matriz carbônica. O nanomaterial resultante é separado magneticamente do meio, seco em evaporador rotatório, sendo o pó resultante armazenado para futura utilização.

Foram feitos testes para se avaliar a quantidade mínima de nanopartículas superparamagnéticas necessária para que ao término do processo todo o nanomaterial pudesse ser atraído por um ímã.

Foram testadas as propriedades magnéticas do nanomaterial por SQUID.

Os materiais foram analisados também por MEV, EDX, DRX, TGA, IV.

As amostras de MEV são preparadas depositando-se uma pequena quantidade do nanomaterial sobre uma fita de carbono colada sobre um porta amostra metálico próprio para microscopia eletrônica de varredura. Espalha-se o pó sobre a fita de carbono, prensa-se suavemente, e então o remove-se o excesso de material com um soprador de ar. As amostras são então secas em câmaras de fluxo de ar e mantidas sob vácuo nas horas que antecedem as análises.

As amostras para EDX são preparadas colocando-se o material seco diretamente sobre o porta amostra de plástico sendo essas comparadas com padrões apropriados.

Exemplo típico de preparação, Cmag20:

1 g de nanopartículas de magnetita lipofílicas em pó foi disperso em 100 mL de tolueno; em outro sistema, 4 g de carvão ativado (Sigma-Aldrich) foram dispersos em 100 mL de tolueno, ambas com o auxílio de uma sonda de ultrassom de 700 W, ajustada para potência de 20% e pulsos de 3 segundos com intervalo de 3 segundos entre eles. As duas partes são misturadas e submetidas à sonda de ultrassom durante 1h com potência de 18% e pulsos de 5 s com intervalos de 2 s entre eles. Ao término do processo, o nanomaterial é separado magneticamente e o solvente é recuperado e armazenado até o reuso. Após secagem em secador rotatório sob vácuo o nanomaterial foi armazenado na forma de pó.

Os nanomateriais foram preparados com a concentração em massa da nanopartículas superparamagnéticas variado entre 5 a 20 %.

6.4 Preparação de fluido magnético grafitico: Janelas ópticas

Os nanomateriais GMag foram dispersos em óleo de parafina e outros líquidos com o auxílio de sonda de ultrassom, e a dispersão resultante foi adicionada a uma cubeta de quartzo para se obter uma espécie de janela óptica, na qual a orientação das placas de grafite é dependente do campo magnético gerado por um ímã permanente disposto nas proximidades do sistema.

Foram testados arranjos com feixes de luz branca e de laser verde.

6.5 Teste para separação de óleo em água utilizando nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico e CMag

Em uma placa de Petri ou cuba adiciona-se água ou solução de cloreto de sódio 35 g.L^{-1} , em seguida adiciona-se uma determinada quantidade de óleo ao sistema. Adiciona-se uma quantidade estabelecida de ferrofluido com nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico concentrado ou uma certa quantidade de CMag. Após certo tempo de interação faz-se a remoção magnética do material.

6.6 Teste para captura e remoção de corantes em água utilizando CMag

6.6.1 Teste para separação de para-rosanilina em água utilizando CMag

Os ensaios de adsorção foram realizados em agitador termostatizado $\pm 25^\circ\text{C}$ durante 20h. Variou-se a quantidade da CMag e a quantidade de solução de corante VG (para-rosanilina $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_{3}\text{O}$ art. 7601 MERCK, PM: $305,38 \text{ g.mol}^{-1}$) conhecido como violeta genciana (VG). As soluções de corante foram preparadas a partir da diluição de uma solução 10 ppm (0.05 a 5 ppm). As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, monitorando-se a banda de absorção em 548nm.

6.6.2 Teste para separação de nitrobenzeno (NB) em água utilizando CMag

Execução de um ensaio piloto de adsorção de soluções aquosas de nitrobenzeno (NB) Os ensaios de adsorção foram realizados em agitador termostatizado $\pm 25^\circ\text{C}$ durante 20h. Variou-se a quantidade da CMag e a quantidade de solução de corante NB. As soluções de corante foram preparadas em 0,05 a 100

ppm. As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, monitorando-se a banda de absorção em 268 nm.

7 COLETA E ANÁLISE DE DADOS

7.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300. Foram feitas pastilhas de 300 mg, utilizando menos de 0,5 % em massa de nanopartículas de magnetita em matriz de KBr, homogeneizadas com auxílio de almofariz e pistilo, então prensadas, em geral aplicam-se pressão de 8 toneladas por cm^{-2} , durante 20 min sob purga de vácuo no pastilhador e então foram analisadas sob atmosfera de gás nitrogênio, sendo acumulados 30 espectros com resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

7.2 Espectroscopia na região do UV-Vis

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453 com detector de arranjo de diodos utilizando cubetas de quartzo.

7.3 Difração de raios-x

As análises foram executadas em um difratômetro Rigaku Miniflex em varredura contínua de $2\theta/\theta$ com energia de 30kV/15mA entre $1,5$ e 70 graus 2θ e intervalos de $0,02$ graus 2θ , utilizando radiação gerada pelo cobre, $1,5408 \text{ \AA}$.

7.4 Medidas de magnetismo

As medidas do magnetismo de algumas amostras de nanopartículas de magnetita foram executadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por interferência quântica utilizando um equipamento Cryogenic S600, conhecido pela sigla em inglês superconducting Quantum Interference Device (SQUID). Foram obtidas curvas do tipo Zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC), onde a amostra é resfriada da temperatura ambiente até temperaturas próximas ao zero absoluto, cerca de 1 K , na ausência e sob a ação de um campo magnético externo, respectivamente, ZFC e FC.

7.5 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento Jeol modelo JSM 7401F com canhão de elétrons por emissão campo utilizando voltagens entre 1 e 15 kV, distância de trabalho de 5 a 10 mm, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

|
|
|

8 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Primeiramente, foi estudada a síntese de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) produzidas pelo método de co-precipitação. Em seguida, estudaram-se as metodologias de recobrimento e estabilização dessas nanopartículas com sílica. Depois, foram testadas diversas maneiras de modificação superficial dessas partículas pelo processo de silanização, visando à obtenção de materiais com diferentes grupos funcionais, sendo esses amino, mercapto, etilenodiamino e metacrilato. Foram também estudadas as sínteses de nanopartículas magnéticas por termo-decomposição. Inicialmente, foi executada metodologia descrita na literatura, que utiliza oleato de sódio, ácido oléico e 1-octadeceno como reagentes. Posteriormente, gradualmente esses reagentes foram substituídos por outros menos onerosos, utilizando matérias primas provenientes do óleo diesel e do biodiesel tratados, de modo a reduzir os custos de produção e viabilizar o processo em escala maior.

8.1 Nanopartículas de magnetita com superfície hidrofílica

8.1.1 Sínteses de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) pelo método de co-precipitação

Este método baseado no método de Stöber, utiliza cloretos de ferro (II) e (III), com a razão molar 2:1 em meio básico de hidróxido de sódio, sob agitação mecânica em temperatura ambiente. A reação é bem sensível ao oxigênio necessitando obrigatoriamente de utilização de sistemas fechados sob atmosfera inerte, caso contrário o produto magnético de interesse não é obtido.

Foram obtidos melhores resultados quando utilizando-se pressão de gás nitrogênio se adiciona a solução de base a solução de sais de ferro. Após a mudança para pH básico com a adição da solução de hidróxido de sódio ao sistema, esse passa de amarelo alaranjado para preto rapidamente, como se observa na Figura 5, a seguir.

Figura 6: Síntese de nanopartículas de magnetita por co-precipitação; capturas em intervalos de 5 s após o início da adição da base; inicialmente os sais de ferro, laranja, por fim magnetita, preta.

O material sintetizado deve passar por outra etapa de processo para se evitar a oxidação das partículas e principalmente a agregação ou pode ser armazenado estabilizado em pH 11 conforme apresentadas na Figura 7. Foram obtidas nanopartículas de magnetita estabilizadas eletrostaticamente com diâmetro médio estimado em 5 nm por DLS (Figura 7).

Figura 7: Aspecto macroscópico dos Nanocristais de magnetita com cerca de 5 nm estabilizados eletrostaticamente na forma de policristais

Figura 8: Distribuição de diâmetros de nanopartículas de magnetita com cerca de 5 nm, sintetizadas por co-precipitação dispersas em água.

Pela análise da curva de histerese obtida por SQUID é possível se verificar que as nanopartículas de magnética puras, estabilizadas por cargas negativas em pH 11 apresentam comportamento superparamagnético, evidenciado pela histerese nula observada em diferentes temperaturas (8, 50 e 280 K). Tal fato comportamento era desejado e esperado para nanopartículas com diâmetro inferior a 100 nm, que apresentem monodomínios magnéticos. Verificam-se que os valores de magnetização na saturação estão de acordo com aqueles apresentados na literatura, sendo da ordem de 50 a 60 emu.g^{-1} , onde valores mais elevados são observados em temperaturas mais baixas, pois efeito da energia térmica é menos pronunciado e menos energia é necessária para manter os spins alinhados, desta a condição de saturação é atingida mais rapidamente onde a colaboração componente térmica é menor. O alinhamento máximo entre os spins dos monodomínios magnéticos das nanopartículas e o campo magnético externo corresponde a condição de saturação magnética. O comportamento superparamagnéticos é mantido em temperatura ambiente uma vez que a temperatura de bloqueio inferior a 150 K, como apresentado na Figura 9.

Figura 9: Ciclo de histerese de nanopartículas Fe_3O_4 obtido por SQUID, comportamento típico de um material superparamagnéticos.

Pela Figura 10, observa-se que a temperatura de bloqueio (T_b) encontra-se em torno de 150 K em campos com intensidade de 50 Oe, enquanto que em campos de 474 Oe a T_b ocorre em temperaturas inferiores a 125 K. Verificam-se, ainda, que quanto maior a intensidade do campo aplicado, maior é a magnetização observada nas nanopartículas em uma mesma temperatura.

Após a amostra ser resfriada a próximo de zero absoluto na ausência de campo (ZFC) a magnetização resultante encontra-se em torno de 8 emu.g^{-1} . Observa-se nas curvas de FC que quando se resfria o sistema sob a ação de um campo, as nanopartículas têm a magnetização resultante gradualmente aumentada, ligeiramente no caso de um campo aplica de 50 Oe e de forma mais pronunciada em 474 Oe, devido a diminuição energia térmica do sistema, kT , em relação ao produto KV , sendo que no limite inferior de temperatura a magnetização atinge valores de magnetização próximos a 20 emu.g^{-1} , no caso do campo mais intenso e valores inferior a 1 emu.g^{-1} , no caso do campo de menor intensidade.

Figura 10: Comportamento magnético de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita pura com relação temperatura e a intensidade do campo aplicado. Curva de ZFC FC.

8.1.2 Preparação de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita recobertas com sílica

Este método utiliza hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) como agente estabilizante e tetraetoxissilano (TEOS) como fonte de silício, em uma mistura de solvente composta por água e etanol. A reação ocorre em temperatura ambiente em 24 h. Ao término do processo é obtido um fluido magnético disperso em água, que é prontamente atraído por um ímã. Ao se adicionar etanol ao sistema, ocorre a separação de fase e as nanopartículas são atraídas para o ímã, mas não arrastam consigo o solvente, como apresentado na sequência abaixo, na Figura 11. Esse método mostrou-se eficiente na proteção da magnetita contra a oxidação por um período de dois anos e continua a ser analisado periodicamente quanto ao magnetismo e a coloração do material. Atualmente variações desse método estão sendo testadas.

Figura 11: Demonstração da separação magnética das nanopartículas de magnetita recobertas com sílica em mistura de etanol e água.

A Figura 11, Mostra que as nanopartículas produzidas mantêm o comportamento superparamagnéticos após a modificação com sílica, essa, de fato, isola os núcleos magnéticos, além de conferir a nanopartícula proteção quanto ao oxidação ao ar, prevenir a agregação, mantendo as suspensões estáveis solventes polares, e possibilitando que a superfície seja facilmente modificado com silanos que se ligam a sílica. Na Figura 12 é apresentada uma representação esquemática de uma nanopartículas de magnetita recoberta com sílica.

Figura 12: Representação ilustrativa de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica em meio ácido; núcleo de magnetita e capa de sílica.

8.1.3 Preparação de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita recobertas com sílica funcionalizadas com aquilsilanos.

As superfícies das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, previamente recobertas com sílica, foram modificadas quimicamente com diferentes tipos de silanos disponíveis comercialmente em diversos solventes comerciais.

O desenvolvimento de métodos visando à modificação superficial pós-síntese de nanopartículas magnéticas tem por objetivo a funcionalização química da superfície, bem como o controle da dispersividade das partículas em diferentes solventes. As primeiras funcionalizações superficiais originaram-se com o trabalho de Templeton, Wuelfing e Murray (2000), modificando a superfície de nanopartículas de ouro (AuNPs). Posteriormente, esse procedimento foi também aplicado à nanopartículas magnéticas. A primeira modificação por troca em MagNPs de FePt, substituiu grupos hidrofóbicos por pontes de enxofre pela utilização de ácido nitriloacético sob agitação, rendendo partículas hidrossolúveis (Xu et al. 2004a). Partículas solúveis em água foram obtidas posteriormente utilizando-se polietilenoglicol (PEG) sobre FePt (Hong et al 2005), e com dopamina sobre Fe_2O_3 (Xu et al. 2004b; Hon et al. 2005; Bagaria et al. 2006). Silanos também podem ser utilizados para promover modificações de superfície, por meio desses podem ser

obtidas superfícies contendo grupos amino, aldeído, tiol, ciano e isocianato (Shultz et al. 2007).

A reação química envolvida consiste em processos de hidrólise seguido de condensação das moléculas de silano com os grupos silanóis presentes na superfície das nanopartículas de magnetita recobertas com sílica, resultando em nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas, com ligações químicas do tipo covalente mantendo a molécula fortemente ligada a superfície das nanopartículas. O percentual de água presente no sistema é crítico nessa etapa de processo bem como o tipo de solvente utilizado e tempo de síntese.

Abaixo, podem-se se observar os espectros de infravermelho de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita funcionalizadas com APTS em diferentes solventes (Figura 14). Observando-se o espectro podem ser identificadas as vibrações referentes ao núcleo de óxido de ferro, presente em todas as amostras, na região de 580 cm^{-1} . Verificam-se os sinais referentes aos grupos N-H nas regiões de $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (estiramentos) e em $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ (deformações). Identificam-se também estiramentos O-H da água na região de 3500 cm^{-1} . Além disso, no caso da amostra C, modificada superficialmente com etilenodiamino, verifica-se a presença das aminas secundárias por volta de 1500 cm^{-1} , Figura 13. Em todas as amostras observa-se a presença do recobrimento de sílica, que pode ser identificado pela banda de $1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ bem como da água na região de 3500 cm^{-1} . Na Figura 13B, não se observa a banda em 2550 cm^{-1} referentes os grupos tióis entretanto a modificação de ser confirmada, pelas bandas referentes aos estiramentos (C-H) de carbonos sp^3 presentes na estrutura do silano incorporado, observados na região de 3000 cm^{-1} . Esses mesmos sinais confirmam a presença ligação do TSPM à superfície das nanopartículas de magnetita. Entretanto nos casos B e D, o processo de ligação foi menos efetivo que nos casos A e C, nas referidas condições que utilizam THF como solvente.

Figure 13: Espectros no infravermelho de modificações de magnetita recoberta com sílica com A) aminopropiltrietoxissilano (APTS), B) mercaptopropiltrietoxissilano (MPTS), C: N-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrietoxissilano (AAPTMS) e D) -(metoxissilil)propilmetacrilato (TSPM).

Figura 14: Espectros no infravermelho de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita funcionalizadas com APTS em diferentes solventes.

Figura 15: Espectros no infravermelho de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita funcionalizadas com APTS em THF.

Verifica-se que a melhor condição de modificação é obtida em um período de 5 h, utilizando-se 50 mg de nanopartículas de magnetita com superfície hidrofílica, previamente lavadas e separadas magneticamente em diferentes solventes como descrito a seguir: lavam-se as nanopartículas em banho de ultrassom 4 vezes com

etanol absoluto, uma vez com acetona e uma vez com THF, utilizando-se cerca de 5 mL de solvente por etapa a fim de se obter melhor dispersão dessas partículas; por fim dispersam-se as nanopartículas em 5 mL de THF, adiciona-se o silano na razão molar 0,2 APTS/ Fe_3O_4 e 50 μL de água com a função de catalisador da reação.

Figura 16: Representação ilustrativa de nanopartículas de magnetita recobertas com sílica funcionalizada com APTS.

Os grupos R representados na Figura 16 são equivalentes a grupos etila caso o precursor utilizado seja APTS. Ao longo do processo funcionalização, os grupos R, inicialmente em número de três, sofrem hidrólise sucessiva, permitindo, desta forma que condensessem à superfície das nanopartículas sendo o etanol o produto secundário do processo. Ao término do processo a molécula funcionalizante mantém-se ancorada a superfície de sílica das nanopartículas superparamagnéticas estabilizada por três ligação covalente do tipo Si-O-Si

8.2 Sínteses de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) com recobrimento lipofílico

As nanopartículas superparamagnéticas de magnetita com caráter lipofílico preparadas por termodecomposição, primeiramente foram preparadas de acordo com a metodologia descrita na literatura, baseada no trabalho de Park et al. (2004) que utiliza cloreto de ferro (III), oleato de sódio, ácido oléico e 1-octadeceno como

reagentes. Para maiores detalhes consulte a seção referentes aos métodos. Foram obtidas nanopartículas de diversos tamanhos.

Primeiramente sintetizou-se o oleato de ferro, partindo-se de oleato de sódio e de cloreto férrico, em uma mistura adequada de solventes, em temperatura de 70 °C durante 4 h. Em seguida, aqueceu-se o oleato férrico recém preparado a 310 °C durante 30-45 min em refluxo na fração pesada do óleo diesel comum (p.e.>310 °C, ou de biodiesel sem tratamento prévio. O produto final da reação, de cor preta, foi separado por centrifugação (10 min e 4000 rpm). Obteve-se um fluido magnético lipossolúvel, com partículas com tamanhos entre 4 e 10 nm, Figura 17, que apresentam estabilidade ao ar e são prontamente atraídas por um ímã. Podendo ser dispersas em diversos solventes orgânicos como hexano, ciclohexano, tolueno e mesmo em óleos vegetais, diesel e biodiesel. Ao término do processo as nanopartículas foram avaliadas quanto ao tamanho com um equipamento de espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Figura 17: Diagrama de distribuição de diâmetros de nanopartículas de magnetita em ciclohexano com $M_z=2,5$ nm. Sintetizadas em 1-octadeceno. p.98.

Pela análise de DLS da Figura 18, utilizando tolueno como solvente, verificou-se que as nanopartículas preparadas por esse método possuem entre em média 4 nm de diâmetro, sendo que as menores partículas detectadas têm 3,2 nm, enquanto que nas maiores o diâmetro não ultrapassa 26 nm.

Figura 18: Diagrama de distribuição de diâmetros de nanopartículas de magnetita em ciclohexano com $M_z=4$ nm. Sintetizadas em biodiesel de mamona tratado.

A seguir, micrografias eletrônicas de varredura são apresentadas a fim de mostrar que as nanopartículas de magnetita que possuem recobrimento lipofílico apresentam homogeneidade de forma e distribuição de tamanho estreita.

Na Figura 19 uma monocamada de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico de ácido oleico sintetizadas em biodiesel possuem cerca de 20 nm de diâmetro. A camada de recobrimento de ácido oléico evita que os núcleos das nanopartículas de magnetita se fundam em domínios maiores, o que acarretaria na perda do caráter superparamagnéticos desejado.

Figura 19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas preparadas em biodiesel de mamona tratado.

Abaixo uma imagem de MEV das nanopartículas de óxido de ferro com cerca de 20 nm de diâmetro, sintetizadas por decomposição térmica de oleato de sódio comercial em uma fração de óleo diesel com alto ponto de ebulição, onde os núcleos de ferro aparecem em contraste claro enquanto que o fundo composto por carbono aparece em escuro, Figura 20. Tal efeito é observado e é principalmente devido a maior seção transversal dos núcleos de ferro quando comparadas aos núcleos de carbono do suporte, dessa forma, a interação do feixe eletrônico com amostra gera mais elétrons retroespalhados e secundários que são detectados em maior intensidade quando provenientes das nanopartículas de ferro, gerando o contraste da imagem.

Figura 20: Magnetita lipofílica de cerca de 20 nm de diâmetro sintetizada em 1-octadeceno. Imagem de microscopia eletrônica de varredura

Devido ao alto custo e baixa disponibilidade para a compra de derivados de hidrocarbonetos como 1-octadeceno, 1-eicoseno ou trioctilamina, optou-se pela utilização de reagentes derivados do biodiesel, além da utilização de reagentes com menor grau de pureza, mais baratos e acessíveis, utilizando primeiramente oleato de sódio 95 %, que, posteriormente, foi substituído por um oleato comercial com cerca de 80 % de pureza, gerando complexos a partir da reação com uma fonte de ferro de fácil manipulação e não-tóxica, o cloreto férrico, promovendo, em seguida, a decomposição térmica do complexo em óleo diesel com altas temperaturas iniciais de ebulição, pois, aparentemente, o solvente não participa da reação para a

formação de nanopartículas de magnetita, possuindo apenas a função de dispersar efetivamente os precursores e as nanopartículas produzidas, e que pelo fato de possuir alto peso molecular. No caso da utilização de 1-Octadeceno o sistema entra em refluxo em uma temperatura próxima a 315 °C. testes foram feitos substituindo o solvente da síntese de *Park et al* por um mais acessível sendo caracterizado por apresentar as frações pesadas obtidas pela destilação do óleo diesel comprado em um posto de combustível próximo ao laboratório. Verificou-se que a substituição do solvente pelo derivado de óleo diesel permitiu a preparação de nanopartículas de magnetita de maneira eficiente, Figura 21.

Figura 21: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas magnéticas sintetizadas em óleo diesel.

Na Figura 22, podem ser identificadas as vibrações referentes ao núcleo de óxido de ferro na região de 580 cm^{-1} . Verificam-se os sinais por volta de 1650 cm^{-1} referentes as carbonilas e as hidroxilas, em aproximadamente 3500 cm^{-1} , do ácido oléico. Além disso, as bandas referentes aos carbonos sp^3 e sp^2 do ácido oléico e do óleo diesel estão presentes na região de 3000 cm^{-1} . O sinal em 720 cm^{-1} se refere cadeias carbônicas longas, $(-\text{CH}_2-)_{n>4}\text{C}$

Figura 22: Espectro no infravermelho do Nanodiesel magnético (NDM).

Gradualmente, esses reagentes foram substituídos por outros menos onerosos, utilizando matérias primas provenientes de fontes não-tóxicas, renováveis e acessíveis, reduzindo significativamente os custos de produção, viabilizando a produção em grande escala de nanopartículas superparamagnéticas com altos valores de magnetização e baixa histerese [cerca de 70 emu.g^{-1} ($\text{emu.g}^{-1} = \text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$), $H_c=0$, Figura 9], sendo de fácil recuperação pela interação com campos magnéticos quando em meio adequado, Figura 23.

Figura 23: Histograma de distribuição de tamanhos das nanopartículas magnéticas com cerca de 8 nm de diâmetro, sintetizadas em biodiesel de mamona tratado analisadas em ciclohexano.

Pela análise termogravimétrica das nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico sintetizadas em biodiesel tratado, lavadas 5 vezes com etanol, uma vez com acetona e secas em evaporador rotatório à vácuo e mantidas sob vácuo até o momento da análise. É possível constatar pela Figura 24, que após aquecimento dessas a temperatura de 900 °C em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de gás nitrogênio ocorre uma perda de massa de cerca de 26 %, perda essa referente a camada orgânica de recobrimento principalmente composta por ácido oléico e oleato. A perda de massa observada na região com temperaturas inferiores a 300 °C são provavelmente devidas a evaporação do biodiesel residual.

Figura 24: Curva termogravimétrica de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico em sob fluxo de gás nitrogênio.

As nanopartículas superparamagnéticas lipofílicas de óxido de ferro foram preparadas com sucesso, segundo o procedimento que está sendo patenteado, que consiste na preparação de nanopartículas superparamagnéticas lipofílicas utilizando frações de altas temperaturas de ebulição do biodiesel, e carboxilatos de ferro(III) preparados a partir dos sais de sódio dos ácidos carboxílicos derivados do próprio biodiesel ou de ácidos graxos como oleato de sódio.

Análises no UV-Vis, Figura 25, mostram que os fluidos contendo nanopartículas de magnetita podem ser detectados e monitorados na faixa de 200 a 400 nm.

Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis das diferentes nanopartículas lipofílicas.

A decomposição térmica dos compostos de ferro(III) no biodiesel leva à formação de nanopartículas de óxido de ferro hidrofóbicas e estáveis, que podem ser obtidas na forma de pó após remoção do solvente em seguidas etapas de lavagem do sólido 5 vezes com etanol, uma vez com acetona, sendo o solvente residual removido em evaporador rotatório à vácuo.

Figura 26: Espectros no infravermelho dos precursores e das nanopartículas lipofílicas sintetizadas em biodiesel tratado.

Na Figura 26, podem ser identificadas que no espectro de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico de ácido oleico estão presentes as bandas referentes as vibrações do núcleo de óxido de ferro na região de 580 cm⁻¹. O sinal em 720 cm⁻¹ se refere cadeias carbônicas longas, $(-\text{CH}_2-)_n$ $n > 4$. Verificam-se os sinais por volta de 1650 cm⁻¹ referentes as carbonilas e as hidroxilas, em aproximadamente 3000 a 3500 cm⁻¹, bandas do ácido oléico. Além disso, as bandas referentes aos carbonos sp³ e sp² do ácido oléico e do biodiesel estão presentes na região de 3000 cm⁻¹, nos três espectros.

O ferrofluido pode ser lavado diretamente no reator da síntese e pode ser facilmente separado, sem utilizar etapas de centrifugação, diferentemente dos métodos conhecidos. Esses nanomateriais também podem ser dispersos em diferentes solventes orgânicos como o n-hexano, ciclohexano, tolueno, ésteres derivados de ácidos graxos e hidrocarbonetos alifáticos contendo de 6 a 18 carbonos. Também, podem ser preparados pela redispersão do sólido finamente disperso em diversos fluídos como óleo de parafina, por exemplo. O fluido magnético pode ser lavado com diversos solventes como 1-propanol, 2-propanol, etanol, ciclohexano, acetona ou mistura desses visando-se separar as partículas do meio devido a diferença na suscetibilidade magnética entre partícula e solvente.

O processo de separação dos fluídos magnéticos pode ser facilmente executado utilizando-se um ímã permanente de neodímio, sem gasto de energia, podendo o solvente ser recuperado para reuso, evitando-se o desperdício e reduzindo o impacto negativo ao meio ambiente. O solvente ainda remanescente são eliminados num evaporador rotatório ou passando-se um fluxo de ar quente pelo material superparamagnético, ou sob vácuo levando a obtenção do produto na forma de um pó seco. As nanopartículas são obtidas com diferentes faixas de tamanho, de acordo com o procedimento executado, sendo possível a produção de nanopartículas com até 30 nm de diâmetro. Porém, agregados com até centenas de nanômetros também podem ser preparados variando-se o solvente utilizado na síntese.

Figura 27: Ferrofluido produzido com matéria-prima renovável sendo atraído por um ímã. O solvente translúcido é a água.

A capacidade de dispersão e magnetização de óleos pelo NBD é mostrado nas fotos da Figura 27. A esquerda é mostrado um frasco contendo água e 1 mL de óleo de soja no qual foi adicionado uma gota de NBD, que se dispersou tingindo o óleo de soja de preto, como mostrado na imagem da esquerda. E, finalmente, na foto da direita é mostrado o efeito de um ímã sobre a mistura óleo de soja/NBD. Note que a mistura é fortemente atraída pelo ímã, concentrando-se no lado em que ela foi aproximada, demonstrando a viabilidade de separação magnética do óleo. Esta propriedade pode ser utilizada para remediação ambiental e recuperação no caso de vazamento de óleos, petróleo ou outros materiais apolares em água.

No procedimento desenvolvido em nosso Laboratório, substituiu-se o reagente oleato de sódio utilizado na literatura, com 95% de pureza (R\$ 224,00/grama pela Sigma-Aldrich) por outro com 82% de pureza (R\$ 0,0161/grama pela Sigma-Aldrich), como material de partida, e o 1-octadeceno usado como solvente, pela fração mais pesada do destilado de óleo diesel (p.e.>310 °C) comercial ou preferencialmente em biodiesel tratado.

O oleato de sódio de menor teor é 1391 vezes mais barato que aquele de pureza mais elevada. Quanto à substituição do 1-octadeceno 90% (R\$ 105,00/litro pela Sigma-Aldrich) pelo óleo diesel comercial (~R\$ 2,10), observou-se que esse último é cerca de 50 vezes mais barato que o primeiro. Além da redução de custo com esse reagente, a 1,88% do valor inicial, deve-se destacar a sua maior disponibilidade, uma vez que é revendido em praticamente qualquer posto de combustível.

Estimou-se, que pelo método descrito na literatura, esses dois reagentes representariam um custo de R\$205,00 por grama de material produzido, enquanto que o nosso método permite a produção a R\$ 0,16 (16 centavos) por grama, baseado no preço dos insumos existentes no mercado. A fabricação direta nas plantas produtoras da biodiesel e de diesel tornará o processo ainda mais barato e interessante do ponto de vista comercial.

Verificou-se que as nanopartículas produzidas podem ser re-dispersas em biodiesel de diversas fontes como o de soja, o de mamona, o de coco e o de banha de porco, bem como em óleos vegetais como o de canola e o óleo de soja, permitindo a obtenção de nanofluidos magnéticos em dispersantes menos onerosos e ambientalmente nocivos substituindo solventes como o ciclohexano e o tolueno.

O procedimento utilizado em escala de laboratório permitiu a obtenção de cerca 100g de material de alta pureza, produzidos em 6 lotes de 6 litros na instalações industriais da Carbono Química alugadas pelo LQSN.

Na Figura 28 é demonstrada a interação entre as nanopartículas magnéticas e o óleo de soja, onde verifica-se que a inserção de um ímã permanente promove a atração do material magnético que arrasta consigo a fase orgânica presente sobre a água. Aplicações dessa natureza também estão sendo realizadas para extração de outros materiais, além do processo de remediação ambiental.

Figura 28: Simulação de remediação ambiental. A) 1mL de óleo diesel, B) Adição gotas de nanopartículas magnéticas sobre o óleo, C a E) Interação das nanopartículas em óleo com o campo magnético de um ímã permanente de 11 kOe/cm^{-3} .

Figura 29: Interação das nanopartículas magnéticas e o óleo de soja sobre água. No quadro central, adicionou-se algumas gotas do nanofluido sobre o óleo, tornando-o preto e magnético.

Outra aplicação interessante dos fluídos magnéticos pode ser como agente desemulsificante. Analisando-se a Figura 29 fica evidente que o NBD se dispersa exclusivamente na fase oleosa ou lipofílica, sendo totalmente excluída da fase aquosa. Por outro lado, emulsões são misturas homogêneas metaestáveis de um composto apolar em água ou de água num composto apolar como um óleo. Geralmente, são misturas metaestáveis pois as gotículas do dispersado tendem a sofrer choques e a coalescer formando gotículas cada vez maiores, até se separarem formando uma mistura bifásica. Mas, em muitos casos, a cinética de aglutinação das micro e nanogotas de um óleo (ou água) dispersas em água (ou

óleo) tende a ser extremamente lentas, sendo necessário a adição de agentes desemulsificantes para aumentar a velocidade tornando o processo de recuperação do material disperso economicamente viável. O nanobiodiesel deve se dispersar apenas nas gotículas de óleo numa emulsão de óleo em água magnetizando-as e tornando possível a aplicação de uma força externa que promova o processo de desemulsificação. Este conceito foi comprovado e o resultado é mostrado na sequência de fotos nas Figuras 30 e 31. Note que a aplicação do campo magnético acelera em muito a separação das fases presentes na emulsão de biodiesel em água e petróleo em água. Tal processo ocorre pela existência de uma força (magnética) aproximando as gotículas de óleo e aumentando o número de colisões que efetivamente provocam a coalescência das gotículas.

a) emulsão biodiesel/água, $t=0$

b) $t = 1$ min.: separação magnética

c) $t = 3$ min.: separação total das fases.

d) $t = 2$ horas: mistura inicial e emulsões

Figura 30: Fotos mostrando a aceleração do processo de separação de fases de emulsão biodiesel/água na presença do nanofluido magnético e aplicação de campo magnético. A cor preta é devido à presença do nanofluido magnético.

a) emulsão petróleo/água, $t = 0$.

b) $t = 2$ min., início da separação de fases

c) $t = 5$ min.

d) $t = 15$ min., separação total das fases.

Figura 31: Fotos mostrando a aceleração do processo de separação de fases de emulsão petróleo/água na presença do nanofluido magnético e aplicação de campo magnético, tubo a direita.

As nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico utilizadas nas aplicações apresentadas anteriormente foram analisadas por SQUID, confirmando o comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, e confirmando a presença de monodomínios magnéticos, que ficam evidenciados pela verificação de valores nulos de histerese quando em temperatura de 280 K e magnetização de saturação em campo de 5 T de cerca de 62 emu.g^{-1} , de acordo com a Figura 32, sendo esse comportamento mantido em temperaturas $\geq 280 \text{ K}$.

Figura 32: Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 280 K.

Em temperaturas de 8 K, Figura 33, verifica-se magnetização com valores da ordem de 68 emu.g^{-1} , valores esses maiores que aqueles observados em temperaturas mais elevadas, devido a menor contribuição do produto kT na desordem do sistema, nessa temperatura, de 8 K observa-se que há histerese de 250 Oe, de forma que após o anulação de H , representado no $x=0$, a energia térmica não é suficiente para desorganizar o sistema durante o tempo de medida, nessas condições $kT < KV$, de forma que as nanopartículas de magnetita apresentam magnetização remanente após o potencial retornar zero, apresentando ainda certo grau de orientação de spins. Verificam-se ainda que a temperatura de bloqueio é dependente do campo externo aplicado, no caso de um campo de 50 Oe, Figura 35,

essa é de 155 K, já no caso de um campo mais forte, 500 Oe, Figura 36, essa se encontra em torno de 90 K.

Figura 33: Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 8 K.

Pelas curvas de histerese, Figuras 32, 33 e 34, notam-se que a magnetização cresce rapidamente, sendo atingida a magnetização de saturação com campos magnéticos inferiores a 0,5 T.

Figura 34: : Curva de histerese de nanopartículas magnéticas lipofílicas em 50 K.

Figura 35: Curva de ZFC-FC de nanopartículas magnéticas lipofílicas em campo de 50 Oe.

Figura 36: Curva de ZFC-FC de nanopartículas lipofílicas em campo de 500 Oe.

8.3 Nanomateriais magnéticos

Observou-se que as nanopartículas de magnetita com superfície hidrofílica não se ligam adequadamente aos materiais como o carvão ativado, a grafite e os nanotubos de carbono de paredes simples e múltipla, mesmo quando executam-se experimentos com longos tempos de interação sob condições extremas de ultrassom, o processo não é eficiente, e ao se proceder com a separação magnética, ao término do tempo pré-estabelecido dos experimentos, apenas a massa referente as nanopartículas superparamagnéticas inseridas inicialmente é recuperada e a massa integral do material a base de carbono se mantém dispersa no meio, não sendo atraída para o ímã, evidenciando que não ocorrem interações atrativas significativas entre as espécies. Nesse caso, há ao menos duas possibilidades: modificar a superfície das nanopartículas ou a superfície dos materiais funcionais a base de carbono para que haja compatibilidade entre os partes. Os dois casos foram explorados. Primeiramente, executaram-se experimentos utilizando nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico, obtidas já recobertas após a decomposição do oleato férrico em solventes orgânicos com alto ponto de ebulição. Essas nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico podem ser dispersas em solventes tipicamente apolares como ciclohexano ou tolueno, solventes nos quais os materiais funcionais a base de carbono podem ser dispersos com relativa facilidade utilizando uma sonda de ultrassom, nesse caso, após o tratamento, verifica-se que um percentual mesmo pequeno de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico possibilita a recuperação por meio magnético das nanopartículas que trazem consigo uma certa quantidade de grafite, carvão ativado, nanotubos ou fulerenos, evidenciando que existe afinidade entre os materiais funcionais e essas nanopartículas com as superfícies modificadas. Verificou-se que percentuais em torno de 15 a 20 % em massa de nanopartículas lipofílicas são suficientes para se recuperar rapidamente toda a massa do sólido inserido no início do processo com o auxílio de pequenos ímãs de neodímio. Verificou-se também que nanopartículas de magnetita recobertas com sílica e funcionalizadas com grupos pireno também apresenta afinidade por grafite, carvão ativado e nanotubos de carbono, entretanto em menor intensidade.

Posteriormente, testes mostraram que a inserção de cargas a superfície do carvão ativado, pelas reações com ácidos minerais provocam mudanças na

superfície do carvão, reduzindo afinidade desse pelas nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico.

Verificou-se que as nanopartículas de magnetita ficam aderidas a matrizes carbonáceas apenas quando existe afinidade da matriz pela camada de recobrimento das nanopartículas, e o grau de interação depende tanto natureza da matriz como da qualidade da camada de recobrimento.

A seguir, são apresentados algumas análises que caracterizam os nanomateriais magnéticos desenvolvidos durante o projeto e o potencial de aplicação desses para finalidades diversas.

8.3.1 GMag

Observa-se que o nanomaterial GMag se orienta prontamente quando na presença de um campo magnético intenso gerado por ímãs de neodímio de 11kOe.cm^{-3} e que os padrões de claro e escuro resultantes da interação do GMag com o campo magnético é fortemente dependente das dimensões, da forma e orientação dos ímãs utilizados. Na sequência de fotos da Figura 37, observa-se que o nanomaterial composto por grafite e 20 % em massa de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico orienta-se em padrões que seguem as linhas de campo magnético gerados por ímãs permanentes.

Figura 37: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x1x0,5 cm.

Figura 38: Comportamento do GMag na presença de um ímãs cilíndricos de neodímio de 2 cm de diâmetro, vista geral.

Figura 39: Comportamento do GMag na presença de um ímãs cilíndricos de neodímio de 2 cm de diâmetro orientado em diversas posições, vista superior.

Figura 40: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, padrões de claro e escuro acompanham a orientação do magneto.

Pode se observar que o GMag reflete a luz do ambiente de acordo com a orientação do placas de grafite, Figuras 37 a 44. Observa-se essas estruturas se orientam espacialmente de forma que as placas orientam-se paralelamente com relação as linhas de campo magnético. Assim, nas regiões mais claras das imagens, as placas encontram-se numa orientação que podem refletir a luz do ambiente até o observador, Figura 41 e 42. Enquanto na Figura 43 e 44 , mostram em detalhe a região central do material que aparece escura quando as placas de GMag se orientam perpendicularmente com relação a mesa e paralelamente ao campo magnético gerado por um dos polos magnéticos de um ímã cilíndrico.

Observa-se ainda na Figura 42, que as placas menores respondem aos padrões do campo magnético mais rapidamente que as placas maiores. Assim, com campos mais fracos pode-se alinhar as placas menores, e ao se aproximar o ímã do material e intensificar o campo naquela região, aparentemente todas as placas assumem a orientação paralela com relação ao campo magnético, enquanto que as placas maiores requerem campos mais intensos para que alinhem que na direita da imagem, paralelamente.

Figura 41: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, vista em detalhe com o ímã posicionado embaixo da placa de Petri com o campo magnético paralelo ao plano da placa.

Figura 42: Detalhe da região central do material que aparece iluminadas quando as placas de GMag se orientam paralelamente com relação a mesa.

Figura 43: Comportamento do GMag na presença de um ímã retangular de neodímio de 4x3x1 cm, vista em detalhe com o ímã posicionado embaixo da placa de Petri com o campo magnético perpendicular ao plano da placa.

Figura 44: Detalhe da região central do material que aparece escura quando as placas de GMag se orientam perpendicularmente com relação ao fundo.

As Figuras 45 a 48, a seguir, apresentam as análises do nanomaterial por SQUID, confirmando que comportamento superparamagnético das nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico é mantido após a preparação do nanomaterial. e confirmando a presença dos monodomínios magnéticos, que ficam evidenciados pela verificação de valores nulos de histerese quando em temperatura de 280 K e magnetização de saturação de cerca de $1,6 \text{ emu.g}^{-1}$, de acordo com a Figura 47.

Figura 45: Curva de histerese de GMag20 em 8 K .

Figura 46: Curva de histerese de GMag20 em 50 K .

Figura 47: Curva de histerese de GMag20 em 280 K .

Figura 48: Comportamento magnético de GMag20 com relação temperatura em campo de 500 Oe. Curvas de ZFC FC.

Figura 49: Comportamento magnético de GMag20 com relação temperatura em campo de 50 Oe. Curvas de ZFC FC.

A Tabela 1, abaixo apresenta alguns dados obtidos pela análise do magnetismo do GMag e a comparação entre esses valores e aqueles obtidos para a nanopartículas com recobrimento lipofílico antes da interação:

Tabela 1: Comparação entre os valores obtidos pelas análises de magnetismo das amostra de GMag e nanopartículas de magnetita

amostra	Temp K	Msat emu/g	Hc Oe	Mr emu/g	Tb K	Msat emu/g	Hc T	H Oe	Ms
		saturacao	histerese	remanente	T bloqueio	na Tb	Tesla		(K)
NBD759 M(emu/g) vs H(T)	8	68,2	250	14,53			0,025		--
NBD759 M(emu/g) vs H(T)	50	67,6	32	3,09			0,0032		--
NBD759 M(emu/g) vs H(T)	280	61,6	0	1,25			0		--
NBD759 M(emu/g) vs T(K) 50 Oe	--	--	--	--	155	4,01		50	0,005
NBD759 M(emu/g) vs T(K) 500 Oe	--	--	--	--	90	30,7		500	0,05
	--	--	--	--	--	--			
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	8	1,6385	330	0,6625	--	--			
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	50		61	0,3332	--	--			
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	280		0	0,07	--	--			
GMAG20 M(emu/g) vs T(K) 50 Oe					180	0,3535			
GMAG20 M(emu/g) vs T(K) 500 Oe					90	1,023			

As amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura foram preparadas colocando-se a grafite magnética em pó sobre uma fita de carbono presa a um porta amostra metálico. Primeiramente, espalhou-se o pó sobre a fita de carbono, prensou-se suavemente, e então o removeu-se o excesso de material com um

soprador de ar. As amostras foram mantidas sob vácuo até o momento da análise.

Juntamente a algumas micrografias são apresentados os parâmetros do equipamento no momento da captura da imagem. O fator de ampliação não deve ser considerado, p. Ex. X10.000, pois devido ao grande tamanho do arquivo original, 1280x1024, as imagens geradas tiveram que ser reduzidas a cerca de 30% do tamanho para que as áreas capturadas pudessem ser observadas em campo amplo. Entretanto, a barra que representa as dimensões de tamanho observadas não perde o significado ao se reduzir a imagem, essa também é reduzida mantendo a proporcionalidade, podendo então servir como guia para a análise do tamanho das estruturas presentes nas micrografias. São apresentadas imagens de regiões específicas das micrografias sem redução de tamanho, acompanhadas da régua, de forma a se apresentar imagens com maior quantidade de detalhes.

As micrografias a seguir são de um nanomaterial contendo grafite comercial e 20 % em massa de nanopartículas de magnetita sintetizadas em biodiesel de mamona (GMag 20 080509).

As condições de iluminação foram ajustadas durante as análises para que se fossem obtidas imagens que apresentassem tanto detalhes quanto a morfologia quanto da composição do nanomaterial. Ajustou-se a voltagem do feixe incidente de modo a obter imagens com a melhor resolução sem causar danos a amostra. Em voltagens mais baixas, <3 keV, utilizou-se o modo "*gentle beam*", onde um campo com polarização negativa é gerado sobre a amostra, reduzindo de maneira significativa a energia dos elétrons ao atingirem a superfície do espécime analisado, permitindo que as nanopartículas fossem analisadas sem que causar danos a capa orgânica de recobrimento. De maneira geral as micrografias foram obtidas pela varredura da superfície da amostra com o feixe de elétrons e a captura e detecção de elétrons secundários gerados pela interação resultante. Utilizou-se também a opção de detecção de elétrons secundários em conjunto com elétrons retroespalhados, permitindo uma melhor diferenciação de fases compostas por elementos de diferentes Z. Os ajustes na proporção entre os elétrons retroespalhados e secundários que compõe a imagem foram executados durante a análise de modo a permitir que as fases fossem diferenciadas, entretanto sem perdem o compromisso com os aspectos topográficos. Os parâmetros contraste e brilho foram ajustados de modo que imagens supersaturadas não fossem obtidas.

As imagens foram pós-processadas para que se obtivessem melhores condições de iluminação.

Na Figura 50, a micrografia eletrônica de varredura mostra a estrutura lamelar da grafite recoberta por nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico que aparecem em contraste claro na imagem.

Figura 50: Micrografia eletrônica de varredura mostrando a estrutura lamelar da grafite recoberta por nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico em contraste claro.

A análise das micrografias permite observar o caráter anisotrópico das lamelas de grafite que ao serem atingidas pelo feixe incidente de elétrons esses são preferencialmente conduzidos no sentido do plano *ab*, e espalhados nas bordas das placas que podem ser percebidas como regiões mais claras e brilhantes nas imagens, como pode ser observado na Figura , abaixo; dessas regiões provêm a maior parte dos elétrons secundários detectados.

Pela análise das micrografias pode-se verificar que a grafite magnética apresenta uma estrutura composta principalmente por lamelas de grafite recobertas

por monocamadas de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita que podem ser identificadas pelo contraste claro na imagem. Essas lamelas apresentam tamanho e forma bem variados, sendo que as menores possuem dezenas de nanômetros, enquanto que as maiores são da ordem de milímetros predominando as formas com contorno irregular como se pode observar na Figura 51.

Figura 51: Micrografia apresentando espalhamento de elétrons nas bordas das placas de grafite.

As placas maiores encontram-se recobertas com placas menores. As lamelas menores podem ser observadas empilhadas em estruturas com poucas camadas, por vezes camadas isoladas, que se depositam sobre estruturas maiores em formato da placas compostas por múltiplas camadas sobrepostas intercaladas com nanopartículas magnéticas, Figura 52.

Figura 52: Micrografia apresentando espalhamento de elétrons nas bordas das placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita.

Pode-se notar que as nanopartículas superparamagnéticas não recobrem de maneira homogênea a superfície da grafite, sendo que em alguns locais aparentemente ocorreu algum tipo de esfoliação e lamelas menores desprenderam-se da superfície levando consigo as nanopartículas, deixando para trás regiões de contraste escuro que representam descontinuidades no filme magnético expondo a grafite ao fundo, Figura 52 e em maiores detalhes na Figura 53.

Verificam-se placas de grafite maiores suportam outras muito finas, Figura acima, ora permitindo que as nanopartículas de magnetita sejam visualizada mesmo quando posicionadas abaixo das placas, como pode ser observado em detalhe na Figura 55.

Figura 53: Placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita.

Figura 54: Micrografia mostrando placas de grafite recobertas com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita.

Figura 55: Micrografia mostrando nanopartículas de magnetita abaixo de uma placa fina de grafite

Na Figura 55, podem ser observadas nanopartículas de magnetita com cerca de 15 nm de diâmetro. Pode-se notar que as nanopartículas apresentam formas irregulares.

Figura 56: Micrografia apresentando nanopartículas de magnetita e placas de grafite.

Figura 57: Micrografia apresentando em detalhe nanopartículas de magnetita e placas de grafite.

Pela Figuras 56 e 57 é possível a observação em detalhes das nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico e placas de grafite com poucas centenas de nanômetros.

Dependendo do programa utilizado no tratamento de ultrassom, podem também ser obtidos agregados de nanopartículas com tamanho ajustável, que após interação com a grafite essas nanopartículas permanecem agrupadas como pode ser observado nas Figuras 58. Na Figura 59, apresenta a distribuição de tamanhos dos agregados de magnetita em tolueno, antes da interação com a grafite, esses possuem diâmetro médio de cerca de 100 nm.

Figura 58: Micrografia de camadas de grafite sendo recobertas por agregados de nanopartículas lipofílicas de magnetita.

Figura 59: Agregados de nanopartículas de magnetita com cerca de 100 nm de diâmetro; medidos por DLS.

O difratograma da grafite pertence a grafite em pó comercial, tal qual se encontra na embalagem. Pela análise dos difratogramas de raios-X, Figuras 60 e 61, quando se compara o produto com aqueles dos materiais de partida, pode-se verificar que a não ocorre alteração significativa na estrutura cristalina da magnetita após a preparação da GMag, de forma que todos os sinais referentes as famílias de planos cristalográficos do óxido ferro encontram-se presentes no difratograma da amostra de GMag20. Verifica-se, também, que apesar da grafite compor 80 % da massa do sistema GMag20, os sinais relativos a essa aparecem de forma discreta do difratograma do nanomaterial.

Figura 60: Difratograma de raios-x de magnetita, grafite e GMag20.

Figura 61: Difratoograma de raios-x de magnetita e GMag20.

8.3.2 Utilização de GMag em janelas ópticas

As amostras de GMag foram peneiradas a fim de se estreitar a distribuição de tamanho dos grãos do nanomaterial uma vez que placas de GMag de tamanhos distintos respondem ao campo magnético aplicado de maneira diferente.

A seguir são apresentados os resultados obtidos quando 5,6 mg de GMag20 peneirados, $\leq 75\mu\text{m}$, foram suspensos com o auxílio de ultrassom em 12,8 g de óleo de parafina. Em seguida, a suspensão foi colocada em uma cubeta de quartzo de quatro faces.

Figura 62: Janela óptica montada com aproximadamente 5 % em massa GMag20 em óleo de parafina. Interação do GMag com a luz ao se movimentar o ímã.

Montou-se um sistema com garras e mufas prendendo-se a cubeta a um suporte universal. Sobre a cubeta prendeu-se um ímã de neodímio de 4x3x1 cm, 11kOe.cm^{-3} , permitindo que houvesse liberdade de giro. Marcaram-se as posições referentes ao ângulos de zero, 30° , 45° , 60° e 90° com relação a um arranjo de fibra óptica conectado a um espectrometro FieldSpec, permitindo-se que fossem monitoradas reflectância e transmitância simultânea de radiação em diferentes comprimentos de onda. Os comprimentos de onda monitorados foram 602,3 nm (2,059 eV), 765 nm (1,6207 eV), 1111 nm (1,1160 eV), 1245 nm (0,9959 eV), 1543 nm (0,8035 eV), 1823nm (0,6801 eV), 1972 nm (0,6287 eV) e os resultados são apresentados a seguir:

Figura 63: Janela óptica 5,6 mg GMag20 $\leq 75\mu\text{m}$ e 12,8 g de óleo de parafina; relação angular medido com arranjo de fibra óptica.

Figura 64: Janela óptica 5,6 mg GMag20 $\leq 75\mu\text{m}$ e 12,8 g de óleo de parafina; relação angular medido com arranjo de fibra óptica, a direita destaque para comprimentos de onda menos intensos.

Figura 65: Janela óptica com Gmag20 em óleo de parafina utilizando-se laser verde.

8.3.3 CMag

Pelas análises por SQUID verifica-se que as nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico sintetizadas por termodecomposição em biodiesel tratado mantém o caráter superparamagnéticos após preparação do nanomaterial apresentando valores nulos de histerese acima de 100 K.

Figura 66: Curvas de histerese de CMag15 em diversas temperaturas.

Pela Figura 66, verificam-se que os valores de magnetização medidos para o CMag15 são da ordem de 2 emu.g^{-1} . Observa-se que ocorre o aumento da magnetização de saturação do CMag com a diminuição da temperatura, em virtude da redução da contribuição térmica, kT , que se opõe ao alinhamento dos momentos de spin magnético promovido pelo campo H aplicado.

O CMag15 é composto por carvão ativado contendo 15 % em massa de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico. Essa camada de recobrimento orgânico representa cerca de 26% da massa das nanopartículas, assim magnetização na saturação referente exclusivamente ao núcleo de magnetita apresenta é de cerca de 92 emu.g^{-1} em 1,8 K. No caso do CMag15, considerando-se que a magnetização observada é gerada exclusivamente pela magnetita, descontando-se a capa de recobrimento, estimada como sendo de $0,110 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$ para cada 1 g de CMag15, assim de em 1,8 K a magnetização medida no CMag15 na saturação equivale a aproximadamente 28% da magnetização observada para as nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico, descontando-se também a capa de recobrimento, sendo de aproximadamente 28 emu.g^{-1} . Tal redução na

magnetização de saturação da magnetita quando aderida ao carvão ativado provavelmente é devida alguma interação dos spins dos monodomínios magnéticos da magnetita com os elétrons da superfície das lamelas de grafite.

Figura 67: curvas magnetização de CMag15 em função de H/T.

A Tabela 2, abaixo, apresenta resumidos alguns dados obtidos pela a análise do magnetismo do CMag e a comparação entre esses valores e aqueles obtidos para a nanopartículas com recobrimento lipofílico e para GMag:

Tabela 2: Comparação entre os valores obtidos pelas análises de magnetismo das amostra de CMag, GMag e nanopartículas de magnetita

amostra	Temp	Msat	Hc	Mr	Tb	Msat	Hc	H		Msat - min
	K	emu/g	Oe	emu/g	K	emu/g	T	Oe	T	emu/g
		saturacao	histerese	remanente	T bloqueio	na Tb	Tesla			Gmag
NBD759 M(emu/g) vs H(T)	8	68,2	250	14,53			0,025		--	
NDB759 M(emu/g) vs H(T)	50	67,6	32	3,09			0,0032		--	
NBD759 M(emu/g) vs H(T)	280	61,6	0	1,25			0		--	
NBD759 M(emu/g) vs T(K) 50 Oe	--	--	--	--	155	4,01	--	50	0,005	
NBD759 M(emu/g) vs T(K) 500 Oe	--	--	--	--	90	30,7	--	500	0,05	
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	8	1,6365	330	0,6625	--	--	0,033	--	--	1,5687
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	50	1,5703	61	0,3332	--	--	0,0061	--	--	1,307
GMAG20 M(emu/g) vs H(T)	280	1,3992	0	0,07	--	--	0	--	--	0,9965
GMAG20 M(emu/g) vs T(K) 50 Oe	--	--	--	--	180	0,3535	--	--	--	0,2797
GMAG20 M(emu/g) vs T(K) 500 Oe	--	--	--	--	90	1,023	--	--	--	0,897
	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
CMAG15 M(emu/g) vs H(T)	1,8	2,8917	512	0,9652	--	--	0,0512	--	--	--
CMAG15 M(emu/g) vs H(T)	20	2,8413	99	0,374	--	--	0,0099	--	--	--
CMAG15 M(emu/g) vs H(T)	50	2,7373	13	0,0983	--	--	0,0013	--	--	--
CMAG15 M(emu/g) vs H(T)	100	2,6539	0	0,08	--	--	0	--	--	--

Nas Figuras 69 a 74, a seguir, são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura de outra amostra do nanomaterial de carvão ativado contendo nanopartículas superparamagnéticas de magnetita em diferentes magnificações. Pode-se observar a presença de um grande número de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, de cerca de 10-20 nm de diâmetro, aderidas a superfície do carvão ativado. De fato, mais da metade da área superficial do carvão ativado está recoberto com as nanopartículas, mas pode-se notar que existem espaços suficientes para a interação de espécies moleculares com o carvão ativado. Note que o carvão ativado é formado por pilhas de grafeno, formando estruturas equivalentes a tactóides, Figuras 69 a 71, mas as nanopartículas não são capazes de se intercalarem entre as lamelas, Figuras 72 e 73. Assim, ficam adsorvidas/ligadas somente à superfície dos tactóides, deixando os espaços interlamelares e grande parte da superfície disponível para adsorção de espécies moleculares, Figura 74.

Figura 68: MEV do nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em biodiesel tratado e carvão ativado (CMag).

Figura 69: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial

Figura 70: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial.

Figura 71: Micrografia do CMag15 apresentando uma estrutura a morfologia típica do nanomaterial apresentando o espalhamento de elétrons pelas bordas do carvão.

Figura 72: Micrografia de CMag20 apresentando o carvão recoberto por nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico que podem ser vistas em contraste claro na imagem.

Figura 73: Micrografia de CMag20 apresentando em detalhes da camada nanopartículas de magnetita recobrando a superfície do carvão.

Figura 74: Micrografia do CMag apresentando as nanopartículas superparamagnéticas de magnetita com recobrimento lipofílico com cerca de 10 nm, observadas em contraste claro.

As nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, apresentadas em detalhes na Figura 73, foram obtidas por meio de uma adaptação do método descrito por Park *et al.* (Park *et al.*, 2004), substituindo-se os reagentes por matérias-primas comercialmente disponíveis, viabilizando a produção de nanopartículas com as propriedades de dispersibilidade e adsorção/ligação adequadas em larga escala e a um custo competitivo. Assim, torna-se possível o desenvolvimento de produtos que utilizam grandes quantidades desse nanomaterial.

8.3.3.1 Carvão ativado magnético (CMag) aplicações

Observa-se que é possível a remoção de petróleo sobre água utilizando o nanomaterial CMag e os ácidos livres do biodiesel (ALB). Primeiramente, adiciona-se água ou solução de cloreto de sódio 35 g.L⁻¹ em um recipiente apropriado, em seguida, simula-se um derramamento de petróleo adicionando-se uma certa quantidade de petróleo cru ao sistema (Figura 75 e 76). Utilizam-se ALB, Figura 77, que tem caráter anfifílico, que por meio da parte polar espalham-se sobre a superfície da água fazendo que a mancha de óleo concentre-se a fim de reduzir a área, Figuras 78 e 79, sobre a qual o CMag é aplicado, aumentando a eficiência do processo e necessitando de menor quantidade de CMag, o qual é espalhado sobre a fase oleosa com um soprador de ar (Figuras 80 e 81) e, após tempo suficiente para que o carvão capture o todo o óleo, o CMag com o óleo incorporado a sua estrutura pode ser removido do sistema por meio magnético. A sequência de fotos a seguir demonstra esse conceito de forma simples utilizando ímãs recobertos com filme plástico para remover o material do meio, Figuras 82 a 84, entretanto pretende-se utilizar outros tipos de arranjos de ímãs que permitam a retirada contínua de material, com esteiras magnéticas.

Figura 75: Frasco contendo petróleo cru.

Figura 76: Petróleo cru sendo adicionado sobre água.

Figura 77: Ácidos livres do biodiesel (ALB) obtido no tratamento do biodiesel de mamona.

Figura 78: Adição de ALB ao sistema

Figura 79: Ao ser adicionado ao sistema o ALB concentra o petróleo cru.

Figura 80: Após a concentração do petróleo pelo adição de ALB, adiciona-se CMag sobre a mancha.

Figura 81: CMag sendo espalhado sobre mancha de óleo concentrada.

Figura 82: Após o tempo de interação estabelecido, o CMag com petróleo adsorvido é removido magneticamente do sistema.

Figura 83: A maior parte do petróleo é removida da água em um filme plástico que foi utilizado para recobrir o ímã.

Figura 84: Ímã encapado com filme plástico retirando os últimos traços de CMag com petróleo adsorvido remanescente da primeira remoção.

Captura de moléculas orgânicas utilizando CMag15

Verifica-se que o carvão ativado mantém as suas propriedades de adsorção após a preparação do nanomaterial CMag, sendo possível remove-lo magneticamente do meio após o período de tratamento, arrastando consigo moléculas orgânicas adsorvidas. Verifica-se que o CMag é capaz de adsorver uma gama de moléculas orgânicas e ao término do processo ser removido do meio utilizando-se ímãs, sem a necessidade da utilização de processos lentos como filtração que por vezes retêm certa quantidade da matriz e do adsorvido no filtro. Tais perdas podem ser indesejadas quando pretende-se recuperar integralmente o composto orgânico com a finalidade de descartá-lo devidamente, no caso de compostos tóxicos como pesticidas e outros contaminantes ou executar análises quantitativas com alta exatidão. A utilização de CMag elimina processos de centrifugação que consomem energia, apresentam limitação de carga e demandam mais tempo para separar o carvão do meio. Observou-se que, por exemplo, o corante azul de metileno [3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride $C_{16}H_{18}N_3SCl$; massa molar: $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$] pode ser removido de uma solução aquosa utilizando-se CMag15 removendo completamente a coloração azul, deixando a água limpa; posteriormente esse corante pode ser retirado do CMag e transferido para uma solução alcoólica, recristalizado em evaporador rotatório, sendo a solução alcoólica e o CMag reutilizados em um novo ciclo de remoção.

A seguir são apresentados, Figuras 85 e 86, alguns resultados da utilização de CMag15 na adsorção de um outro corante, o violeta genciana (VG)(pararosanilina $C_{19}H_{19}N_3O$ art. 7601 MERCK, massa molar: $305,38 \text{ g.mol}^{-1}$. Após período de interação de 20 h sob agitação, o nanomaterial magnético é retirado do meio com um ímã e o sobrenadante analisado em UV-Vis em 543 nm.

O corante para-rosanilina foi escolhido por ser um pigmento que apresenta um relevante papel em análise de substâncias químicas e bactérias do tipo Gram positivo e negativo, além de outros microrganismos (Silva Junior et al., 2010). A classe dos corantes, baseada na família dos trifenilmetanos, é largamente utilizada na indústria têxtil, na pigmentação de nylon, lã, algodão, seda, etc. Além de serem utilizados em ensaios bacteriológicos e histopatológicos, bem como na identificação de patógenos de interesse da clínica médica, enquanto outros apresentam ampla atividade bactericida e fungicida (Sani, R. K. 1999). Essa categoria de corantes pode

apresentar riscos quanto a neoplasia de tecidos e intoxicações por atividades ocupacionais e/ou contaminação ambiental (Martins, A. O. 2006.).

Figura 85: A)Curva de calibração em 543 nm para o Violeta genciana em baixas concentrações; B) Gráfico apresentando a capacidade de adsorção de VG pelo CMag (mg.g⁻¹) no pH ótimo.

Figura 86: Efeito do pH na adsorção VG por CMag utilizando 20 ml de solução 1 ppm do corante e 4 mg CMag15.

Outros nanomateriais diversos que foram preparados são apresentados de forma resumida a seguir:

- CMag modificado com ácido nítrico

O nanomaterial CMag modificado com ácido nítrico pode de ser observado nas micrografias eletrônicas de varredura nas Figuras 87 e 88.

Figura 87: Micrografia de CMag modificado com ácido nítrico $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, apresentando as modificações na superfície do carvão.

Figura 88: Micrografias de CMag modificado com ácido nítrico $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ apresentando detalhes da superfície do carvão e as nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico.

- CMag com nanopartículas de prata.

A seguir é apresentado o nanomaterial composto por carvão ativado e nanopartículas de prata (AgNP), Figura 89. O nanomaterial foi preparado em diversas concentrações de prata, tendo em vista a ação bactericida de AgNP e a facilidade de transporte e remoção magnética utilizando CMag e ímãs.

Figura 89: Micrografia do C.A. com nanopartículas de prata A) vista geral, os pontos claros na imagem são relativos as AgNP B) detalhe das AgNP e agregados com cerca de 100 nm de diâmetro e nanopartículas de superparamagnéticas de magnetita com cerca de 10 nm recobrindo a superfície do carvão.

- CMag com nanopartículas de paládio.

A seguir é apresentado o nanomaterial composto por carvão ativado e nanopartículas de paládio (PdNP), Figura 90. O nanomaterial foi preparado visando a atividade catalítica do metal e a facilidade de transporte e remoção magnética utilizando CMag e ímãs.

Figura 90: Micrografia do catalisador de paládio sobre carvão contendo nanopartículas de magnetita.

- CMag com nanopartículas de platina.

A seguir é apresentado o nanomaterial composto por carvão ativado e nanopartículas de platina (PtNP), Figura 91. O nanomaterial foi preparado visando a atividade catalítica do metal e a facilidade de transporte e remoção magnética utilizando CMag e ímãs.

Figura 91: Micrografia do catalisador de platina contendo nanopartículas de magnetita superparamagnéticas.

- Nanomateriais compostos por nanotubos de carbono e nanopartículas de magnetita.

A seguir são apresentados os nanomateriais compostos por nanotubos de carbono e nanopartículas de magnetita, Figuras 92, 93 e 94. O nanomaterial foi preparado visando a atividade catálitica dos nanotubos e as propriedades elétrica e magnéticas, bem como a facilidade de transporte e remoção magnética utilizando ímãs.

Figura 92: Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono com nanopartículas de magnetita com capa de sílica com cerca de 30 nm de diâmetro funcionalizadas com grupos pireno.

Figura 93: Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono com nanopartículas de magnetita com capa de sílica com cerca de 30 nm de diâmetro funcionalizadas com grupos pireno em orientado quando a amostra é preparada na presença de um ímã.

Figura 94: Micrografias do nanomaterial magnético com nanotubos de carbono recobertos com nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico.

Nanomateriais magnéticos compostos por grafite e nanopartículas nanopartículas de magnetita com capa de sílica com cerca de 30 nm de diâmetro funcionalizadas com grupos pireno em agregados de até 250 nm. Verifica-se pela análise das Figuras 95 e 96, que as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com

grupos pireno ligam-se preferencialmente as bordas das lamelas de grafite ou outras posições que devem possuir defeitos estruturais.

Figura 95: Micrografias de nanomateriais magnéticos compostos por grafite e agregados de nanopartículas de magnetita com capa de sílica.

Figura 96: Micrografias de nanomateriais magnéticos compostos por grafite e agregados de nanopartículas de magnetita com capa de sílica.

-GMag preparado com nanopartículas sintetizadas pela termodecomposição de oleato férrico, preparado a partir de oleato de sódio comercial, em 1-octadeceno

As análises de MEV a seguir apresentam imagens dos nanomateriais compostos por nanopartículas sintetizadas em 1-octadeceno e grafite. Observa-se,

pelas Figuras 97 e 98 que as nanopartículas de magnetita em contraste claro, recobrindo as placas de grafite.

Figura 97: Microscopia do nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em 1-octadeceno e grafite.

Nas Figura A e B, a seguir podem ser observadas em mais detalhes nanopartículas de magnetita com cerca de 30 nm de diâmetro sobre a grafite.

Figura 98: Micrografias do nanomaterial composto por nanopartículas de magnetita sintetizadas em 1-octadeceno e grafite.

9 CONCLUSÕES

Durante o projeto foram preparadas nanopartículas de magnetita de diversos tipos, sendo que os resultados mais significativos são relativos a produção do Nanodiesel magnético (NDM) e do Nanobiodiesel (NBD), produtos a base de nanopartículas superparamagnéticas de magnéticas de magnetita com caráter lipofílico, que utilizam matérias-primas baratas e acessíveis se comparadas aos métodos tradicionais. No caso do NBD, os derivados do biodiesel tratado foram utilizados permitindo uma redução significativa no custo de produção desse tipo de material, com a vantagem das nanopartículas serem separadas do meio por forças magnéticas eliminando a necessidade de processos lentos e custosos como a centrifugação. Verificam-se que as nanopartículas lipofílicas sintetizadas apresentam poucos nanômetros (<30 nm) e podem ser re-dispersas, após tratamento apropriado, em diferentes tipos de solventes orgânicos como ciclohexano, hexano, tolueno, óleo diesel, óleo de parafina, bem como em óleos vegetais e biocombustíveis.

Pode se verificar que as nanopartículas lipofílicas sintetizadas em biodiesel tratado apresentam comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, possuindo valores nulos de histerese e valores superiores a 60 emu/g de magnetização na saturação. Verificam-se ainda que a temperatura de bloqueio é dependente do campo externo aplicado, no caso de um campo de 50 Oe, essa é de 155 K, já no caso de um campo mais intenso, 500 Oe, essa se encontra em torno de 90 K. Dessa forma, em temperatura ambiente essas nanopartículas de magnetita apresentam magnetização de saturação quando próximas de ímãs permanentes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de 11kOe.cm^{-3} ; verifica-se também que quando o ímã é afastado do material são observa-se valores de magnetização resultante nulos.

Em relação aos nanomateriais produzidos a partir de carvão ativado e grafite magnético, verificam-se que as nanopartículas mantêm o caráter superparamagnético após a incorporação na matriz, devido a eficiência da capa de proteção. Sabe-se, que o grau de afinidade entre a nanopartícula e a matriz é fortemente dependente do tipo de funcionalização química presente na superfície da magnetita, bem com do tipo de carvão ativado ou grafite utilizados.

As nanopartículas lipofílicas, sintetizadas pelos métodos de termodecomposição, bem como as nanopartículas de magnetita sintetizadas por coprecipitação, estabilizadas com sílica e funcionalizadas com grupos pirenos, apresentam grande afinidade pelas matrizes de carbono (carvão, grafite, nanotubos, fulerenos, etc) sendo as nanopartículas facilmente adsorvidas à superfície da matriz pelo fato de possuírem como recobrimento moléculas orgânicas, as quais apresentam grande afinidade pela matriz, permitindo que as nanopartículas fiquem adsorvidas a superfície dos materiais carbonáceos, e que o nanomaterial resultante apresente as propriedades superparamagnéticas oriundas das nanopartículas de magnetita, permitindo dessa forma, que o conjunto seja transportado, removido do meio, mantido em posições estabelecidas, etc, com o auxílio de ímãs permanentes ou eletroímãs. Verificou-se que valores entre 15 e 20% em massa de nanopartículas de magnetita são suficientes para remover todo o nanomaterial resultante por meio magnético.

Os carvões magnéticos preparados podem ser utilizados para a remoção de óleo no caso de vazamentos, remoção de compostos orgânicos responsáveis por odores e cores indesejados presentes em diversos processos, bem como para a captura, transporte, recuperação, ou análise de espécies metálicas. Pelo fato de ser um bom condutor elétrico, o carvão serve como um bom suporte tanto para as análises de MEV como para o uso em eletroquímica.

Foram preparados carvões magnéticos de diversos tipos. Carvões com nanopartículas metálicas de prata (10-1000 ppm), com 5% em massa de platina, com 10% em massa de paládio. Sendo que os nanomateriais resultantes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura; confirmando-se a presença das referidas nanopartículas pela análise das micrografias.

O nanomaterial magnético preparado com a grafite apresenta grande anisotropia magnética, sendo que as placas do nanomaterial se orientam prontamente na presença de um campo magnético externo gerado por um ímã de neodímio se movendo de acordo com a orientação do magneto quando esse é movido. Tal propriedade permite que esse nanocomposto seja empregado como lubrificante magnético ficando aderido aos pontos fricção por meio de ímãs localizados em certas regiões. Também podem ser utilizados na fabricação de dispositivos como janelas ópticas, cujas placas de grafite contendo as

nanopartículas magnéticas permaneçam em suspensão em um fluido viscoso, como óleo de parafina, por exemplo, permitindo orientar as placas no interior do fluido por meio de um magneto externo, permitindo a passagem ou não de radiação, de acordo com a orientação da grafite magnética com relação ao feixe incidente. A orientação paralela ao feixe incidente permite a passagem de luz, enquanto que a perpendicular impede a passagem de luz.

Verifica-se que as nanopartículas com recobrimento hidrofílico não apresentam interação efetiva com as matrizes carbonáceas, sendo observado que após a interação das duas fases em tratamento de ultrassom, e separação magnética do meio, apenas a fase composta pelas nanopartículas de magnetita são recuperadas, deixando o material carbonáceo disperso no meio; tal fato também é observado quando se tenta preparar o carvão magnético com nanopartículas com recobrimento lipofílico e carvão ativado previamente tratado com ácido nítrico.

O carvões ativados apresentam grande afinidade e podem adsorver uma grande variedade de espécies orgânicas e metálicas.

As nanopartículas sintetizadas por co-precipitação quando funcionalizadas com moléculas específicas apresentam afinidade por uma gama de espécies metálicas como ouro, prata, mercúrio, cobre chumbo, etc, devido a interações desses com grupos tiol, amino ou etilenodiamino provenientes da funcionalização de magnetita com silanos. As nanopartículas hidrofílicas foram utilizadas em dois artigos publicados pelo Grupo, um referente a magneto eletroquímica de metais, outro relativo a separação magnética de enzimas e seu uso e reuso em reações enzimáticas.

PERSPECTIVAS

As nanopartículas de magnetita com recobrimento de sílica funcionalizadas com silanos foram testadas pelos colegas do grupo e resultaram na publicação de dois artigos internacionais publicados até agora, nas quais o doutorando aparece como coautor, e outros dois recentemente submetidos. Outros trabalhos que utilizam essas nanopartículas estão sendo elaborados no momento.

O nanomaterial formado por nanopartículas de magnetita recobertas com sílica e funcionalizadas com grupos pireno ligadas a nanotubos de carbono foi apresentado no ano de 2010 em um congresso internacional na área de química inorgânica.

Os nanomateriais superparamagnéticos sintetizados foram motivo, até o momento, de dois pedidos de patente, um sobre adsorventes magnéticos e outro sobre um método de mais baixo custo para produção de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas monodispersas em escala de quilos. O LQSN alugou uma instalação industrial para testar o método de síntese desenvolvido para a produção de nanopartículas de magnetita em escala maior, .

**ESTE PROJETO DEU INÍCIO A UM NOVO PROJETO JUNTO À ÁREA DE
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO DA PETROBRÁS .**

REFERÊNCIAS

- ARAKI, K.; TOMA, H. E.. **Supramolecular porphyrins as electrocatalysts, in N-4 Macrocyclic Metal Complexes**, Zagal, J. H, Bedioui F. e Dodelet, J-P. Eds. Springer. 2006. 255-302.
- ARRUEBO, M. A.; FERNANDEZ-PACHECO, R.; VELASCO, B.; MARQUINA, C.; ARBIOL, J.; IRUSTA, S.; IBARRA, M. R. e SANTAMARIA, J.. **Antibody-functionalized hybrid superparamagnetic nanoparticles**. Adv. Funct. Mater 17. 2007.1473-1479.
- BABES, L.; DENIZOT, B. ; TANGUY, G.; le JEUNE, J. J. e JALLET, P.. **Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study**. Journal of Colloid and Interface Science 212(2). 1999. 474-482.
- BAGARIA, H.G.; ADA, E.T.; SHAMSUZZOHA, M.; NICLES, D.E. e JOHNSON, D.T.. **Understanding Mercapto Ligand Exchange On The Surface Of FePt Nanoparticle**.Langmuir 22. 2006.7732-7737.
- BANSAL, R. C. e GOYAL, M.. **Activated Carbon Adsorption**. CRC Press. 2005.
- BENTIVEGNA, F. ; FERRE, J.; NYVLT, M. ; JAMET, J. P. ; IMHOFF, D. ; CANVA, M. ; BRUN, A. ; VEILLET, P. ; VISNOVCKY, S. ; CHAPU, F. ; BOILOT, J. P.. **Magnetically textured gamma-Fe₂O₃ nanoparticles in a silica gel matrix: structural and magnetic properties**. Journal of Applied Physics 83. 1998. 7776.
- BERGER, P.; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K. J.; CAMPBELL, D. J.;ELLIS A. B. e LISENSKY, G. C. **Preparation and properties of an aqueous ferrofluid**. Journal of Chemical Education 76(7). 1999. 943-948.
- BLUNDELL, S.. **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford University Press. 2001.
- BOHREN, C.F. e HUFFMAN, D.R. **Adsorption and Scattering of Light by Small Particles**. New York: Wiley, 1983.
- BONIFACIO, L.S.; GORDIJO C. R.; CONSTANTINO, V. R. L.; SILVA, D. O.; KIYOHARA, P. K.; ARAKI, K. e TOMA, H. E.; **Optical changes and writing on hydrotalcite supported gold nanoparticles**, J. Nanotechnology and Nanosciences, v.8 . 2008. 274-279.
- CAI, W e WAN, J.. **Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols**. J. Colloid Interface Sci. 305. 2007. 366.
- CAMPBELL, I. E. e SHERWOOD, E. M.. **High-Temperature Materials and Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- CONDOMITTI, U.; ZUIN, A.; NOVAK, M. A.; ARAKI, K. E TOMA, H. E.. **Magnetic coupled electrochemistry: exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes**. Electrochemistry Communications 13: 72-74, 2011.
- CHANEAC, C.; TRONC, E.; JOLIVET, J. P.. **Thermal behavior of spinel iron-silica composites**. Nanostructured materials 6. 1995. 715-718.
- CHOI, S. U. S.. **Nanofluid technology: current status and future research**. Korea-U.S. Technical Conference on Strategic Technologies, 1998.
- CHUN, C. L. e PARK, J. W. **Oil spill remediation using magnetic separation**. Journal of Environmental Engineering-Asce 127(5). 2001. 443-449.
- CREW, A. V. e WALL, J.. J. Mol. Biol. 48 (1970) 373
- CREW, A. V. e WALL, J.. J. Langmore, Science 168 (1970) 1333.

CREW, A. V.. J. Rep. Progr. Phys. 43 (1980) 621.

DESCALZO, A. B., MARTINEZ-MANES, R, SANCENON, F., HOFFMANN, K. e RURACK, K.. **The supramolecular chemistry of organic-inorganic hybrid materials**. Angew. Chem., 45. 2006. 5924-5948.

Delmonte, F.; Morales, M. P.; Levy, D; FERNANDEZ, A.; OCAÑHA, M.; ROIG, A.; MOLINS, E.; O'GRADY, K.; SERNA, C. J.. **Formation of gamma-Fe₂O₃ isolated nanoparticles in a silica matrix**. Langmuir 13. 1997. 3627-3634.

FAREL, D.; MAJETICH, S. A. e WILCOXON, J. P. .**Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles**. J. Phys. Chem. B 107. 2003.11022-11030.

FURNO, F.; MORLEY, K. S.; WONG, B.; SHARP, B. L.; ARNOLD, P. L.; HOWDLE, S. M.; BAYSTON, R.; BROWN, P. D.; WINSHIP, P. D. e REID, H. J.. **Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection?** J. Antimicrobial Chemotherapy, 54. 2004. 1019-1024.

GHOSH, K; SUJIT, M.; KUNDU, U.; ESUMI, K. e PAL, T.. **Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids**. J. Phys. Chem. B., 108. 2004. 13963-13971.

GIDDINGS, J. C.; YANG, F. J. F. e MYERS, M. N.. **Flow field-flow fractionation: Versatile New Separation Method**. Science, 193 (4259). 1976. 1244-1245.

Gorse, J.; T. C. SCHUNK, T. C e BURKE, M. F.. **The study of liquid suspensions of iron-oxide particles with a magnetic field-flow fractionation device**. Separation Science and Technology, 19(13-1). 1984. 1073-1085.

HONG, R.; FISCHER, N.O.; EMRICK, T. e ROTELLO, V.M.. **Surface pegylation and ligand exchange chemistry Of FePt nanoparticles for biological application**. Chem. Matter. 17, 2005. 4617.

HU, F. Q.; WEI, L.; ZHOU, Z.; RAN, Y. L.; LI, Z. e GAO, M. Y.. **Preparation of biocompatible magnetite nanocrystals for in vivo magnetic resonance detection of cancer**. Advanced Materials 18(19). 2006. 2553.

IP, M.; LUI, S. L.; POOK, V. K. M.; LUNG, I e BURD, A.. **Antimicrobial activities of silver dressings: An in vitro Comparison**. J. Medical Microbiology, 55. 2006. 59-63.

JAIN, P K; EL-SAYED, I .H. e A EL-SAYED, M.. **Au nanoparticles target cancer**. Nanotoday, 2. 2007. 18-29.

JANA, N. R., CHEN, Y. F. e PENG, X. G.. **Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach**. Chemistry of Materials, 16(20). 2004. 3931-3935.

JUN, Y. W.; SEO, J.W. e CHEON, A.. **Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences**. Accounts of Chemical Research, 41(2). 2008. 179-189.

KIM, D. K.; MIKHAYLOVA, M.; ZHANG, Y. e MUHAMMED, M.. **Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles**. Chemistry of Materials, 15(8). 2003. 1617-1627.

KITTEL, C.. **Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles**. Physical Review, 70. 1946. 965.

Kittel, C.. **Introduction to solid state physics**. New York, John Wiley and Sons, Inc. 1996.

KLABUNDE, K. J. **Nanoscale materials in chemistry**. Kansas: John Wiley & Sons. 2001.

KNOBEL, M. **Partículas Finas**: Superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física. 22: 92000.

KNOLL, M.. **Charge potencial and secondary emissions of electron irradiated bodies**. Physikalische Zeitschrift, 36 (1935) 861-869.

KNOLL, M. e THEILE, R. Z. Phys. 113 (1939) 260.

LATHAM, A. H. e WILLIAMS, M. E. **Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles**. Accounts of Chemical Research , 41(3). 2008. 411-420.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C; ELST, L. V. e MULLER, R.N.. **Magnetic iron oxide nanoparticles**: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chemical Reviews 108(6). 2008. 2064-2110.

LEDWITH, D. M.; WHELAN, A. M. e KELLY, J. M.. **A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles**. *J. Mat. Chem*, 17. 2007. 2459-2464.

LEME, D. M.; DE ANGELIS, D. D. e MARIN-MORALES, M. A. **Action mechanisms of petroleum hydrocarbons present in waters impacted by an oil spill on the genetic material of Allium cepa root cells**. Aquatic Toxicology 88(4). 2008. 214-219.

LI, L. P.; LI, G. S.; SMITH, R. L. e INOMATA, H. **Microstructural evolution and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanocrystals dispersed in amorphous silica**. Chemistry of Materials 12(12). 2000. 3705-3714.

LIU, Z; WANG, J.; XIE, D. e Chen, G.. **Polyaniline-coated Fe₃O₄ nanoparticle-carbon-nanotube composite and its application in electrochemical biosensing**. Small, 4(4). 2008. 462-466.

LIU, J. e COLWEY, J. M.. Ultramicroscopy 23 (1987) 463.

LIU, J. e COLWEY, J. M.. Scanning Microscopy 2 (1988) 63.

LIU, J. e COLWEY, J. M.. Scanning Microscopy 2 (1988) 1957.

LIU, J.. Microsc. Microanal. 6 (2000) 388.

LU, A. H.; SALABAS, E. L. e SCHULTZ, F.. **Magnetic nanoparticles**: synthesis, protection, functionalization, and application. Angewandte Chemie-International Edition, 46(8). 2007. 1222-1244.

MATHEW, D. e S.JUANG, R.-S.. **An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions**. Chem. Engineering Journal 129, 2007. 51-65,

MARSH, H. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F.. **Activated carbon**. Elsevier Science and Technology Books, 2006.

MCCURRIE, R. A. **Ferromagnetic materials**: structure and properties. Bradford, Inglaterra, Academic Press, 1994.

MOORES, A e GOETTMANN, F. **The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications**. *New J. Chem.*, 30. 2006. 1121-1132.

MORALES, M. P.; SOLINAS, S.; PICCALUGA, G.; SEMA, C. J. . **Sol-gel formation of gamma-Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites**. *Acta materialia* 49. 2001. 2805-2811.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.M; RAMIREZ J. T. e YACAMAN, M. J.. **The bactericidal effect of silver nanoparticles**. *Nanotechnology*, 16. 2005. 2346–2353.

NAKAMURA, M.. **Investigação estrutural de filmes moleculares por microscopia de varredura por força** , Tese de doutorado, Or. H. E. Toma, Inst. Quimica, USP. 2007. 150p.

OATLEY, C. W.. *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) R1-R13.

PAL, S.; KYUNG, Y. e SONG, J. M.. **Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle?** A study of Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 73. 2007. 1712-1720.

PAMME, N.; EIJKEL, J. C. T. e MANZ, A.. **On-chip free-flow magnetophoresis**: separation and detection of mixtures of magnetic particles in continuous flow. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 307(2). 2006. 237-244.

PAMME, N. e MANZ, A.. **On-chip free-flow magnetophoresis**: Continuous flow separation of magnetic particles and agglomerates. *Analytical Chemistry*, 76(24). 2004. 7250-7256

PAPELL, S. S.. US Patent 3215572, 1965.

PARK, J.; AN, K. J.; HWANG, Y. S.; PARK, J. G.; NOH, H. J.; KIM, J. Y.; PARK, J. H.; HWANG, N. M. e HYEON, T.. **Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals**. *Nature Materials*, 3(12). 2004. 891-895.

PARK, J. I. e CHEON, J.. **Synthesis of "solid solution" and "core-shell" type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions**. *Journal of the American Chemical Society* 123(24). 2001. 5743-5746.

PARK, J. I.; KIM, M. G.; JUN, Y. W.; LEE, J. S.; LEE, W. R. e CHEON, J.. **Characterization of superparamagnetic "core-shell" nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic "solid solution" nanoalloyse**. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29). 2004. 9072-9078.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**: properties, processing and applications. Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1993.

PETERS, K.-R.. *Scanning Electron Microscopy*, 1982 (1982) 1359.

QUEMENEUR, M. e MARTY, Y.. **Fatty-Acids and Sterols in Domestic Wastewaters**. *Water Research* 28(5). 1994. 1217-1226.

RAILEANU, M.; CRISAN, M.; PETRACHE, C.; CRISAN, D.; ZAHARESCU, M.. **Fe₂O₃-SiO₂ Nanocomposites obtained by different sol-gel routes**. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5. 2003. 693-698

REDL, F. X.; BLACK, C. T.; PAPAETHYMIU, G. C.; SANDSTROM, R. L.; YIN, M.; ZENG, H.; MURRAY, C. e B.O'BRIEN, S. P. **Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale**. *J. Am. Chem. Soc.*, 126. 2004. 14583-14599.

ROCKENBERG, J.; SCHER, E. C. e ALIVISATOS, A. P.. **A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides**. *J. Am. Chem. Soc.*, 121. 1999. 11595-1596.

SAMIA, A. C. S.; HYZER, K.; SCHLUTER, J. A.; QIN, C. J.; JIANG, J. S.; BADER, S. D. e LIN, X. M.. **Ligand effect on the growth and the digestion of co nanocrystals**.. J. Am. Chem. Soc., 127. 2005. 4126-4127.

SANI, R. K. e BANERJEE, U. C.. Enzyme and Microbial Technology, 24. 1999. 433.

SCHUNK, T. C.; GORSE, J. e BUNKE, M. F.. **Parameters affecting magnetic field-flow fractionation of metal-oxide particles**. Separation Science and Technology, 19(10). 1984. 653-666.

Shi, R. R.; Liu, X. H. **Large-scale synthesis and characterization of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals**. Journal of Alloys and Compounds 485(1-2). 2009. 548-553.

SCHULTZ, M.D.; REVELES, J.U.; KHANNA, S.N. e CARPENTER, E.E.. **Reactive nature os dopamine as surface funcionalization agent in iron oxide nanoparticles**. J. Am. Chem. Soc. 129. 2007. 2482.

SILVA JUNIOR, H; DE FREITAS, G. R. S.; NÉRI, D. R. F.; da SILVA PEREIRA, F. R.; FARIAS, R. F.; e PEREIRA, F. C. **Monitoramento do corante pararosanilina em amostras biológicas**. ECLÉTICA QUÍMICA Volume 35, número 3. 2010. 147-156.

SPAIN, I. L.. **Chemistry and physics of carbon**. New York, Marcel Dekker Inc., 1973.

SRINIVASAN, A. e VIRARAGHAVAN, T.. **Removal of oil by walnut shell media**. Bioresource Technology, 99(17). 2008. 8217-8220.

SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L. e MOSER, A.. **Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices**. Science, 287(5460). 2000. 1989-1992.

SUN, S. H.; ZENG, H.; ROBINSON, D. B.; RAOUX, S.; RICE, P. M.; WANG, S. X. e LI, G. X.. **Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles**. Journal of the American Chemical Society, 126(1). 2004. 273-279.

TEMPLETON, A.C.; WUELFING, W.P. e MURRAY, R.W.. **Monolayer: protects cluster molecules**. acc. .Chem. Rev. , 33. 2000. 27-33.

THIERRY, B. e MAJEWSKI, P.. **Preparation of monodisperse functionalised superparamagnetic nanoparticles**. International Journal of Nanotechnology, 4(5). 2007. 523-530.

TOMA, H. E. e ARAKI, K. . **Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins**. Coordination Chemistry Reviews, USA, v. 196, n. 1. 2000. 307-329.

TOMA, H. E. ; ARAKI, K. ; ALEXIOU, A. D. P. ; NIKOLAOU, S. e DOVIDAUSKAS, S. . **Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters**.. Coord. Chem. Rev., 219. 2001. 225-272 .

TOMA, H. E. . **Molecular Materials and Devices**: developing new functional systems based on the coordination chemistry approach. Journal of the Brazilian Chemical Society, Brazil, 14(6). 2003. 845-869.

TOMA, H. E. e ARAKI, K.. **Exploring the supramolecular coordination chemistry-based approach for nanotechnology**, Progress in Inorganic Chemistry, 2008.

VICKREY, T. M. e GARCIARAMIREZ, J. A.. **Magnetic Field-Flow Fractionation**: theoretical basis. Separation Science and Technology, 15(6). 1980. 1297-1304.

VON ARDENNE, M.. Z. Phys. 109 (1938) 553.

VON ARDENNE, M.. Z. Tech. Phys. 19 (1938) 407.

XU, C.; XU, K.; GU, H.; ZHONG, X.; GUO, Z.; ZHANG, X. e XU, B.. **Nitriloacetic acid-modified magnetic nanoparticle as a general agent to bind histidine-tagged proteins.** J. Am. Chem. Soc. 126. 2004. 3392.

XU, C.; XU, K.; GU, H.; ZHONG, X.; GUO, Z.; ZHANG, X. e XU, B.. **Dopamine as a robust anchor to immobilize funcional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticle.** . J. Am. Chem. Soc., 126. 2004. 9938.

YAO, N. e WANG, Z. L.. **Handbook of microscopy for nanotechnology..** Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/New York/London. 2005.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACEDO, M. A.; NAKAMURA, M. e TOMA, H. E. **Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 279(2-3). 2004. 210-217.

WALKER, M. M.; DIEBEL, C. E. ; HAUGH, C. V.; PANKHURST, P. M.; MONTGOMERY, J. C. e GREEN, C. R. . **Structure and function of the vertebrate magnetic sense.** Nature, 390(6658). 1997. 371-376.

WHITESIDES, G. M.. **Nanoscience, Nanotechnology and Chemistry.** Small, 1, 2005. 172-179.

V. K. ZWORYKIN, V. K.; J. HILLIER, J.; R. L. SNYDER, R.L.. ASTM Bulletin 117 (1942) 15.

PUBLICAÇÕES

Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes

Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Miguel A. Novak, Koiti Araki, Henrique E. Toma

Electrochemistry communications 2011, vol. 13, no1, pp. 72-74 ISSN 1388-2481

Catalytic properties of thioredoxin immobilized on superparamagnetic nanoparticles

Caterina G C M Netto, Eduardo H Nakamatsu, Luis E S Netto, Miguel A Novak, Andre Zuin, Marcelo Nakamura, Koiti Araki, Henrique E Toma

Journal of inorganic biochemistry. 02/2011; 105(5):738-744.

DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.02.006

Superparamagnetic Carbon Electrodes: A versatile approach for performing magnetic coupled electrochemical analysis of mercury ions.

Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Sergio H. Toma, Koiti Araki, Henrique E. Toma

Enviado para publicação (maio/2011)

Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples.

Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Koiti Araki, Henrique E. Toma

Enviado para publicação (maio/2011).

Synthesis of functionalized superparamagnetic nanoparticles for specific interaction with CNTS.

Autores: Andre Zuin, Henrique E Toma, Koiti Araki

BMIC - XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010

Angra dos Reis, RJ - 16 de agosto. Abstracts, 2010. p. 71-71.

ANEXO 1

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

OBJETO FUNDAMENTAL:

O MOMENTO MAGNÉTICO (μ)

$$d\mu = IdS$$

$$\mu = \int d\mu = I \int dS.$$

O MAGNETON DE BOHR

$$9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$

$$I = -e/\tau$$

PERÍODO ORBITAL:

$$\tau = 2\pi r/v$$

Momento angular do elétron
Igual a $\hbar$ no estado fundamental

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} \equiv -\mu_B$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Fig. 1.5 An electron in a hydrogen atom orbiting with velocity v around the nucleus which consists of a single proton.

Stephen Blundell. "Magnetism in Condensed Matter". Oxford University Press. (2001)

Albert Einstein (1879–1955)

Wander Johannes de Haas (1878–1960)

Fig. 1.2 The Einstein-de Haas effect. A ferromagnetic rod is suspended from a thin fibre. A coil is used to provide a magnetic field which magnetizes the ferromagnet and produces a rotation. The experiment can be done resonantly, by periodically reversing the current in the coil, and hence the magnetization in the ferromagnet, and observing the angular response as a function of frequency.

Stephen Blundell. "Magnetism in Condensed Matter". Oxford University Press. (2001)

EFEITO EINSTEIN- DE HAAS
MAGNETIZAÇÃO → ROTAÇÃO

EFEITO BARNETT
ROTAÇÃO → MAGNETIZAÇÃO

MAGNETISMO RELACIONADO COM MOMENTO ANGULAR

Fig. 1.3 A magnetic moment μ in a magnetic field $\mathbf{B}$ has an energy equal to $-\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta$.

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

H é a força do campo magnético

B é a indução magnética
ou fluxo de densidade magnética

M é a magnetização

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

Suscetibilidade magnética

$$\chi_m = \chi V_m$$

Suscetibilidade magnética molar

Table 2.1 The magnetic susceptibility χ and the molar magnetic susceptibility χ_m for various substances at 298 K. Water, benzene and NaCl are weakly diamagnetic (the susceptibility is negative). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Al and Na are paramagnetic (the susceptibility is positive).

	$\chi / 10^{-6}$	$\chi_m / 10^{-10}$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
water	-90	-16.0
benzene	-7.2	-6.4
NaCl	-13.9	-3.75
graphite ()	-260	-31
graphite (⊥)	-3.8	-4.6
Cu	-1.1	-0.078
Ag	-2.4	-0.25
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	176	192
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2640	2.79×10^3
Al	22	2.2
Na	7.3	1.7

SUSCETIBILIDADE NEGATIVA: DIAMAGNÉTICO
SUSCETIBILIDADE POSITIVA: PARAMAGNÉTICO

Stephen Blundell. "Magnetism in Condensed Matter". Oxford University Press. (2001)

SUPERPARAMAGNETISMO

PRESENÇA DE UM ÚNICO DOMÍNIO MAGNÉTICO

EM PARTÍCULAS PEQUENAS ($<10^{-7}\text{m}$) A ENERGIA PARA A FORMAÇÃO DAS PAREDES DE BLOCH NÃO COMPENSA A DESMAGNETIZAÇÃO

Fig. 8.5 The energy density of a magnetic particle contains a term $K \sin^2 \theta$. The energy is minimized when $\theta = 0$ or π .

MAGNETIZAÇÃO PARALELA OU ANTI-PARALELA:

- ANISOTROPIA ESTRUTURAL
- ANISOTROPIA DE FORMA

$K \sin^2 \theta$ → alinhamento

$\Delta E = K V$ → Cte anisotropia*
volume

$KV \ll k_B T \rightarrow$

MAGNETIZAÇÃO FACILMENTE ALTERADA POR FLUTUAÇÕES TÉRMICAS

Stephen Blundell. "Magnetism in Condensed Matter". Oxford University Press. (2001)

(From Richard A. Flinn and Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition. 1990 by John Wiley & Sons, Inc.