



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO  
MAGNÉTICOS REVESTIDOS COM POLIDIMETILSILOXANO**

FRANCISCO NUNES DE SOUZA NETO

ANÁPOLIS  
FEVEREIRO DE 2012.

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS REVESTIDOS COM POLIDIMETILSILOXANO

FRANCISCO NUNES DE SOUZA NETO

---

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química)

---

ORIENTADOR: PROF.DR. OLACIR ALVES ARAÚJO

ANÁPOLIS  
FEVEREIRO DE 2012.

# FOLHA DE APROVAÇÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS  
REVESTIDOS COM POLIDIMETILSILOXANO

FRANCISCO NUNES DE SOUZA NETO

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada por:



---

Prof. Dr. Olacir Alyes Araújo (UEG)



---

Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme (UEG)



---

Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza (UnB)

ANÁPOLIS, GO - BRASIL  
FEVEREIRO 2012

*Dedico este estudo às pessoas mais importantes de minha vida que sempre estiveram ao meu lado me dando apoio, carinho, amor, força, alegrias, compreensão e satisfação para continuar esse caminho. Dedico a vocês: Joaquim e Maria Rosa (meus pais), Caroline (minha irmã) e a todos meus amigos.*

## AGRADECIMENTOS

*“Cada pessoa que passa em nossa vida é única. Sempre deixa um pouco de si e leva um pouco de nós. Há os que levaram muito, mas não há os que não deixaram nada. Portanto, sou uma pessoa privilegiada, pois tenho muito a agradecer”. Foram muitos, os que me ajudaram a concluir este estudo. Meus sinceros agradecimentos.*

*A Deus, por sempre iluminar meu caminho e me dar força de sempre seguir em frente, me fazendo alcançar mais uma conquista.*

*À meus pais Joaquim e Maria Rosa e minha irmã Caroline por acreditarem na minha capacidade e por estarem sempre ao meu lado me fornecendo apoio, confiança e carinho, “amo muito vocês”.*

*Ao Professor Olacir Alves Araújo, pois, com imenso apoio e credibilidade me mostrou a maravilhosa Ciência dos Polímeros. Obrigado pela paciência, serenidade, confiança, ensinamentos, amizade e alegrias o que proporcionou o desenvolvimento deste estudo de forma tão serena. Minha eterna admiração.*

*Ao professor José Divino dos Santos por todos os ensinamentos de vida através da disciplina de Termodinâmica que despertaram o questionamento científico através do senso crítico.*

*À professora Luciana Rebelo Guilherme por todo suporte técnico e por suas valiosas sugestões, além do ensinamento quanto à utilização de alguns aparelhos do laboratório de Central Analítica da Universidade Federal de Goiás.*

*À todos os meus queridos amigos do grupo de pesquisa Química de Materiais e Modelagem Molecular (QMMOL) que se tornaram verdadeiros irmãos diante de todo apoio, carinho, força, conhecimento e principalmente por compartilharmos momentos de trabalho, descontração, companheirismo e conversas. Eternos agradecimentos à todos vocês: Taciano, Jois, Paty, Helifas, Fernandinha, Luciana (Criaturinha “Xata” / Luzita), Cyro, Gabriel (Foguinho), Paula e Weslany.*

*À meus amigos de laboratório: Gilberto, Wanderson, Andreza (Pequena), Lambança (Thiago), Jefferson, Radesh (Júlio César), Wellington, Marquinho, Paulo, Tatih e*

*Marcelo (Baiano). Foi um privilégio ter ao meu lado pessoas tão maravilhosas como vocês. Nunca terei como agradecer-lhes pelo apoio, companhia, sorrisos. Jamais me esquecerei dos bons momentos em que convivemos no nosso “Enzimol”.*

*À Susu (Migona) por sempre me dar os melhores conselhos, cujos segui e sempre consegui êxito em meus dilemas. Sou eternamente grato à sua amizade.*

*Aos amigos de cotidiano: Rosana, Murilo, Suzane, Livia e Fernanda (Cunha), por toda sua amizade que, gentilmente, vocês sempre me permitiram desfrutar. Agradeço sua energia que, positivamente, muitas batalhas vocês me ajudaram a vencer. Agradeço de coração a todo carinho e gentileza que sempre puderam me dar.*

*Aos amigos do QTEA: Tarcísio, Alex, Maurício, Econômico (Wesley) e Gabriel, pela amizade desde a época de graduação.*

*Aos técnicos dos laboratórios de Química da UEG: Seu Fernando, Tia Valéria, Carminha, Dayane, Adrielle e Chris, por todo suporte técnico prestado.*

*Ao professor Paulo Souza do Instituto de Física – UnB pela ajuda na preparação das amostras e na obtenção das micrografias pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão.*

*Aos professores Aderbal Carlos de Oliveira e Vijayendra Kumar Garg do Instituto de Física – UnB pelas medidas Mössbauer e discussões realizadas.*

*Aos amigos da Central Analítica (UFG) Maykon Lemes e Gustavo Amorim pelo suporte prestado com as análises de DRX, TG e IR.*

*À UNESP em especial ao Laboratorio de Fisico-Quimica de Materiais coordenado pelo professor Celso Santilli e pela doutoranda Renata Kaminski pela medida de Ângulo de contato.*

*À CAPES pelo suporte financeiro durante todo o mestrado.*

*Lembro e agradeço às demais pessoas que também deram sua parcela de colaboração, não havendo aqui, infelizmente, condições de a todos nominarem, mas que foram importantes em algum momento da minha vida.*

*Muito Obrigado a todos!*

# CURRICULUM VITAE

## **1. FORMAÇÃO ACADÊMICA:**

- **2004 – 2008:** Graduação em Química Licenciatura – Universidade Estadual de Goiás.

## **2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:**

- **2008 – 2009:** Professor Substituto no Colégio Einstein e Colégio Carvalho (Anápolis – GO) ministrando disciplina de Química em nível médio.
- **2010/1:** Estágio Supervisionado na disciplina Química Fundamental (I) na Universidade Estadual de Goiás sob a orientação do prof. Dr. Olacir Alves Araújo.
- **2010/2:** Estágio Supervisionado na disciplina Química Experimental (I) na Universidade Estadual de Goiás sob a orientação do prof. Msc. Taciano Peres Ferreira.

## **3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR:**

- **2011:** Nanopartículas: Propriedades e Aplicações (6hs) – Universidade Federal de Goiás (UFG).
- **2011:** Caracterização de Nanomateriais (12hs) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- **2009:** Síntese de Compostos Bioativos (8hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
- **2009:** Planejamento e Modelagem Molecular de Fármacos (8hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
- **2009:** Introdução a Ciência e a Tecnologia dos Polímeros

- (8hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
- **2009:** Quimiometria (3hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
  - **2008:** Quimiometria no Controle de Qualidade de Fármacos (10hs) – Simpósio de Biotecnologia Molecular Industrial (Goiânia – GO).
  - **2007:** Oleoquímica (8hs) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL).
  - **2007:** Química Forense (8hs) – Universidade Federal de Alagoas (UFAL).
  - **2007:** Aspectos Químicos nos Monitoramentos Ambientais (6hs) – Associação Brasileira de Química (Natal – RN).
  - **2006:** Síntese Orgânica em Fase Sólida (5hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
  - **2006:** Estereoquímica e Bioatividade (5hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
  - **2005:** Química dos Colóides (5hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
  - **2005:** Validação de Metodologia Analítica (5hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).
  - **2005:** Degradação e Estabilização de Polímeros (5hs) – Universidade Estadual de Goiás (UEG).

#### **4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS**

- **2011:** 63ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC) – Goiânia (GO).
- **2011:** 34ª Reunião Anual da Sociedade de Química (SBQ) – Florianópolis (SC).
- **2011:** XXXI Escola de Verão em Química prof. Dr. José Tércio B. Ferreira – São Carlos (SP).
- **2010:** VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada da Pós Graduação – Anápolis (GO).
- **2010:** IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Ouro Preto (MG).



- **2010:** 33ª Reunião Anual da Sociedade de Química (SBQ) – Águas de Lindóia (SP).
- **2009:** V Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás – Anápolis (GO).
- **2009:** I Simpósio Nacional em Tecnologia e Desenvolvimento de Fármacos – Anápolis (GO).
- **2008:** I Simpósio em Biotecnologia Molecular Industrial – Goiânia (GO).
- **2007:** XLVII Congresso Brasileiro de Química (CBQ) – Natal (RN).
- **2007:** XXVI Encontro Nacional dos Estudantes de Química – Maceió (AL).
- **2006:** II Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás – Anápolis (GO).
- **2005:** I Semana de Química da Universidade Estadual de Goiás – Anápolis (GO).

## **5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

- I. SOUZA NETO, F.N.; ARAÚJO, O.A. *Preparação e Caracterização de óxidos magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano*. In: Anais da VI Jornada de Pesquisa e Pós – Graduação da Universidade Estadual de Goiás, 2011, Anápolis – GO.
- II. SOUZA NETO, F.N.; ARAÚJO, O.A. *Preparação e Caracterização de ferritas de ferro revestidas com polidimetilsiloxano*. In: Anais da 34ª Reunião da SBQ, 2011, Florianópolis – SC.
- III. LEMES, M.A.; SOUZA NETO, F.N.; SANTOS, P.L. OLIVEIRA, A.E. ARAÚJO, O.A. *Planejamento aplicado à síntese de nanopartículas de ferrita para a avaliação do rendimento e tamanho das partículas*. In: Anais da 34ª Reunião da SBQ, 2011, Florianópolis – SC.
- IV. LEMES, M.A.; GODINHO, M.S.; SOUZA NETO, F.N.; RABELO, D.; OLIVEIRA, A.E. ARAÚJO, O.A. *Previsão do tempo de estabilidade de nanopartículas em óleo isolante usando análise de imagens e calibração multivariada*. In: Anais da 34ª Reunião da SBQ, 2011, Florianópolis – SC.

- V. SILVA FILHO, S.M.; SANTOS, J.D.; SOUZA NETO, F.N.; ARAÚJO, O.A.; MARTINS, J.B.L.; TAFT, C.A. LONGO, E. *Calculations of polyaniline neutral and charged structures using quantum-mechanical AM1, HF and DFT methods*. In: Anais da IX SBPMat, 2010, Ouro Preto – MG.
- VI. FERREIRA, T.P.; ALVES, L.A.; SOUZA NETO, F.N.; CARVALHO, T.S.; RAMALHO, S.D. *Tratamento de efluente químico utilizando reagente de Fenton em indústria farmoquímica*. In: Anais da 33<sup>a</sup> Reunião da SBQ, 2010, Águas de Lindóia – SP.

## RESUMO

O desenvolvimento de nanopartículas magnéticas têm sido objeto de estudo, devido às possíveis aplicações em áreas do conhecimento como: física, química e biologia. Neste estudo foi realizada a síntese de óxido de ferro magnético e feito o seu revestimento polimérico com óleo de Polidimetilsiloxano (PDMS). Visando uma aplicação ambiental, as partículas de óxido de ferro magnético revestidas com PDMS foram testadas para o arraste e remoção de compostos orgânicos apolares em sistemas aquosos. O óxido de ferro magnético foi sintetizado pelo método da coprecipitação por hidrólise alcalina de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em meio aquoso. As partículas revestidas foram obtidas aquecendo-se misturas de óxido de ferro magnético e óleo de PDMS de 50 à 250°C por 30 minutos. Assim, obtiveram-se pós de partículas magnéticas com comportamento hidrofóbico. As amostras foram caracterizadas por: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (FTIR), difratometria de raios-X (DRX), titulação potenciométrica, análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), magnetização em função do campo magnético ( $M_x\overline{H}$ ), medição do ângulo de contato e espectroscopia Mössbauer. Os difratogramas de raios-X apresentaram picos que foram atribuídos à presença de estrutura cúbica de espinélio inverso com caráter superparamagnético confirmados pela medida de ( $M_x\overline{H}$ ). Com a técnica de MET verificou-se que as partículas de óxidos de ferro magnéticos revestidos poliméricamente apresentaram tamanho médio dos cristalitos de 10,95 nm com formato esférico. O espectro de infravermelho mostrou bandas de absorção em  $570\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação Fe-O em estrutura de espinélio inverso e banda de absorção em  $800\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação Si-O-Si, indicando a presença de PDMS nas partículas de óxido de ferro magnético. A análise termogravimétrica determinou a quantidade de material polimérico ( $9,7 \pm 4\%$ ) nas matrizes inorgânicas e através da medição do ângulo de contato, foi possível verificar que as amostras revestidas a 250°C apresentaram um maior caráter apolar em comparação às amostras revestidas a 50°C. As amostras sob temperatura ambiente (300K) apresentaram as fases (magnetita, maguemita e goetita) confirmadas com a espectroscopia Mössbauer. Foi possível, através da metodologia utilizada, obter partículas magnéticas revestidas com PDMS, cujas propriedades magnéticas e hidrofóbicas foram adequadas para a remoção de pequenas frações de líquidos hidrofóbicos da superfície da água, em escala de bancada.

**Palavras-chave:** Nanopartículas, Óxidos de ferro magnéticos, Polidimetilsiloxano, Remoção de compostos apolares.

## ABSTRACT

The development of magnetic nanoparticles has been a studying object, due to possible applications in knowledge areas as: physics, chemistry and biology. In this study was made synthesis of magnetic iron oxide and was made its polymeric coating with polydimethylsiloxane oil (PDMS). The aim was to investigate the effect of the magnetic iron oxide particles coated with PDMS, which can be used to enquiry from the dragging effects and removal of nonpolar organic compound in aqueous systems. The magnetic iron oxide was synthesized with the coprecipitation method by alkaline hydrolysis of ions  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in aqueous system. The coated particles were obtained by heating mixed magnetic iron oxide and PDMS oil from 50 to 250°C for 30 minutes. In this way was obtained magnetic dust particles with hydrophobic behavior. The samples was characterized by: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), Chemical analysis by potentiometric titration, thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometry (VSM), contact angle measurement and spectroscopy Mössbauer. The diffractogram of X-ray presented peaks that was assigned to presence of spinel structure with medium sized crystallites of 10,95 for the polymeric coated magnetic iron oxide confirmed by TEM with superparamagnetic character confirmed by VSM. The infrared spectrum showed absorption band in  $570\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the Fe-O bonding in inverted spinel structure and the absorption band in  $800\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the Si-O-Si, indicating the presence of PDMS on the magnetic iron oxide particles. The thermogravimetric analysis determined the amount of polymeric material ( $9,7 \pm 4\%$ ) on the inorganic matrices and through contact angle measurement, was possible verify that the coated samples at 250°C presented a bigger nonpolar character in comparison to the coated samples at 50°C. The samples under room temperature (300K) presented the phases (magnetite, maghemite, goethite) confirmed with the Mossbauer spectroscopy. It was possible through the used methodology, obtain magnetic particles coated with PDMS, which magnetic and hydrophobic properties was appropriate for the removal of small fraction of hydrophobic liquids of the water surface, in preliminary test.

**Keywords:** Nanoparticles, Magnetic iron oxide, polydimethylsiloxane, Removal of nonpolar compounds.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	26
2.1	ÓXIDOS DE FERRO .....	26
2.2	FERRITAS.....	26
2.2.1	MAGNETITA .....	29
2.3	MAGUEMITA.....	31
2.4	GOETITA.....	31
2.5	MÉTODOS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO.....	33
2.5.1	MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO .....	33
2.5.2	MÉTODO DE MICROEMULSÃO .....	34
2.5.3	MÉTODO SOL-GEL.....	35
2.6	POLIDIMETILSILOXANO .....	37
3	OBJETIVOS.....	44
3.1	OBJETIVO GERAL.....	44
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
4.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....	43
4.2	SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS.....	44
4.3	PLANEJAMENTO APLICADO ÀS SÍNTESES DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS.....	46
4.4	REVESTIMENTO POLIMÉRICO DOS ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS COM PDMS .....	46
4.5	TESTE DE HIDROFOBICIDADE .....	48
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO E ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO – PDMS.....	48

4.6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	49
4.6.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO .....	50
4.6.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	50
4.6.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	50
4.6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	50
4.6.6	MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO.....	51
4.6.7	COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA .....	51
4.6.8	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO .....	52
4.6.9	TESTE PARA O ARRASTE DE SUBSTÂNCIAS HIDROFÓBICAS .....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
5.1	SÍNTESE DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO.....	54
5.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO .....	60
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	66
5.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	73
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	81
5.6	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO .....	83
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	88
5.8	MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO E TESTE DE HIDROFILICIDADE.....	90
6	CONCLUSÕES.....	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fórmula empírica do composto Hematita.

$\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Fórmula empírica do composto Maguemita.

$\alpha$  - FeOOH: Fórmula empírica do composto Goetita.

[R<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub>: Fórmula química geral do composto sílica.

$\theta$  = unidade de medida de ângulo.

°A: Unidade de medida de comprimento – Angstrom ( $1 \times 10^{-10}$  m)

°C: Unidade de medida de temperatura – graus Celsius.

AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Fórmula geral de ferrita do tipo espinélio.

ABO<sub>3</sub>: Fórmula geral de ferrita do tipo perovskita.

B<sub>hf</sub>: campo magnético hiperfino.

CFC: Estrutura cúbica de face centrada.

Cm<sup>-1</sup>: Unidade de medida de comprimento – Centímetros ( $1 \times 10^{-2}$  m).

DI: deslocamento isomérico.

D<sub>p</sub>: Diâmetro crítico superparamagnético.

DQ: deslocamento quadripolar.

DRX: Difractometria de raios-X.

emu/g: unidades eletromagnéticas por grama.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Fórmula empírica do composto Magnetita.

FTIR: Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho médio.

FWHM: *full-width at half maximum*.

H<sub>c</sub>: campo magnético coercivo.

HKL: Plano cristalográfico.

JCPDS-PDF: *Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts – Powder Diffraction File*.

K: Unidade de medida de temperatura – Kelvin.

- KOe: Unidade magnética – Kiloersted.
- KOH: Hidróxido de Potássio.
- $K_{PS}$ : Constante Produto de Solubilidade.
- $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ : Representação da estrutura química da ferrita.
- $M_5Fe_5O_{12}$ : Fórmula geral de ferrita do tipo granadas (garnets).
- MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- $MFe_{12}O_{19}$ : Fórmula geral de ferrita do tipo magnetoplumbita.
- mg: Unidade de medida de massa – miligramas ( $1 \times 10^{-3}$  g).
- mL: unidade volumétrica – mililitros ( $10^{-3}$  L).
- $Mol.L^{-1}$ : concentração molar.
- $M_S$ : magnetização de saturação.
- NaOH: Hidróxido de Sódio.
- $NH_4OH$ : Hidróxido de Amônio.
- Nm: Unidade de medida de comprimento – nanômetros ( $1 \times 10^{-9}$  m).
- OM: Óxido de ferro magnético.
- OM-PDMS: Óxido de ferro magnético revestido polimericamente com PDMS.
- PDMS: Óleo de Poldimetilsiloxano.
- pH: Potencial Hidrogeniônico.
- pOH: Potencial Hidroxiliônico.
- rpm: Rotações por minuto.
- TG: Análise Termogravimétrica.
- u.a: unidades arbitrárias.
- UEG: Universidade Estadual de Goiás.
- UFG: Universidade Federal de Goiás.
- UnB: Universidade de Brasília.
- UNESP: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de ferrita do tipo espinélio (Adaptado de: <a href="http://www.e-agps.info">www.e-agps.info</a> ).....	28
Figura 2: Representação da estrutura cristalina da magnetita (MAGALHÃES, 2008). .....	30
Figura 3: Representação da estrutura cristalina da goetita (MAGALHÃES, 2008)....	32
Figura 4: Representação do processo de síntese de óxido de ferro utilizando o método da coprecipitação. ....	34
Figura 5: Representação das estruturas das microemulsões: A/O; O/A (Adaptado de OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2004).....	35
Figura 6: Rota de síntese pelo método Sol-Gel.....	36
Figura 7: Representação estrutural de sílica. ....	37
Figura 8: Representação da estrutura química do PDMS. ....	39
Figura 9: Esquema da síntese de partículas de óxido de ferro magnético em meio aquoso utilizando KOH, NaOH e NH <sub>4</sub> OH como agente precipitante.....	45
Figura 10: Esquema mostrando o revestimento de partículas de óxido de ferro magnético com óleo de PDMS. ....	48
Figura 11: Representação das fórmulas dos hidróxidos de ferro formados após adição de base. ....	57
Figura 12: Esquema dos mecanismos reacionais para síntese de magnetita.....	57
Figura 13: Rendimento (%) em função do agente precipitante ( $x_1$ ) e velocidade de agitação mecânica ( $x_2$ ). ....	58
Figura 14: Perfil da otimização do rendimento (%) em função do agente precipitante e da rotação. ....	59
Figura 15: Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético precipitadas com NaOH, NH <sub>4</sub> OH e KOH. ....	61
Figura 16: Espectro de FTIR da amostra de óleo de PDMS. ....	62
Figura 17: Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido poliméricamente com óleo de PDMS à 250 °C. ....	64

Figura 18: Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido polimericamente com óleo de PDMS à 50 °C. ....	66
Figura 19: Difractogramas de raios-X das amostras de óxido de ferro magnético, obtidas com NH <sub>4</sub> OH, NaOH e KOH como agentes precipitantes.....	68
Figura 20: Pastilha de óxidos de ferro magnético precipitado com KOH (A), NH <sub>4</sub> OH (B) e NaOH (C).....	68
Figura 21: Difractogramas de raios-X do óxido de ferro magnético e OM-PDMS precipitados com NH <sub>4</sub> OH. ....	71
Figura 22: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM (NH <sub>4</sub> OH). ....	73
Figura 23: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM (NaOH). ....	74
Figura 24: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM (KOH). ....	74
Figura 25: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM-PDMS-1.....	78
Figura 26: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM-PDMS-3.....	78
Figura 27: Curva termogravimétrica das amostras de óxido de ferro magnético precipitadas com KOH, NaOH e NH <sub>4</sub> OH.....	81
Figura 28: Curva termogravimétrica das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido com PDMS, obtidas com NH <sub>4</sub> OH como agente precipitante.....	83
Figura 29: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de óxido de ferro magnético precipitadas com KOH, NaOH e NH <sub>4</sub> OH.....	84
Figura 30: Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de óxido de ferro magnético precipitada com NH <sub>4</sub> OH e óxido de ferro magnético revestido com PDMS.....	87
Figura 31: Micrografias das amostras de OM-PDMS-1.....	89

Figura 32: Histograma representando a distribuição de tamanho das partículas mostradas na Figura 31.....	90
Figura 33: Molhabilidade superficial das amostras de óxido de ferro magnético (NH <sub>4</sub> OH) (A); OM-PDMS-4 (B); OM-PDMS-3 (C); OM-PDMS-1 (D) e OM-PDMS-2 (E). .....	91
Figura 34: Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas: (a) superfície molhante; (b) predominantemente molhante; (c) e (d) não molhantes.....	92
Figura 35: Molhabilidade das superfícies das amostras OM (NH <sub>4</sub> OH), OM-PDMS-1,2,3 e 4 representadas pela medição do ângulo de contato. ....	92
Figura 36: Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo de PDMS em sistema aquoso antes (A) e depois (B) da aplicação com campo magnético externo. ....	93
Figura 37: Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo vegetal em sistema aquoso antes (C) e depois (D) da aplicação com campo magnético externo. ....	94
Figura 38: Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo lubrificante em sistema aquoso antes (E) e depois (F) da aplicação com campo magnético externo. ....	94

## LISTA DE TABELA

Tabela 1: Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados...	43
Tabela 2: Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....	44
Tabela 3: Planejamento experimental 2 <sup>2</sup> com pontos centrais.....	46
Tabela 4: Temperatura e tempo de revestimento polimérico do óxido de ferro magnético com óleo de PDMS. ....	47
Tabela 5: Resultados obtidos através do planejamento experimental. ....	58
Tabela 6: Identificação das amostras mais significativas. ....	60
Tabela 7: Correlação de número de ondas (cm <sup>-1</sup> ) com os grupos funcionais das amostras de óxido de ferro magnético precipitados com KOH, NaOH e NH <sub>4</sub> OH. ....	62
Tabela 8: Correlação de número de ondas (cm <sup>-1</sup> ) com os modos vibracionais na amostra de óleo de silicone (PDMS). ....	63
Tabela 9: Correlação de número de ondas (cm <sup>-1</sup> ) com os modos vibracionais das amostras de OM – PDMS – 1 e OM – PDMS – 2.....	65
Tabela 10: Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de óxidos de ferro magnéticos, usando a equação de Scherrer.....	70
Tabela 11: Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de OM e OM – PDMS, usando a equação de Scherrer. ....	72
Tabela 12: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras de OM (NH <sub>4</sub> OH, NaOH e KOH). Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B <sub>hf</sub> ) e área relativa (%) de absorção Mössbauer. ....	76
Tabela 13: Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras de OM-PDMS-1 e 3. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B <sub>hf</sub> ) e área relativa (%) de absorção Mössbauer. ....	80
Tabela 14: Magnetização de saturação (M <sub>s</sub> ), campo magnético coercivo (H <sub>c</sub> ) extraídos da Figura 29.....	86

Tabela 15: Magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo magnético coercivo ( $H_C$ ) extraídos da Figura 30.....	88
Tabela 16: Valores encontrados pela Estatística Descritiva pela técnica de MET em comparação com a técnica de DRX. ....	90

*Capítulo 1*  
*Introdução*

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico a partir dos anos 80 na área de ciências de materiais impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de uma nova categoria de materiais em dimensões nanométricas (ABDI, 2010). As nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais cujas dimensões variam na escala de 1-100 nanômetros (RAO & GECKELER, 2011). Esses materiais têm sido objeto de estudos e conquistaram significativo interesse científico e industrial nos últimos anos devido a aplicações tecnológicas como: lubrificantes para motores (LIN, KANG & WU, 2009), aplicações biomédicas como contraste para imagem por ressonância magnética (OH & PARK, 2011), separação de biomoléculas (LAN *et al.*, 2007), transportador de drogas e hipertermia (KHOSROSHAHI & GHAZANFARI, 2010).

Os óxidos de ferro ganharam muito destaque, especialmente à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), devido a sua baixa toxicidade e alta estabilidade química (SUN, LEE & ZHANG, 2008). A elevada área superficial e a reatividade das nanopartículas magnéticas podem limitar possíveis aplicações catalíticas e ambientais devido à rápida oxidação e hidrólise provocada pelo ambiente ou pelas condições experimentais convencionais, além de sofrerem facilmente agregação (CHOMOUCKA *et al.*, 2010). Uma solução para este problema vem sendo o recobrimento das partículas magnéticas com materiais inorgânicos biocompatíveis e polímeros (DURMUS *et al.*, 2011).

Os materiais híbridos são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem (JOSÉ & PRADO, 2005). Materiais híbridos magnéticos têm sido utilizados em aplicações tecnológicas, tais como, dispositivo de imagem, catalises (GHOSH *et al.*, 2011). A aplicação de materiais híbridos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Estes podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético (PERGHER *et al.*, 2005).

Neste trabalho foram preparados e caracterizados óxidos de ferro magnéticos revestidos com óleo de PDMS, dando ênfase à sua aplicação para o arraste e remoção de compostos apolares em sistemas aquosos.



*Capítulo 2*  
*Revisão Bibliográfica*

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ÓXIDOS DE FERRO

Óxidos de ferro são compostos comuns e estão amplamente distribuídos na esfera global: atmosfera, litosfera, hidrosfera, biosfera. Sua abundância natural, associada à facilidade de síntese em laboratório, e suas propriedades físicas e químicas torna-os potencialmente relevantes e interessantes em várias aplicações tecnológicas. São reconhecidos como óxidos de ferro os compostos que são formados pelos elementos químicos ferro (Fe) com oxigênio (O) tais como: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). São reconhecidos como hidróxi e óxido hidróxi de ferro os compostos que são formados pelos elementos químicos ferro com íon hidroxila tais como: goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e outros (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

A utilização de óxidos de ferro em áreas como biomedicina e biotecnologia vêm recebendo elevado destaque nas últimas décadas por apresentarem estabilidade química, biocompatibilidade, baixa toxicidade, grande área superficial podendo ser utilizado na química, física e biologia (TAI *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2011).

Para novas aplicações, novos métodos de sínteses devem ser desenvolvidos para possibilitar a obtenção de partículas em tamanhos menores que 10 nanômetros. Para a obtenção desses materiais destacam-se os métodos como: coprecipitação, microemulsão, micelas normais e reversas, sonoquímica dentre outros (FERNANDES & KAWACHI, 2010).

### 2.2 FERRITAS

As ferritas são uma mistura de óxidos de ferro combinado com óxidos de outros metais cuja representação química é,  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  ou  $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , onde M são cátions divalentes tais como:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (TORODOVIC *et al.*, 1992; DIAS *et al.*, 2005). De acordo com Dias e colaboradores (2005) as ferritas são divididas cristalograficamente em quatro sub-grupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita.

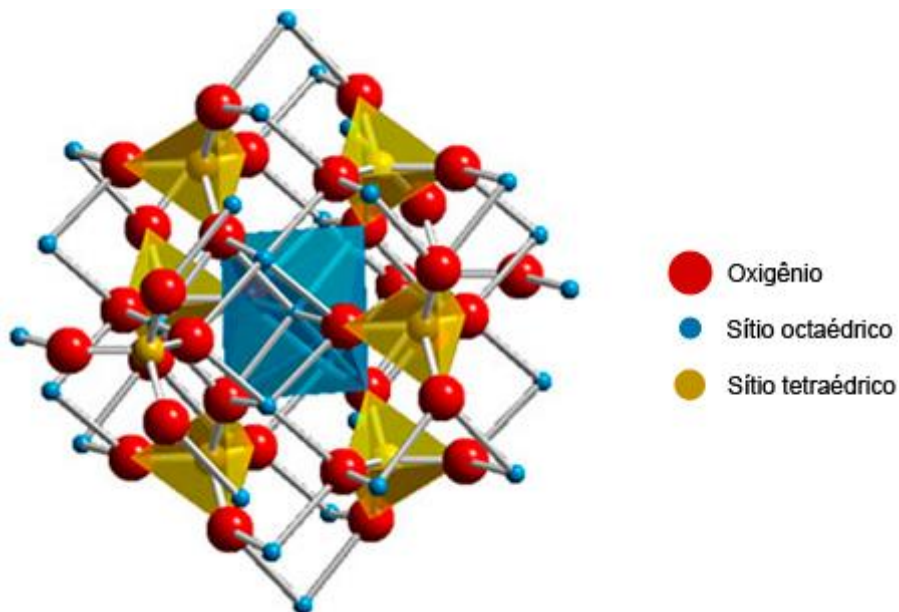
- Espinélio: As ferritas do tipo espinélio possuem estrutura cúbica de fórmula geral  $AB_2O_4$ , onde A são cátions divalentes localizados em sítios tetraédricos e B é o cátion de  $Fe^{3+}$  localizado em sítios octaédricos (APHESTEGUY *et al.*, 2010).
- Magnetoplumbita: As ferritas do tipo magnetoplumbita possuem estrutura hexagonal de fórmula geral  $MFe_{12}O_{19}$ , onde M são os cátions  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  (TEH, WONG & TILLEY, 2011).
- Granadas (garnets): As ferritas do tipo granada ou garnet possuem estrutura cúbica de fórmula geral  $M_3Fe_5O_{12}$ , onde M representa íons como ítrio (Y), Európio (Eu) ou Samário (Sm) (FIGUEIRO *et al.*, 2010).
- Perovskitas: As ferritas do tipo perovskitas possuem estrutura cúbica de fórmula geral  $ABO_3$ , onde A e B são íons metálicos e O pode ser haletos ou átomo de oxigênio (PECCHI *et al.*, 2011).

As ferritas do tipo espinélio são as mais estudadas científica e tecnologicamente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. As ferritas são comumente utilizadas em núcleos de transformadores e indutores de alta frequência de equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas empregados em telecomunicações e em radares (como isoladores, circuladores e absorvedores de radiação na faixa de microondas), barras para antenas, e gravação magnética de alta velocidade (BEZERRA *et al.*, 2006).

As estruturas do tipo espinélio caracterizam-se pelo empacotamento de íons oxigênio em um arranjo cúbico de face centrada, e se cristalizam com 8 átomos em cada célula unitária como mostrada na Figura 1 com os íons metálicos, A e B, correspondendo a 2 tipos de coordenação:

- Coordenação octaédrica: o íon metálico ( $B^{3+}$ ) está localizado no centro de um octaedro cujos vértices contêm átomos de oxigênio;
- Coordenação tetraédrica: o íon metálico ( $A^{2+}$ ) está localizado no centro de um tetraedro cujos vértices contêm átomos de oxigênio (DUARTE,

2005).



**Figura 1:** Estrutura de ferrita do tipo espinélio (Adaptado de: [www.e-agps.info](http://www.e-agps.info)).

De acordo com a ocupação desses sítios A e B a estrutura do tipo espinélio pode ser classificada como normal ou inversa:

- Na estrutura normal: 8 sítios tetraédricos são ocupados por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e os 16 sítios octaédricos são ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Na estrutura inversa: 8 sítios tetraédricos são ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$  e os 16 sítios octaédricos são igualmente ocupados por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (VEREDA, DE VICENTE & HIDALGO-ALVAREZ, 2008).

As ferritas do tipo espinélio compreendem uma classe de materiais inorgânicos com excelentes propriedades magnéticas, elétricas e ópticas (PAULO, 2006). A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons desemparelhados no orbital 3d e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos (GODOI *et al.*, 1999).

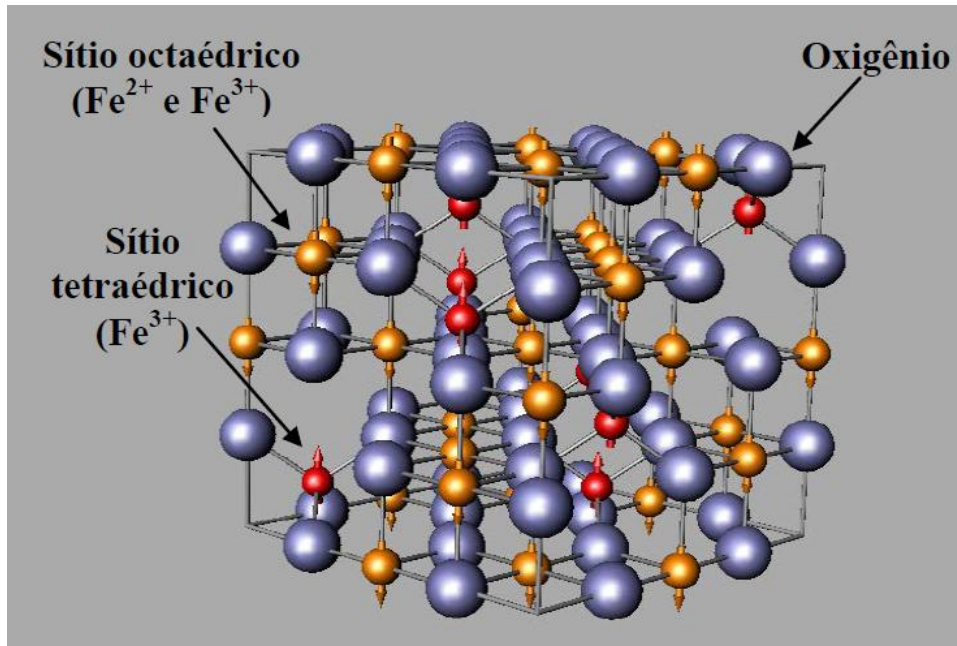
As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Muitas das aplicações destes materiais estão

diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais (GUIN, BARUWATI & MANORAMA, 2005).

Recentemente as ferritas ganharam um destaque no foco da ciência moderna como novas ferramentas de tecnologia devido à sua baixa toxicidade e biocompatibilidade. Na área biomédica, a nanotecnologia (ou nanobiotecnologia) tem o potencial de produzir avanços importantes na medicina moderna como em diagnóstico por imagem e terapêutica do câncer e no transporte de fármacos (BRZOWSKA & KRYSINSKI, 2009; TÖPFER & ANGERMANN, 2011). Como tentativa para resolução da problemática ambiental de remoção de poluentes tóxicos em água (remoção de metais pesados, compostos orgânicos) a adsorção tem se mostrado como uma boa alternativa devido a sua simplicidade, alta eficiência, facilidade de operação bem como a disponibilidade de uma ampla variedade de adsorventes (AI, ZHANG, ZHEN, 2011).

### **2.2.1 MAGNETITA**

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um importante óxido de ferro de coloração preta responsável pelo magnetismo nas rochas. Esta é um óxido de ferro misto que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de espinélio invertida, contendo ferro em estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons  $\text{Fe}^{3+}$  dividem-se igualmente entre os sítios octaédricos e tetraédricos como mostrada na Figura 2, (KLEIN & HURLBUL JR., 1993; TÖPFER & ANGERMANN, 2011).



**Figura 2:** Representação da estrutura cristalina da magnetita (MAGALHÃES, 2008).

Nanopartículas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> têm sido alvo de muitos estudos por apresentar ótimas aplicações em fluídos magnéticos, catalises, aplicações biotecnológicas e outros. A magnetita recentemente tem recebido mais atenção devido a suas aplicações em nanobiotecnologia principalmente como agente terapêutico antitumoral (GUO *et al.*, 2009).

A magnetita devido a suas propriedades magnéticas foi utilizada primeiramente na biologia e depois na medicina para a separação magnética de produtos bioquímicos e células (DRESCO *et al.*, 1999). A magnetita é muito estudada por sua importância econômica na indústria eletrônica principalmente na produção de componentes eletrônicos presentes em aparelhos de áudio e vídeo, e de informática (SANTANA, RAMOS & FABRIS, 2007). Devido à sua baixa citotoxicidade as mesmas têm recebido crescente atenção na área de biomateriais (MILES *et al.*, 2010).

O método mais comum para síntese de partículas de magnetita é pela coprecipitação a partir de soluções de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> usando hidróxido de metal alcalino (DRESCO *et al.*, 1999), redução de hematita a 400°C em atmosfera de 5% de H<sub>2</sub> e 95% de ar (SANTANA, RAMOS & FABRIS, 2007). Várias técnicas de sínteses de óxidos de ferro têm sido propostas alternativamente ao método da coprecipitação como: microemulsão, sonoquímica e micelas reversas (FERNANDES & KAWACHI,

2010). Na síntese da magnetita podem ser obtidos outros óxidos como maguemita e goetita.

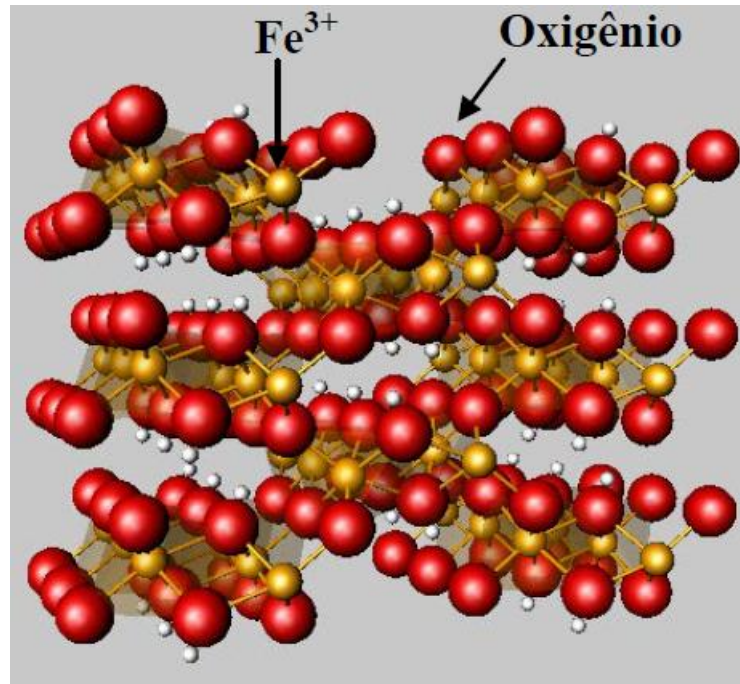
### 2.3 MAGUEMITA

A maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um mineral de coloração marron-avermelhada, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo um mineral metaestável, ou seja, oriundo da oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido ou da redução da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A maguemita apresenta propriedades físicas e estruturais similares às da magnetita. A maguemita apresenta estrutura do tipo espinélio inverso, com deficiência de ferro, quando comparado com a magnetita. A estrutura da maguemita possui vacâncias no retículo cristalino, com ausência de cátions bivalentes nas sub-redes localizados nos sítios octaédricos (ASUHA *et al.*, 2009; TEJA & KOH, 2009).

Devido à sua estrutura, partículas de maguemita têm sido utilizadas como: tintas de proteção anticorrosivas, bio-separação, sensores de gás. Os métodos para síntese de partículas de maguemita são: coprecipitação, microemulsão, sonoquímica, síntese sol-gel (DAREZERESHKI, 2010).

### 2.4 GOETITA

A Goetita ( $\alpha$ -FeOOH) é um mineral do grupo dos oxi-hidróxi. Ela possui uma estrutura ortorrômbica com cada Fe<sup>3+</sup> coordenados com três O<sup>2-</sup> e três OH<sup>-</sup>, formando octaédricos (Figura 3). Quando aquecido em temperaturas superiores a 200°C, sofre desidroxilação formando ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (LIU *et al.*, 2004; CHAPARRO *et al.*, 2006).



**Figura 3:** Representação da estrutura cristalina da goetita (MAGALHÃES, 2008).

A Goetita é um dos óxidos de ferro mais importantes no solo terrestre. É encontrado em amplas condições climáticas e condições hidrológicas, sendo um óxido termodinamicamente estável. Integra um conjunto geo-químico e ambiental de oxi-ânions e cátions em sua complexa matriz (BLAKEY & JAMES, 2003).

( $\alpha$ -FeOOH) é considerado um material importante que pode controlar a capacidade de sorção dos metais tóxicos nos solos. A sorção de metais pesados nas superfícies exteriores da goetita é fortemente influenciada por suas propriedades hidrolíticas. Metais como o Pb, Mn, Ni, Cu, Cd, Co, com uma elevada afinidade para os íons hidroxila em solução também têm uma elevada afinidade pelos grupos hidroxila da goetita (MOHAPATRA & S. ANAND, 2009).

A ampla disponibilidade da goetita associada com suas propriedades físicas e químicas tem permitido seu uso como catalisador heterogêneo ou matéria-prima para a catálise de diversos processos industriais, incluindo síntese de  $\text{NH}_3$ , reação sob alta temperatura para produção do gás hidrogênio, e desulfurização de gás natural (GUIMARÃES *et al.*, 2009).



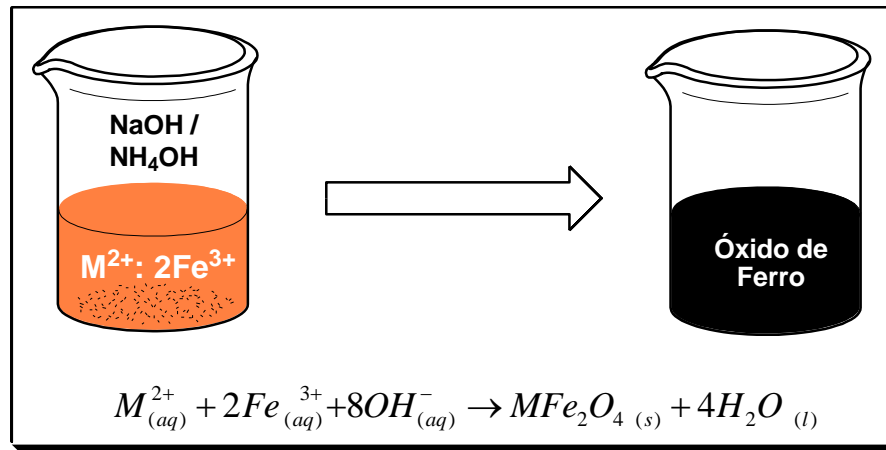
## 2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO

As nanopartículas de óxido de ferro podem ser preparadas por várias técnicas físicas e químicas. As rotas físicas incluem a redução de tamanho por meio de moagem de partículas micrométricas (CARREÑO *et al.*, 2008) dentre outras. Até o início da década de 70, as nanopartículas magnéticas eram obtidas por meio da moagem dos compostos naturais com o uso de tensoativos para facilitar a quebra dos mesmos, mas a desvantagem como o tempo necessário para se obter as partículas que dependendo do diâmetro da partícula desejada seriam necessários mais de 1000 horas e os diâmetros obtidos não tão pequenos (da ordem de 50 nm) inviabilizaram o processo (ROSENSWEIG, 1985).

### 2.5.1 MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO

O método de coprecipitação por hidrólise alcalina consiste na precipitação alcalina de íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em solução aquosa na proporção estequiométrica de 1:2 (ZHANG *et al.*, 2011). Este é o método para preparação de óxidos de ferro mais simples, com menor custo operacional sendo, portanto, o de maior utilização e com capacidade de produzir nanopartículas com diâmetro na faixa de 2 – 20 nm (IIDA *et al.*, 2007).

Este método foi primeiramente descrito por Khalafala e Reimers em 1973 que precipitou os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com Hidróxido de Potássio (KOH) aquecendo-os a 100°C obtendo a magnetita (ROSENWEIG, 1987). Posteriormente Massart e Colabores no final da década de 70, realizaram a mesma síntese, utilizando Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sob temperatura ambiente (VEREDA, DE VICENTE & HIDALGO-ÁLVAREZ, 2008). A Figura 4 mostra a representação do processo de síntese da magnetita utilizando o método da coprecipitação.



**Figura 4:** Representação do processo de síntese de óxido de ferro utilizando o método da coprecipitação.

Este é um método de baixo custo e conveniente para preparação de partículas de ferrita de ferro em grande quantidade. Este método produz partículas pequenas, de alta pureza. Além disso, o ajuste do tamanho das nanopartículas depende das condições de preparação tais como: pH da solução, a temperatura de reação, a concentração dos íons e o tipo da base utilizada (SOLER *et al.*, 2007).

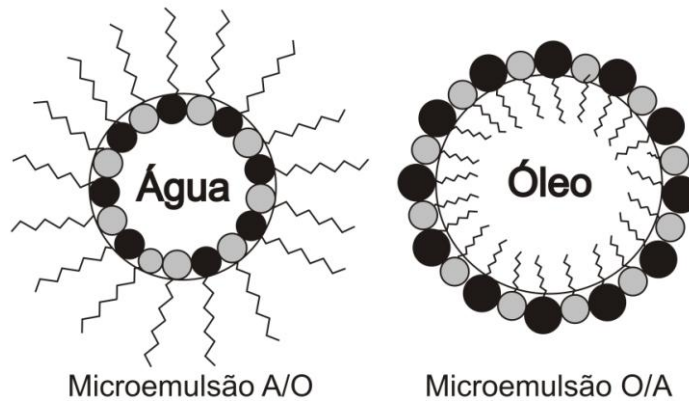
## 2.5.2 MÉTODO DE MICROEMULSÃO

As microemulsões são sistemas coloidais, cuja característica básica é a dispersão de uma fase em outra. No caso da microemulsão, estas fases são líquidas, sendo uma aquosa e uma orgânica. Para manter a estabilidade deste tipo de sistema, é necessária a presença de uma substância anfílica ou tensoativa e, muitas vezes, de um coadjuvante para a surfactação, formando sistemas ternários (CHIN & YAACOB, 2007).

Devido a interações intermoleculares, moléculas da fase aquosa tendem a se isolar da fase orgânica e isto ocorre com a interposição de moléculas de surfatante, originando os nanorreatores, dentro dos quais pode ocorrer uma reação química promovendo a geração de nanopartículas (FERNANDES & KAWACHI, 2010).

As microemulsões foram introduzidas na literatura por Hoar e Shulman, em 1943, ao descreverem sistemas transparentes formados espontaneamente quando óleo e água eram misturados com quantidades de tensoativos iônicos misturado a

um álcool de cadeia média. As microemulsões podem ser de dois tipos: O (óleo)/A (água) e A/O como mostrado na Figura 5. Geralmente, os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa e com emulsionantes que apresentam equilíbrio hidrófilo-lipófilo; as microemulsões do tipo A/O são formados quando a concentração da fase aquosa é baixa e com emulsionantes (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

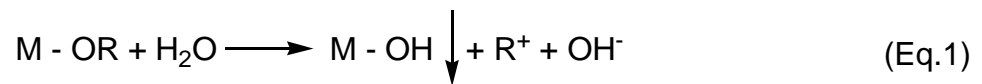


**Figura 5:** Representação das estruturas das microemulsões: A/O; O/A (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2004).

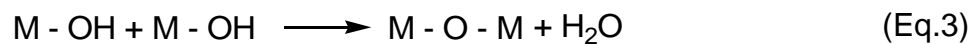
### 2.5.3 MÉTODO SOL-GEL

O processo sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial, em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos metálicos sobre vidros (HIRATSUKA, SANTILLI & PULCINELLI, 1995).

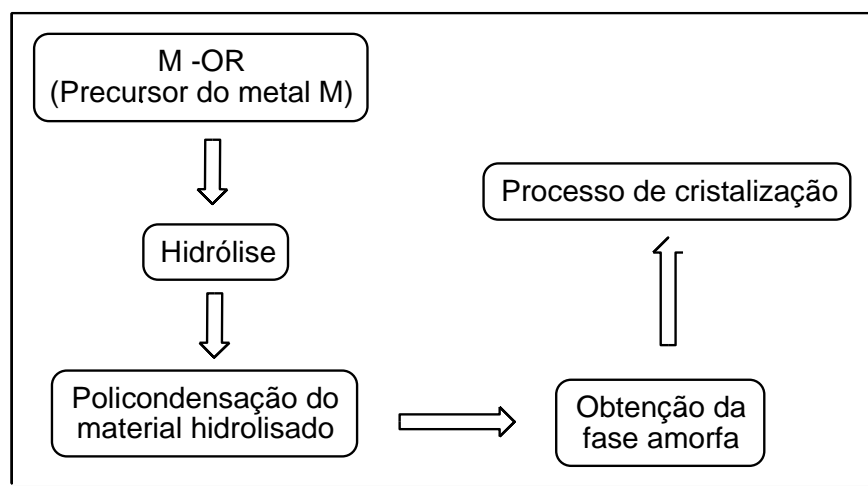
No método sol-gel, tem-se a formação de uma dispersão coloidal (sol) que através do processo de secagem forma uma matriz sólida (gel) (YAN, YIN, ZHOU, 2008). O termo “sol-gel” compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio heterogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon  $\text{OH}^-$  ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto numa reação típica (MOURÃO *et al.*, 2009):



onde M representa Si, Ti, Zr, Al e outros metais e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação (Equações 2 e 3):



Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico. O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente, estabilizantes. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanhos controlados, morfologia e estado de aglomeração (SONAWANE & DONGARE, 2006). A Figura 6 mostra um fluxograma descritivo para a rota de síntese sol-gel com as principais etapas de síntese.



**Figura 6:** Rota de síntese pelo método Sol-Gel.

## 2.6 POLIDIMETILSILOXANO

A silicona é um material amplamente utilizado na indústria química, sendo encontrado em diversos produtos e formulações. Por analogia com as cetonas, em 1901 o nome silicone foi escolhido por F.S. Kipping aos compostos de fórmula química genérica  $R_2SiO$  (GARCIA, FARIAS & FERREIRA, 2004).

As siliconas são compostos semi-orgânicos sintéticos, isto é, são polímeros heterogêneos cuja cadeia principal apresenta uma seqüência alternada de átomos de oxigênio e de silício com um ou mais grupos orgânicos ligados a cada silício. A fórmula química geral é  $[R_2SiO]_n$ , onde R são grupamentos orgânicos, que podem ser metil, etil ou fenil. Assim, esses materiais são constituídos de um esqueleto inorgânico formado por silício e oxigênio (  $-Si-O-Si-O-Si-O-$  ) com grupos laterais orgânicos ligados aos átomos de silício como mostra a Figura 7 (MARK, ALLCOK & WEST, 2005).

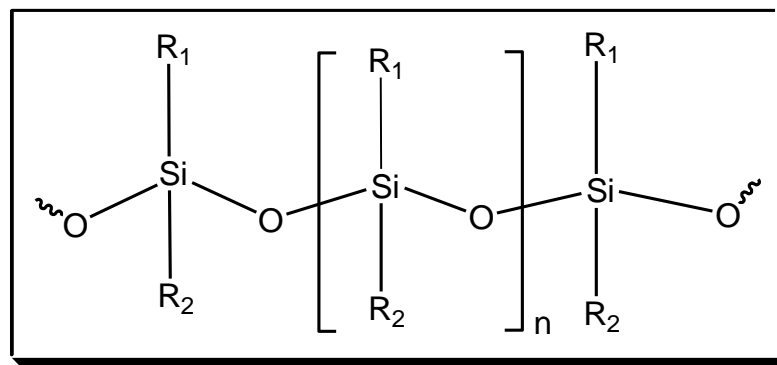


Figura 7: Representação estrutural de silicona.

Os polímeros de silicona, conforme a estrutura é mostrada na Figura 7 podem ser consideradas, quanto a sua composição, como um material intermediário entre os silicatos puramente inorgânicos e os polímeros orgânicos, constituindo-se na única classe de polímeros semi-inorgânicos que apresentam importância comercial. As siliconas com grupamentos metil são hidrofóbicas e, portanto, bons repelentes de água (MARK, ALLCOK & WEST, 2005).

As siliconas, face ao seu “esqueleto” de siloxano, apresentam uma alta resistência à degradação por exposição à radiação ultravioleta, ao intemperismo, efeito do ozônio e às temperaturas ambientais. São resistentes ao calor, em geral, de  $-45^{\circ}\text{C}$  a  $+145^{\circ}\text{C}$ . As propriedades das siliconas são, também, influenciadas pela possibilidade de variação no ângulo da ligação Si–O–Si (entre  $100^{\circ}$  e  $180^{\circ}$ ), bem como pela possibilidade de ocorrência de rotação nas ligações Si–O (GENOVESE & SHANKS, 2008).

As siliconas, por serem quimicamente inertes e resistentes à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes, se caracterizam pela grande longevidade com uma vida útil de, no mínimo, 10 anos e pela compatibilidade com os meios de aplicação. Adicionalmente, por serem inertes, não prejudicam o meio ambiente, não contaminando o solo, a água ou o ar. Além disso, quando incinerados, não provocam reações químicas que possam gerar gases e poluir a atmosfera. Muitos tipos de silicona são recicláveis e outros são de simples disposição, sem agressão ao meio ambiente (PAUL & MARK, 2010).

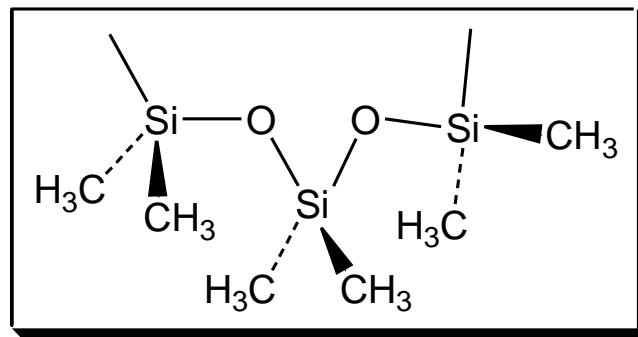
A síntese das siliconas, dependendo do comprimento da cadeia principal, do tipo dos grupamentos laterais e das ligações entre cadeias, pode dar origem a produtos com uma grande variedade de composições e propriedades, que podem se apresentar com uma consistência que varia do estado líquido (fluido) para a de gel ou de elastômero (borracha sintética) ou de resina (plástico duro). Desta maneira, variando o número de meros da cadeia polimérica e do grau de reticulação, têm sido produzidos diferentes produtos a base de silicona (LÖTTTERS *et al.*, 1996).

As siliconas, em face de suas fracas forças intermoleculares, apresentam diversas características próprias: baixa temperatura de solidificação; polímeros não reticulados, mesmo os de alta massa molecular permanecem líquidos em baixas temperaturas; alta permeabilidade a gases em filmes finos; ausência de cristalinidade em baixíssimas temperaturas; resistência ao envelhecimento, à luz solar, à umidade e à exposição a produtos químicos e baixa resistência mecânica (ALEXANDRU *et al.*, 2011).

As siliconas são insípidas e inodoras e fisiologicamente inertes. Têm, geralmente, estrutura acíclica e sua viscosidade pode variar bastante de acordo com o grau de condensação. Apresentam, conforme a sua estrutura, uma grande variação no peso molecular; os óleos, por exemplo, podem apresentar um valor de

“n” de até 40000. Os fluidos se caracterizam por apresentarem alta estabilidade sob tensões cisalhantes, um alto grau de compressibilidade, alta resistência elétrica, não ser inflamável e possuir baixa tensão superficial (SOMASUNDARAN, MEHTA & PUROHIT, 2006).

Polidimetilsiloxano (PDMS) é um óleo ou borracha reticulada de silicóna simples e acessível comercialmente, por apresentar a matriz inorgânica formada por um núcleo de silício e oxigênio Si-O e dois substituintes metila por átomos de silício, Figura 8 (NUNES, 2009; LEWICKI, LIGGAT & PATEL, 2009).



**Figura 8:** Representação da estrutura química do PDMS.

Numerosas aplicações médicas têm sido desenvolvidas para a utilização dos polissiloxanos tais como: próteses, órgãos artificiais, objetos de reconstrução facial, pele artificial e lentes de contato. Tais aplicações biomédicas conduziram aos estudos de biocompatibilidade envolvendo interações dos polissiloxanos com proteínas (CHUNG *et al.*, 2009).

# *Capítulo 3*

## *Objetivos*



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar partículas de óxido de ferro magnético, bem como realizar seu revestimento com óleo de Polidimetilsiloxano (PDMS), com o intuito de obter partículas magnéticas e hidrofóbicas e testar sua capacidade de separação de substâncias apolares de sistemas aquosos.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implantar metodologia de síntese de partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );
- Realizar um planejamento experimental variando os agentes precipitantes e velocidades de agitação mecânica temperatura de secagem constante ( $40^\circ\text{C}$ ) tendo como resposta o rendimento reacional e o tamanho das partículas;
- Caracterizar o material inorgânico,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , por difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região infravermelho médio (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), magnetização em função do campo magnético ( $M_x\vec{H}$ ), composição química por titulação potenciométrica, medição de ângulo de contato e espectroscopia Mössbauer;
- Revestir as amostras de óxido de ferro magnético com óleo de PDMS;
- Caracterizar as amostras de óxido de ferro magnético por DRX, FTIR, TG, MET, ( $M_x\vec{H}$ ), composição química por titulação potenciométrica, medição de ângulo de contato e espectroscopia Mössbauer;
- Testar sua capacidade das partículas magnéticas de separar compostos orgânicos apolares de sistemas aquosos.

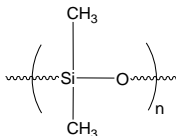
*Capítulo 4*  
*Metodología Experimental*

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético – PDMS estão listados na Tabela 1 e os equipamentos utilizados para as caracterizações estão listados na Tabela 2.

**Tabela 1:** Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Grau de Pureza
Ácido Clorídrico	HCl	Neon 37%
Brometo de Potássio grau analítico	KBr	Acrós Organic 99%
Cloreto de Estanho	SnCl <sub>2</sub>	Synth 95%
Cloreto de Mercúrio	HgCl <sub>2</sub>	Vetec 99,5%
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Dinâmica 98,5%
Hidróxido de Amônio	NH <sub>4</sub> OH	Neon 28%
Hidróxido de Potássio	KOH	Vetec 85%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec 99%
Óleo de Polidimetilsiloxano	 $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Vetec
Permanganato de Potássio	KMnO <sub>4</sub>	Vetec 99%
Sulfato Férrico	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Vetec 99%
Sulfato Ferroso Hexahidratado	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Vetec 99%

**Tabela 2:** Marca e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo	Instituição
Aparelho de Análise Térmica	Shimadzu	DTG – 60H	UFG
Cartucho de Extração	Digilab	25x80	UEG
Difratômetro de Raio-x	Shimadzu	XRD 6000	UFG
Espectrômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum 400	UFG
Espectromêtro de Mössbauer	Weiss		UnB
Estufa à vácuo	Marconi	MA 030	UEG
Magnetômetro	ADE Magnetcs	EV 7	UFG
Manta de Aquecimento	Quimis	Q321 A25	UEG
Medidor de Ângulo de Contato	Contact Angle System	OCA	UNESP
Medidor de pH	Marte	MB-10	UEG
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JEOL 1011	UnB
Mufla de Aquecimento	Fornitec	HW 1000	UEG
Prensa Hidráulica	Marconi	MA 098	UEG
Titulador Potenciométrico	Metrohm	Titrimo Plus 877	UEG
Ultra-som	Maxiclean	1450	UEG

## 4.2 SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS

As partículas de óxido de ferro magnético foram sintetizadas pelo método da coprecipitação, utilizando a metodologia descrita por DRESCO e colaboradores

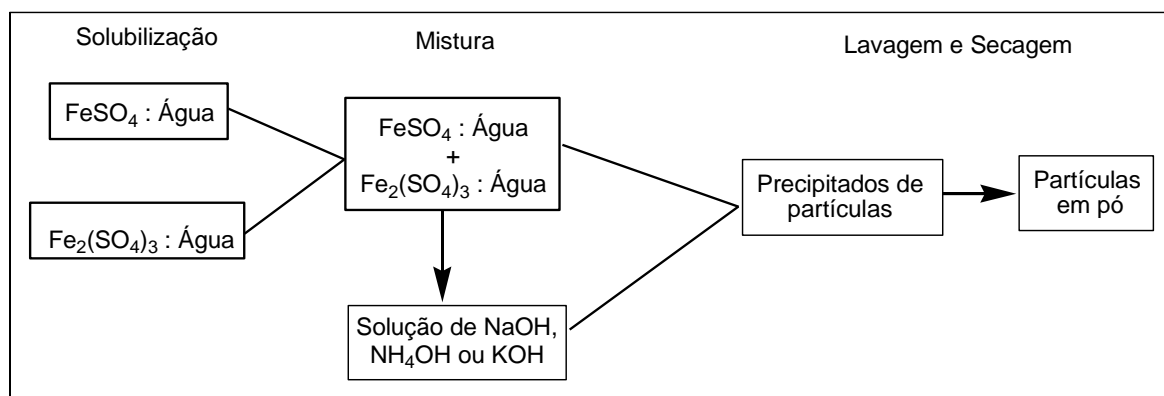
1999. O método propõe a coprecipitação dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em meio alcalino.

Preparou-se uma solução  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de íons ferro com proporção de 1:2 em mols de  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , com  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , utilizando ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e adicionou-se como agente precipitante em sistemas diferentes as espécies químicas: KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  com concentração de  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sob velocidade de agitação mecânica de 300 rpm.

Os sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram solubilizados em 500,0 mL de água destilada previamente degaseificada em banho ultra-sônico. Após a solubilização, foram adicionados 170,0 mL dos respectivos agentes precipitantes à solução. Ao se adicionar a solução alcalina à solução contendo os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  tiveram-se início os processos de nucleação e crescimento dos cristais.

Após a etapa da precipitação, o material foi deixado em repouso até sua decantação à temperatura ambiente. O precipitado de coloração preta foi isolado do sobrenadante por decantação utilizando um magneto colocado sob o béquer e posteriormente foi feita uma purificação com a lavagem do precipitado com água degaseificada até o filtrado atingir pH próximo à 7,0.

Após a purificação o precipitado foi isolado por filtração e seco em estufa à vácuo sob pressão reduzida a  $40^\circ\text{C}$ . Após sua secagem, o material foi triturado em almofariz de ágata. A Figura 9 representa resumidamente o processo de obtenção de partículas de óxido de ferro magnético em meio aquoso utilizando as 3 espécies precipitantes.



**Figura 9:** Esquema da síntese de partículas de óxido de ferro magnético em meio aquoso utilizando KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante.

### 4.3 PLANEJAMENTO APLICADO ÀS SÍNTESES DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS

Para avaliar a influência das variáveis no processo de síntese dos óxidos de ferro magnéticos foram realizados ensaios experimentais em duplicata de acordo com um planejamento experimental  $2^2$ , com 4 pontos fatoriais (níveis  $\pm 1$ ), 1 ponto central (nível 0) totalizando 5 ensaios (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2003). Este planejamento teve como objetivo avaliar o efeito do agente precipitante ( $x_1$ ) e velocidade de agitação mecânica ( $x_2$ ) com temperatura de secagem constante (40°C), como mostrada na Tabela 3, sobre o rendimento reacional das partículas de óxido de ferro magnético.

**Tabela 3:** Planejamento experimental  $2^2$  com pontos centrais.

Níveis	(-1)	(0)	(+1)
Agente Precipitante	NaOH	NH <sub>4</sub> OH	KOH
Agitação Mecânica / (rpm)	200	300	400

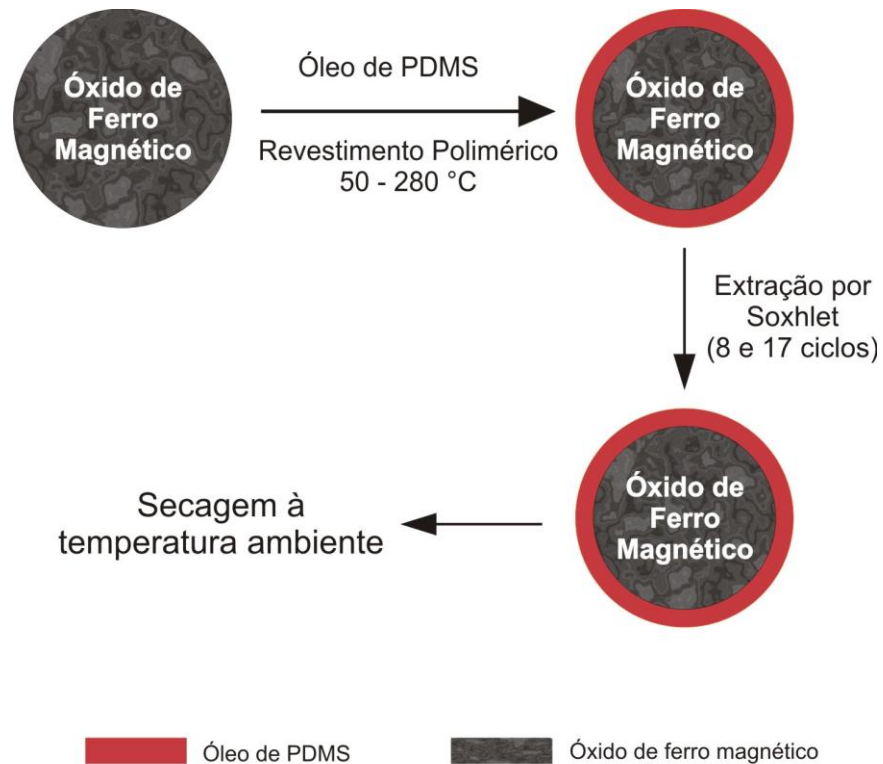
### 4.4 REVESTIMENTO POLIMÉRICO DOS ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS COM PDMS

Com as partículas de óxidos de ferro magnéticos previamente preparados como descritas no item 4.2, foram adicionados em 2,0 g de óxido, 5,0 mL de óleo de (PDMS). A mistura óxido de ferro magnético – PDMS foi levada à mufla de aquecimento e submetida a aquecimento por um determinado tempo conforme mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Temperatura e tempo de revestimento polimérico do óxido de ferro magnético com óleo de PDMS.

Temperatura / °C	Tempo / (minutos)	Código da Amostra
280	60	OM-PDMS-A
280	30	OM-PDMS-B
250	60	OM-PDMS-C
250	30	OM-PDMS-1
200	60	OM-PDMS-D
200	30	OM-PDMS-E
150	60	OM-PDMS-F
150	30	OM-PDMS-G
100	60	OM-PDMS-H
100	30	OM-PDMS-I
50	60	OM-PDMS-J
50	30	OM-PDMS-3

Após o aquecimento a mistura óxido de ferro magnético – PDMS foi deixada à temperatura ambiente para o resfriamento. O excesso de PDMS não reticulado foi removido através de extração por Soxhlet, com Hexano ( $C_6H_{14}$ ) por 2 e 4 horas, totalizando 8 e 17 ciclos respectivamente. Após esta etapa, a mistura foi deixada sob temperatura ambiente para evaporação do Hexano. A Figura 10 representa resumidamente, o processo de revestimento das partículas de óxido de ferro magnético com óleo de (PDMS).



**Figura 10:** Esquema mostrando o revestimento de partículas de óxido de ferro magnético com óleo de PDMS.

#### 4.5 TESTE DE HIDROFOBICIDADE

As partículas de óxido de ferro magnético – PDMS foram dispersas em um recipiente contendo água destilada e submetida à agitação para verificar seu comportamento em sistema aquoso.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO E ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO – PDMS

As amostras obtidas foram caracterizadas por: difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) (FTIR), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão (MET), magnetização em função do campo magnético ( $M_x \vec{H}$ ), composição química por titulação potenciométrica, medição de ângulo de contato e teste de hidrofobicidade e arraste de substâncias hidrofóbicas.



### 4.6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para a caracterização da estrutura cristalina e para estimativa do tamanho médio das partículas de óxido de ferro magnético. Os difratogramas de raio-x foram obtidos de amostras na forma de pó. Utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, calibrado em relação à linha em  $2\theta = 28^\circ, 466'$  do padrão de silício. As medidas foram feitas em varredura contínua no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , a uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

A identificação estrutural das amostras analisadas foi feita comparando os difratogramas obtidos com padrões tabelados disponíveis em bancos de dados “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF)*”.

A estimativa do tamanho médio dos cristalitos ( $D_{DRX}$ ) foi obtida pela determinação da largura à meia altura do pico mais intenso (FWHM: *full-width at half maximum*), aplicando a Equação de Debye-Scherrer conforme mostrada na Equação 4 (CULLITY, 1956):

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 4}$$

Neste estudo, avaliou-se o tamanho dos cristalitos de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético – PDMS, a partir da abertura a meia altura do pico de maior intensidade, cuja posição foi determinada previamente a partir dos dados fornecidos pelo software do equipamento. Às medidas foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – UFG.

#### **4.6.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à região do infravermelho médio. Esta técnica foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presente nas amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético – PDMS. Às medidas foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da UFG.

#### **4.6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

O comportamento térmico das amostras foi estudado utilizando um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H com razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura empregada variou de 25 à  $800^{\circ}\text{C}$  em suporte de amostra de Platina usando  $10,101 \pm 1,295 \text{ mg}$  das amostras. Às medidas foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da UFG.

#### **4.6.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

Os Espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de Ciência de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília – UnB. As medidas foram realizadas utilizando um transdutor *WEISS* de fabricação alemã que se move com aceleração constante. A fonte de radiação utilizada foi  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio (Rh), calibrado com uma folha fina de Fe.

#### **4.6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO**

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do departamento de Biologia Celular do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília

(UnB). Com o objetivo de se obter informações referente a morfologia e diâmetro médio das nanopartículas de óxido de ferro magnético precipitados com KOH, NaOH e NH<sub>4</sub>OH, e óxido de ferro magnético revestidas com PDMS sob temperatura de 50 e 250 °C. As medidas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão, modelo *JEOL JEM 1011*, Tóquio – Japão, operado a 100 kV e fotografadas com câmera *Gatan Ultrascan*.

As amostras analisadas foram dispersas em água e colocadas em ultrassom para melhor dispersão, uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma tela de cobre de microscópio com 200 mesh, coberta por uma membrana polimérica (Formvar) e posteriormente seca à temperatura ambiente.

#### **4.6.6 MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO**

As medições foram feitas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – “Vibrating Sample Magnetometer”), Quantum Design PPMS “Physical Property Measurement System”, da ADE magnetics modelo EV 7, com campo magnético de -20 à +20 k(Oe), à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da UFG.

#### **4.6.7 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**

As concentrações de Fe (II) e Fe (total) foram determinadas utilizando a metodologia descrita por Vogel e colaboradores (1972). Para a determinação de íons Fe<sup>2+</sup>, foram retirados 75,0 mL das soluções dissolvidas em HCl concentrado e transferidas para um béquer com capacidade volumétrica de 250,0 mL e titulados potenciometricamente com solução padrão de Permanganato de Potássio (KMnO<sub>4</sub>) em concentração de 0,02 mol.L<sup>-1</sup>.

A redução de íons Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> foi realizada adicionando-se 20,0 mL de HCl concentrado a solução titulada potenciometricamente anteriormente e aquecendo-se a mesma à temperatura entre 70-90°C e foi adicionado, gota a gota, e sob agitação, uma solução 15% de SnCl<sub>2</sub>, até a solução problema se tornar incolor. Posteriormente, a solução foi resfriada sob fluxo de água da torneira. À amostra fria

adicionou-se, de uma só vez, 10 mL de uma solução 5% de  $\text{HgCl}_2$ , resultando no aparecimento de um precipitado branco leitoso. Após dois minutos verteu-se, sobre a solução a ser titulada, 25,0 mL da solução de *Zimmermann-Reinhardt* e 400 mL de água. Procedeu-se em seguida à titulação da amostra com uma solução padrão de  $\text{KMnO}_4$   $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 4.6.8 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

O método direto mais utilizado para medidas de ângulo de contato consta da medida do perfil da gota de líquido (água deionizada com volume de  $5,0 \mu\text{L}$ ) depositada sobre uma superfície sólida. Estes se referem ao método da gota séssil (LUZ, RIBEIRO & PANDOLFELLI, 2008).

No método da gota séssil, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro-seringa. A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro. Às medidas foram feitas no departamento de Físico-Química da UNESP-Araraquara no Laboratório de Físico-Química de Materiais.

#### 4.6.9 TESTE PARA O ARRASTE DE SUBSTÂNCIAS HIDROFÓBICAS

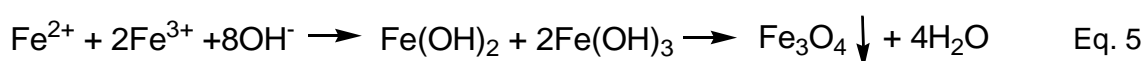
Para a verificação do arraste e remoção dos compostos apolares em sistemas aquosos foi depositada em superfície aquosa uma alíquota de óleo vegetal com a substância indicadora alaranjado de metila, óleo de silicone misturado com a substância indicadora azul de metileno, óleo lubrificante e óleo diesel e adicionado o óxido de ferro magnético revestido polimericamente. Em seguida, aproximou-se um ímã para provocar a movimentação da mancha de substância apolar.

*Capítulo 5*  
*Resultados e Discussão*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

Para a obtenção de óxidos de ferros magnético através do método da coprecipitação à temperatura ambiente, quando separadamente os agentes precipitantes KOH, NaOH e NH<sub>4</sub>OH em concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup> foram adicionados à solução contendo Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, o valor de pH ficou próximo à 9 utilizando o agente precipitante NH<sub>4</sub>OH e próximo à 13 utilizando as demais soluções. De acordo com Hosono e colaboradores (2009) na técnica de coprecipitação, os íons metálicos Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> são introduzidos em uma solução alcalina para a síntese de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a reação procede conforme indicado na Equação 5.



De acordo com este mecanismo reacional para a síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é necessário que a razão molar entre Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>2+</sup> seja igual a 2. Quando a síntese acontece em atmosfera oxidante (ar atmosférico) Fe<sup>2+</sup> é oxidado à Fe<sup>3+</sup> (Fe<sup>2+</sup> + O<sub>2</sub> → Fe<sup>3+</sup>) diminuindo assim a razão molar entre íons Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>2+</sup>. Portanto, manter a razão molar Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>2+</sup> igual a 2 é muito difícil. Para superar este problema é utilizado o borbulhamento de gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>) na mistura reacional. Isto não só diminui a cinética reacional de oxidação, como também reduz o tamanho das partículas (MAITY & AGRAWAL, 2007). A completa precipitação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre em valores de pH de 9-14, mantendo uma razão molar de Fe<sup>3+</sup>: Fe<sup>2+</sup> de 2:1 em ambiente oxidante ou não oxidante (GUPTA & GUPTA, 2005).

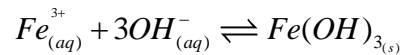
Quando um agente precipitante é adicionado a uma solução contendo íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, a substância com menor solubilidade irá precipitar primeiro. O pH no qual cada um destes íons precipitam pode ser determinado a partir da concentração inicial dos sais e dos produtos de solubilidade dos precipitados (EDRISSI & NOROUZBEIGI, 2010).

As constantes de produto de solubilidade (K<sub>PS</sub>) de Fe(OH)<sub>3</sub> e Fe(OH)<sub>2</sub> à 25 °C são 2,9x10<sup>-39</sup> e 4,1x10<sup>-15</sup>, respectivamente, descrita por Edrisi e Norouzbeigi (2010).

O pH no qual os hidróxidos  $Fe(OH)_3$  e  $Fe(OH)_2$  começam a precipitar e o pH da solução ao final da precipitação foram calculados como segue:

1. Precipitação do íon  $Fe^{3+}$ :

a. O cálculo de pH para o início da precipitação:



$$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = K_{ps}$$

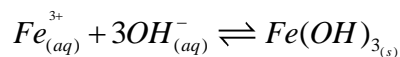
$$0,1 \cdot [OH^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[OH^-] = 2,714 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ logo } pOH = 12,57$$

$$\text{Como: } pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 1,43$$

b. Cálculo do pH ao final da precipitação:

Levando em consideração as condições de equilíbrio entre as espécies químicas  $Fe^{3+}$  e  $OH^-$ , o valor de pH no qual ocorre toda precipitação do íon  $Fe^{3+}$  será:



$$[OH^-] = 3 \cdot [Fe^{3+}]$$

$$[Fe^{3+}] \cdot (3 \cdot [Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$27 \cdot [Fe^{3+}]^4 = 2 \times 10^{-39}$$

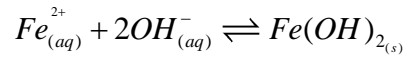
$$[Fe^{3+}] = 9,277 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \text{ portanto,}$$

$$[OH^-] = 3 \times 9,277 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [OH^-] = 2,783 \times 10^{-10} \text{ logo, } pOH = 9,55$$

$$\text{Como } pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 4,45$$

Portanto,  $Fe(OH)_3$  precipita com valores de pH na faixa de 1,43 – 4,45.

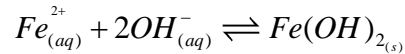
2. Cálculos similares foram utilizados para o íon  $Fe^{2+}$ :



$$[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = K_{ps}$$

$$0,05 \cdot [OH^-]^2 = 4,1 \times 10^{-15}, \quad pOH = 6,54$$

$$pH = 7,45 \text{ (início da precipitação)}$$



$$[OH^-] = 2 \cdot [Fe^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] \cdot [2 \cdot Fe^{2+}]^2 = 4,1 \times 10^{-15}$$

$$4 \cdot [Fe^{2+}]^3 = 4,1 \times 10^{-15}$$

$$[Fe^{2+}] = 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ portanto,}$$

$$[OH^-] = 2,02 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow pOH = 4,70$$

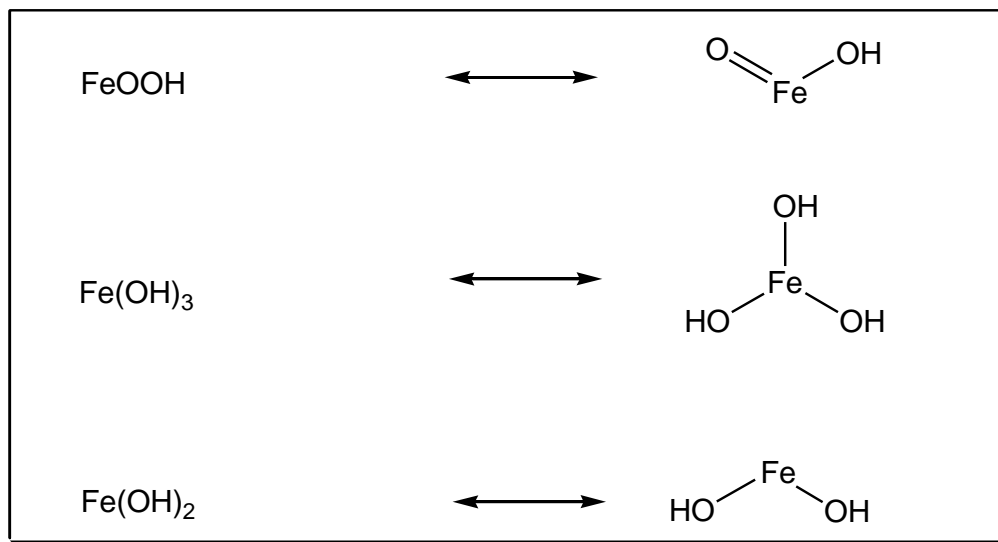
$$pH = 9,30 \text{ (fim da precipitação)}$$

Portanto,  $Fe(OH)_2$  precipita com valores de pH na faixa de 7,45 – 9,30.

Com a adição de solução alcalina à solução contendo íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , o íon  $Fe^{3+}$  precipitará como  $Fe(OH)_3$  inicialmente na faixa de pH 1,43 – 4,45. Adicionando-se mais solução alcalina à solução contendo os íons metálicos, o íon  $Fe^{2+}$  precipitará como  $Fe(OH)_2$  em valores de pH 7,45 - 9,30 e interagirá com  $Fe(OH)_3$  para produzir partículas de ferrita de ferro (EDRISSI & NOROUZBEIGI, 2010).

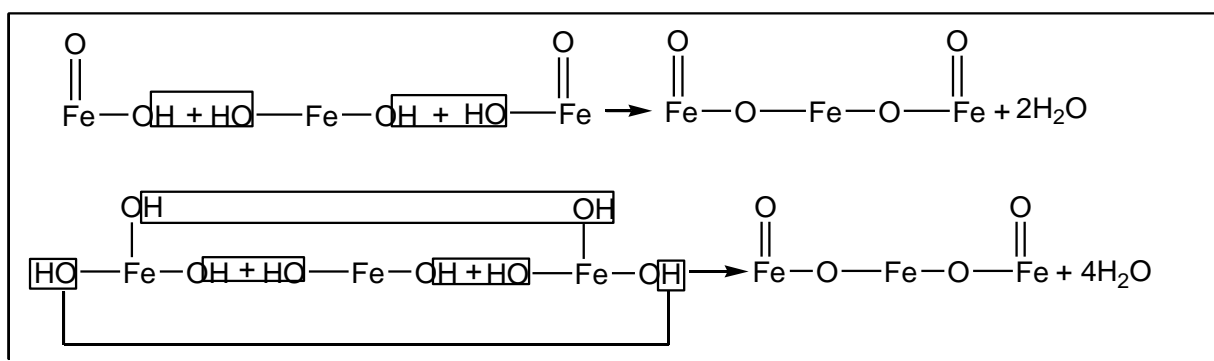
Em meio alcalino os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  foram convertidos em hidróxidos conforme mostrado nas Figuras 11 e 12 (MENG *et al.*, 2005):





**Figura 11:** Representação das fórmulas dos hidróxidos de ferro formados após adição de base.

Segundo Meng e colaboradores (2005) com o aumento de temperatura, os hidróxidos mostrados na Figura 11 cristalizam-se lentamente formando à magnetita, conforme mostrado na Figura 12.



**Figura 12:** Esquema dos mecanismos reacionais para síntese de magnetita.

Para previsão dos rendimentos reacionais utilizando diferentes agentes precipitantes e diferentes velocidades de agitação mecânica, foi realizado um planejamento experimental em duplicata e os resultados obtidos estão listados na Tabela 5.

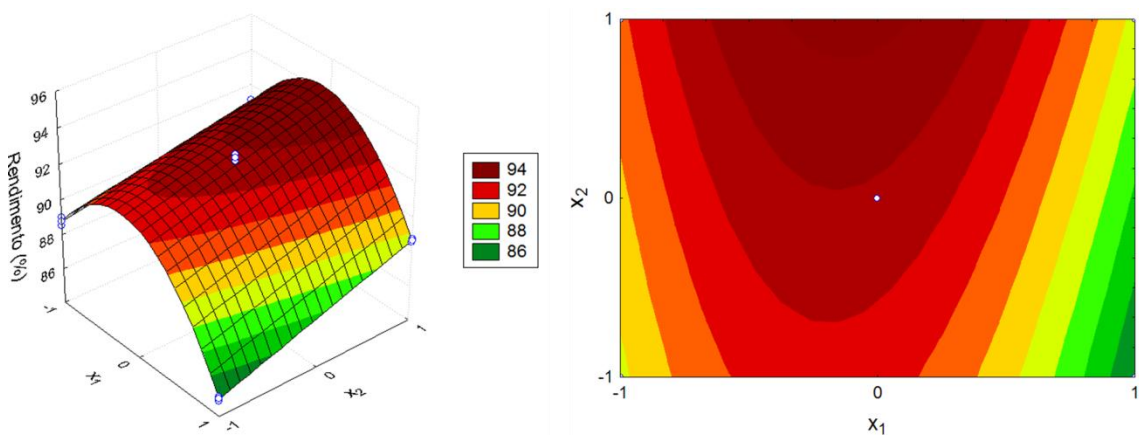
**Tabela 5:** Resultados obtidos através do planejamento experimental.

Experimento	Velocidade de Agitação/ (rpm)	Agente Precipitante	Média dos Rendimentos (%)	Desvio padrão ( $\sigma$ )
1	200 (-1)	NaOH (-1)	88,5	4,75
2	400 (+1)	NaOH (-1)	87,6	1,61
3	200 (-1)	KOH (+1)	86,8	2,47
4	400 (+1)	KOH (+1)	89,1	1,85
5	300 (0)	NH <sub>4</sub> OH (0)	96,3	1,55

Para a análise estatística dos dados foi obtida uma equação codificada (Equação 6) do modelo de regressão predito para a resposta Rendimento (%) em que  $y$  é o rendimento reacional, o efeito do agente precipitante é representado pela variável ( $x_1$ ) e velocidade de agitação mecânica é representado pela variável ( $x_2$ ) com temperatura de secagem constante (40°C).

$$y = 92,82 - 1,46x_1 - 4,52x_1^2 + 1,42x_2 + 0,41x_1 \cdot x_2 \quad \text{Eq.6}$$

A Figura 13 mostra a superfície de resposta dos efeitos das variáveis independentes codificadas sobre o Rendimento (%).



**Figura 13:** Rendimento (%) em função do agente precipitante ( $x_1$ ) e velocidade de agitação mecânica ( $x_2$ ).

De acordo com a superfície de resposta obtida observa-se que as regiões de nível (0) para o agente precipitante correspondente a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  e nível (0) para a velocidade de agitação mecânica (300 rpm) permitiu obter ferritas de ferro com maiores rendimentos reacionais.

Aplicando a função desejabilidade que tem como objetivo mostrar os máximos e mínimos em uma curva, foi estabelecido um ponto ótimo para a previsão do rendimento (%) (Figura 14). Para um rendimento de 93% é necessário utilizar o  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante e rotação de 300 rpm.

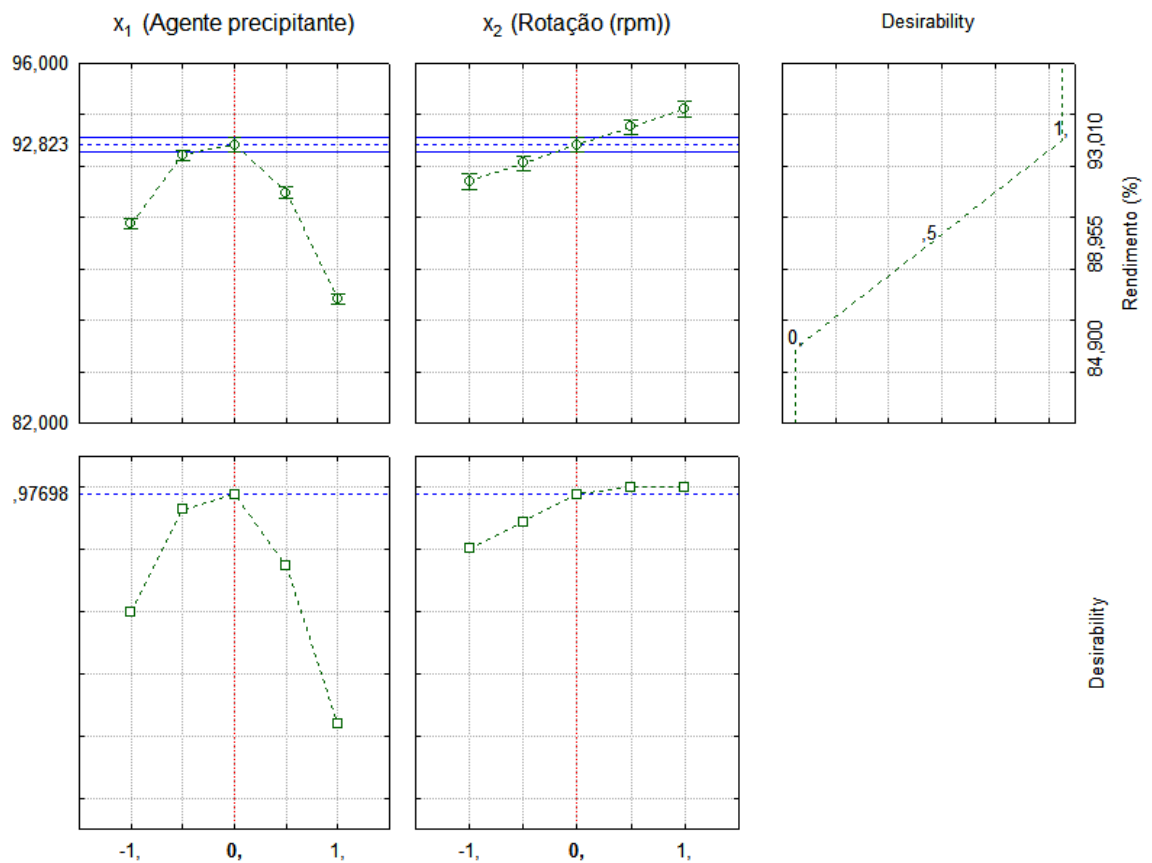


Figura 14: Perfil da otimização do rendimento (%) em função do agente precipitante e da rotação.

De acordo com resultados obtidos a partir do planejamento experimental conjuntamente com o tratamento estatístico, as amostras escolhidas para realizar o revestimento polimérico foram às sínteses de óxido de ferro magnético precipitado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## 5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

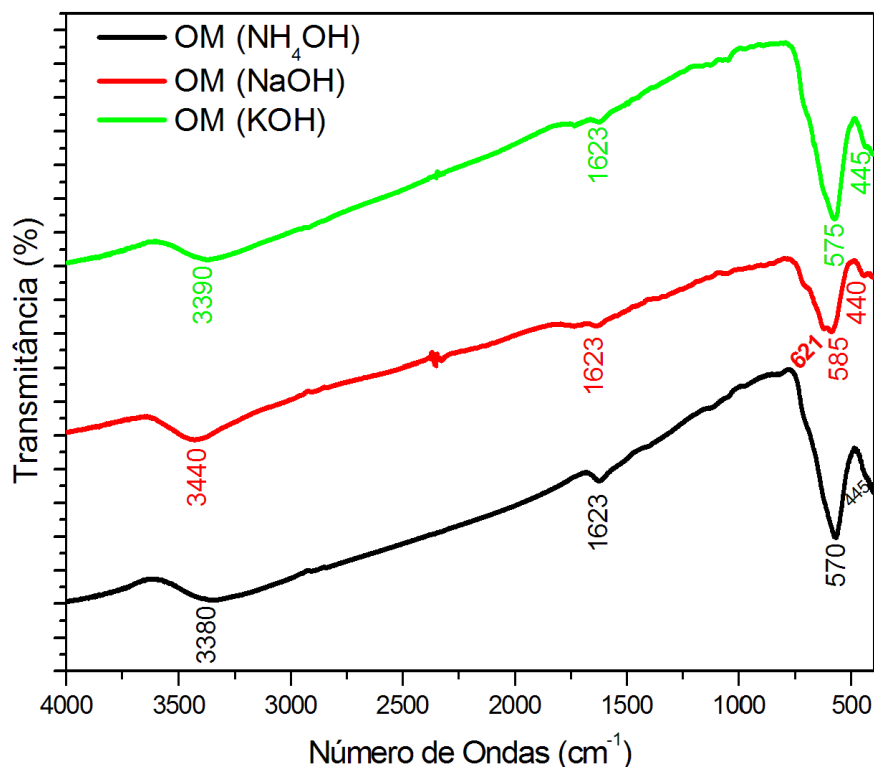
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica usada em análise qualitativa, sendo amplamente utilizada para a identificação de grupos funcionais.

As amostras que diferem quanto ao agente precipitante e hidrofiliçidade estão listadas na Tabela 6 com sua devida identificação.

**Tabela 6:** Identificação das amostras mais significativas.

Identificação	Agente Precipitante	Temperatura e Tempo de Encapsulamento	Ciclos em Extração por Soxhlet	Código
Óxido de Ferro Magnético	KOH	-	-	OM (KOH)
Óxido de Ferro Magnético	NaOH	-	-	OM (NaOH)
Óxido de Ferro Magnético	NH <sub>4</sub> OH	-	-	OM (NH <sub>4</sub> OH)
Óxido de Ferro Magnético revestida com PDMS	NH <sub>4</sub> OH	250 °C – 30 minutos	8	OM-PDMS-1
Óxido de Ferro Magnético revestida com PDMS	NH <sub>4</sub> OH	250 °C – 30 minutos	17	OM-PDMS-2
Óxido de Ferro Magnético revestida com PDMS	NH <sub>4</sub> OH	50 °C – 30 minutos	8	OM-PDMS-3
Óxido de Ferro Magnético revestida com PDMS	NH <sub>4</sub> OH	50 °C – 30 minutos	17	OM-PDMS-4

A Figura 15 mostra o espectro de infravermelho (FTIR) das partículas de óxido de ferro magnético, sendo que as mesmas foram precipitadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ .



**Figura 15:** Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético precipitadas com  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH}$ .

No espectro de FTIR na região abaixo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  encontram-se os modos de vibração da ligação Fe-O que caracteriza as fases dos óxidos de ferro. A Tabela 7 apresenta a correlação entre os modos vibracionais e suas respectivas bandas de absorção obtidas nos espectros mostrados na Figura 15.

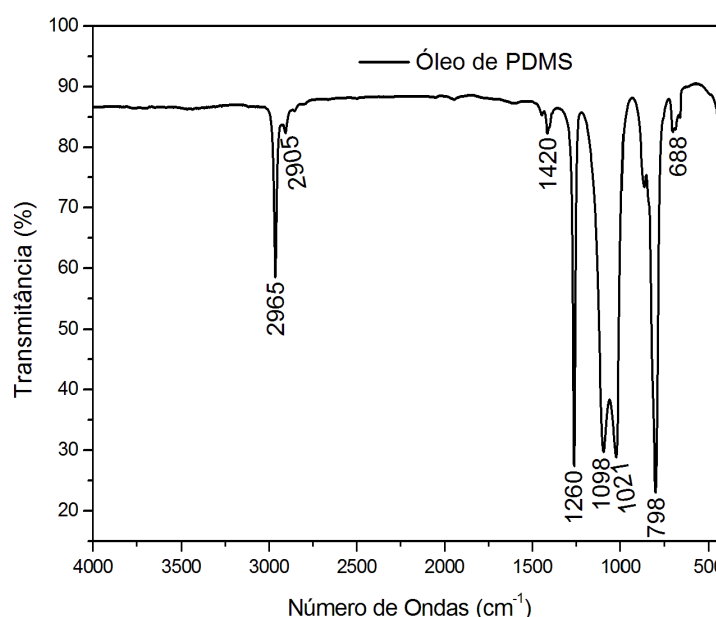
A banda de absorção fraca entre  $3430$  e  $3380 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento  $-\text{OH}$  presente na superfície dos óxidos (superfície hidroxilada). As bandas de absorção em aproximadamente  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas ao modo de vibração da deformação do grupamento  $-\text{OH}$ , provenientes de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílica dos óxidos metálicos (MA *et al.*, 2003; MAITY & AGRAWAL, 2007). As bandas de absorção em  $585$  e  $570 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O característico da fase da magnetita, correspondendo à vibração das ligações

entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , com o metal ocupando sítios octaédricos. A banda de absorção correspondente à vibração das ligações entre os  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  estão localizadas em aproximadamente  $440\text{ cm}^{-1}$  e nem sempre são observadas, pois possui uma intensidade fraca e pode ser facilmente sobreposta a banda em  $570\text{ cm}^{-1}$  (GOTIĆ & MUSIĆ, 2007; SOUZA *et al.*, 2008; CHEN, QIAN & ZHANG, 2008). Na amostra de óxido de ferro magnético precipitado com NaOH observa-se uma banda de absorção em aproximadamente  $620\text{ cm}^{-1}$  associada ao modo de vibração do estiramento Fe-O característico da fase da maguemita, banda de absorção que caracteriza um início de oxidação da amostra (LI *et al.*, 2011).

**Tabela 7:** Correlação de número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) com os grupos funcionais das amostras de óxido de ferro magnético precipitados com KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos Vibracionais
$\nu$ 3450 e 3445	Estiramento de H-O-H
$\delta$ 1635 e 1630	Deformação de H-O-H
$\nu$ ~ 620, 570 e 445	Estiramento de Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita e maguemita.

A Figura 16 mostra o espectro de FTIR da amostra de óleo de PDMS. A correlação entre os números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e os modos vibracionais da amostra do óleo de silicone (PDMS) é mostrada na Tabela 8.



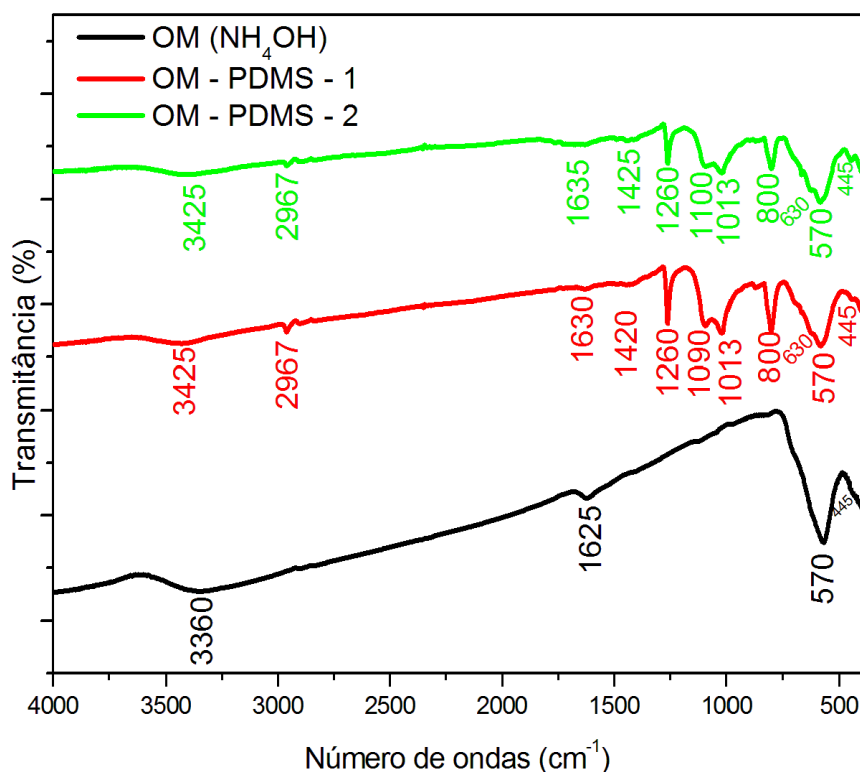
**Figura 16:** Espectro de FTIR da amostra de óleo de PDMS.

As bandas de absorção em 2965 e 2905  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento hidrogênio ligado à carbono com hibridização  $\text{sp}^3$ . Em 1420  $\text{cm}^{-1}$  tem-se banda de absorção característica da deformação  $-\text{CH}_3$ , confirmando o grupamento anterior (BRUNI *et al.*, 1999). A banda de absorção forte em 1260  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento  $-\text{Si-C}$ . As bandas de absorção forte em 1098 e 1021  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento simétrico da ligação  $-\text{Si-O-Si}$ . A banda de absorção em 798  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento assimétrico da ligação  $-\text{Si-O-Si}$ , enquanto a banda de absorção em 698  $\text{cm}^{-1}$  a deformação da ligação  $-\text{Si-O-Si}$  (BRUNI *et al.*, 1999; DE ALMEIDA *et al.*, 2010).

**Tabela 8:** Correlação de número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) com os modos vibracionais na amostra de óleo de silicone (PDMS).

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos Vibracionais
$\nu$ 2970 e 2900	Estiramento de H-C ( $\text{sp}^3$ )
$\delta$ 1415	Deformação de $-\text{CH}_3$
$\delta$ 1260	Estiramento de $-\text{Si-C}$
$\delta$ 1090 e 1020	Estiramento simétrico de $-\text{Si-O-Si}$
$\nu$ 800	Estiramento da ligação Si-O-Si
$\delta$ 698	Deformação da ligação Si-O-Si

A Figura 17 mostra o espectro na região do infravermelho do Óxido de ferro magnético precipitado com  $\text{NH}_4\text{OH}$  (OM ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )) e das amostras de óxido de ferro magnético revestidos com PDMS à 250°C. Como observado, às amostras apresentaram picos característicos relatados às amostras de óxido de ferro magnético, porém, algumas bandas de absorção características do PDMS foram encontradas. A correlação entre os números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e os modos vibracionais das amostras de OM ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e OM – PDMS – 1 e OM – PDMS – 2 é mostrada na Tabela 9.



**Figura 17:** Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido polimericamente com óleo de PDMS à 250 °C.

A banda de absorção fraca em 3360 e 3425  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento do grupamento -OH presente na superfície dos óxidos hidroxilados. As bandas de absorção fraca em 1635 e 1630  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração da deformação do grupamento -OH, provenientes de moléculas de água adsorvidas na superfície hidrofílicas dos óxidos metálicos (MA *et al.*, 2003; MAITY & AGRAWAL, 2007). As bandas de absorção em 2965  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento Hidrogênio ligado à Carbono com hibridização  $\text{sp}^3$  sendo confirmado, em 1410 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  com a banda de absorção fraca característica da deformação -CH<sub>3</sub>, confirmando o primeiro (YAMAURA *et al.*, 2004).

Pode-se destacar a banda de absorção forte em 1260  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento -Si-C, bem como a banda de absorção em 1100  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração do estiramento simétrico da ligação -Si-O-Si com o respectivo desdobramento em 1020  $\text{cm}^{-1}$  proveniente do acoplamento entre grupos metilas adjacentes em siliconas de cadeias longas. A banda de absorção em 800  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento assimétrico da ligação -Si-O-Si



(HADDAD *et al.*, 2004; DE ALMEIDA *et al.*, 2010). Estas bandas confirmam a presença de PDMS nos óxidos magnéticos.

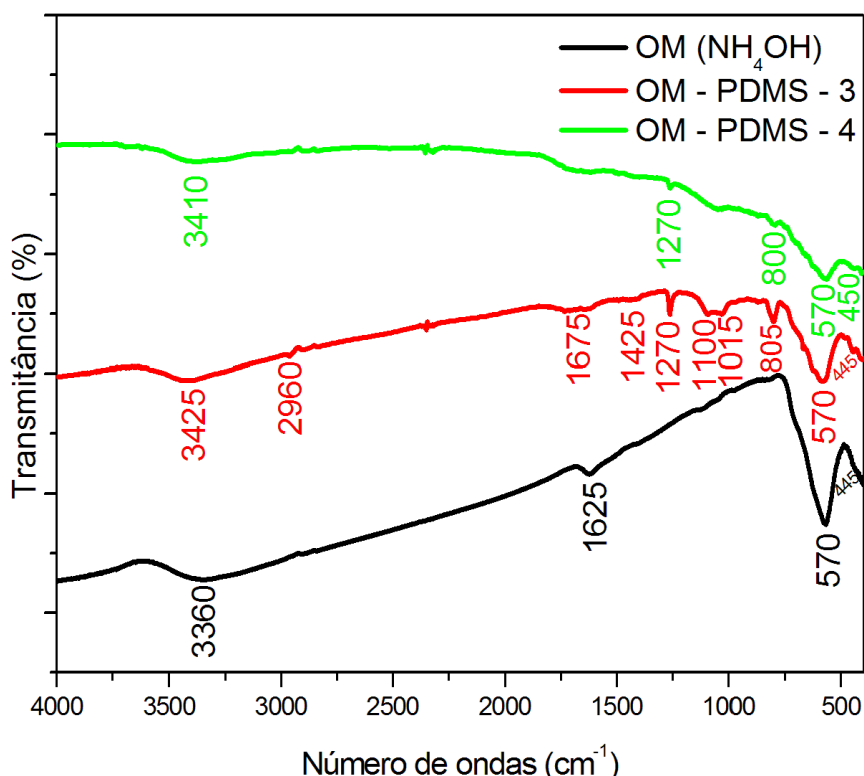
A banda de absorção em  $570\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O característico da fase da magnetita, correspondendo à vibração das ligações entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , com o metal ocupando sítios octaédricos (CHEN, QIAN & ZHANG, 2008; SOUZA *et al.*, 2008; EL-SHERIF, EL-MASRY & EMIRA, 2010). A banda de absorção correspondente à vibração das ligações entre os  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  estão localizadas em aproximadamente  $445\text{ cm}^{-1}$  (GOTIĆ & MUSIĆ, 2007; SOUZA *et al.*, 2008; CHEN, QIAN & ZHANG, 2008).

As amostras de OM – PDMS – 1 e OM – PDMS – 2 apresentaram uma banda de absorção em  $630\text{ cm}^{-1}$  associada ao modo de vibração do estiramento Fe-O característico da fase da magnetita indicando que o aquecimento durante o revestimento polimérico ocasionou a oxidação do material inorgânico (LI *et al.*, 2011).

**Tabela 9:** Correlação de número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) com os modos vibracionais das amostras de OM – PDMS – 1 e OM – PDMS – 2.

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos Vibracionais
$\nu$ 3450 e 3445	Estiramento de H-O-H
$\nu$ 2965	Estiramento de H-C ( $\text{sp}^3$ )
$\delta$ 1635 e 1630	Deformação de H-O-H
$\delta$ 1410 e 1400	Deformação de $\text{-CH}_3$
$\delta$ 1260	Estiramento de $\text{-Si-C}$
$\delta$ 1100 e 1020	Estiramento simétrico de $\text{-Si-O-Si}$
$\delta$ 800	Estiramento assimétrico da ligação $\text{Si-O-Si}$ e possível ligação $\text{-Fe-O-Si}$
$\nu$ 630	Estiramento da ligação Fe-O presente na magnetita
$\nu$ 580	Estiramento Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos

A Figura 18 mostra o espectro de Óxido de ferro magnético ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e OM – PDMS – 3 e OM – PDMS – 4. Os gráficos de óxido de ferro magnético aquecidos com PDMS à 50 °C apresentaram uma diminuição nas intensidades das bandas de absorção de PDMS quando comparados aos espectros mostrados na Figura 17. Este resultado sugere menor incorporação de PDMS às partículas magnéticas na temperatura 50°C.



**Figura 18:** Espectro de FTIR das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido polimericamente com óleo de PDMS à 50 °C.

Os resultados obtidos pela técnica de FTIR indicam que houve a incorporação de PDMS nas partículas de óxido de ferro magnético, podendo ser a formação de ligações químicas entre o substrato inorgânico e as cadeias poliméricas, ou o encapsulamento das partículas.

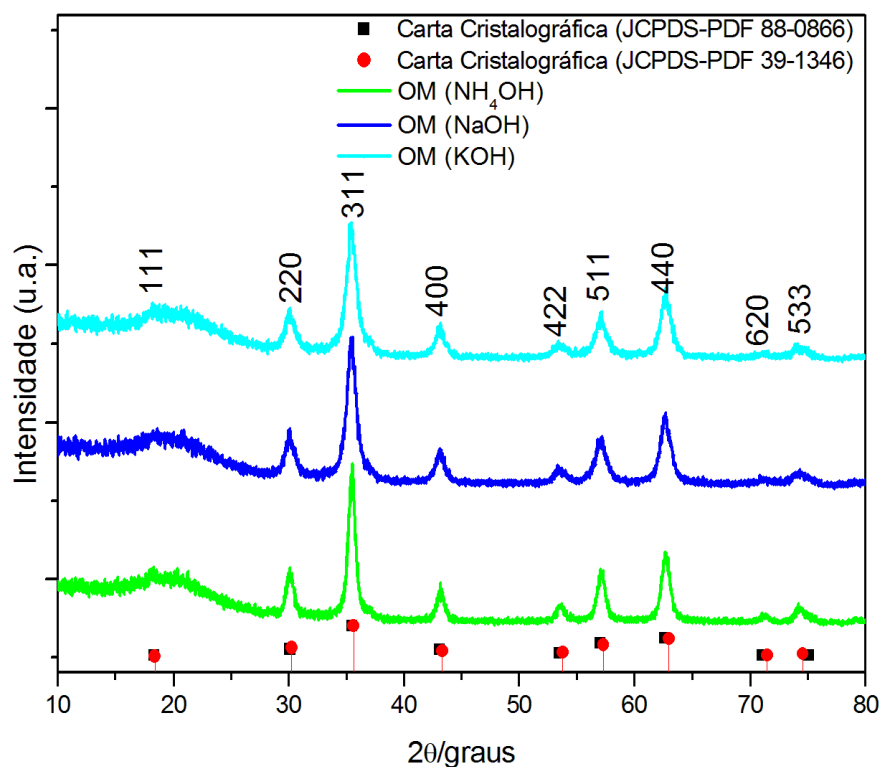
### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O método de difração de raios-X consiste em determinar a posição angular dos feixes que os raios-X exibem ao serem difratados pelo retículo cristalino de um

crystal. A difração de raios-X é baseada no fenômeno de interferência entre duas ondas. A interferência ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço resultando em um aumento ou diminuição na amplitude total da onda. A interferência construtiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda, resultando no aumento da amplitude total da onda e um aumento em sua intensidade. A interferência destrutiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda, resultando em uma diminuição na amplitude total da onda e uma redução em sua intensidade. O fenômeno de difração, por sua vez, ocorre quando duas ondas interferentes encontram um obstáculo de mesma ordem de grandeza de seus comprimentos de onda. Portanto, só é possível obter padrões de difração de camadas de átomos em um cristal se o comprimento de onda da radiação utilizada for comparável às dimensões dos átomos em um cristal, ou seja, a radiação deve ter o comprimento de onda em torno de 100 picômetros (pm), que corresponde à região dos raios -X (CULLITY, 1956; DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

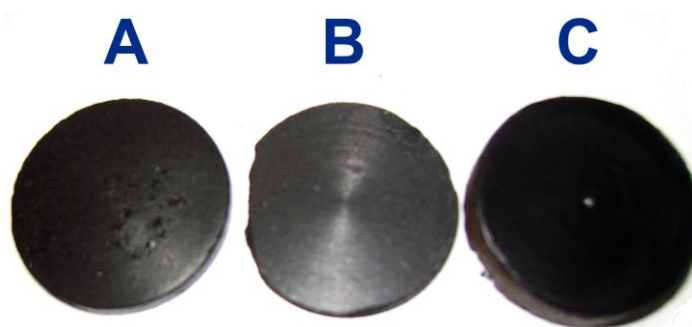
A identificação da estrutura cristalina dos óxidos de ferro magnéticos foi realizada pela técnica de difração de raios-X, visando determinar suas características estruturais quanto às fases cristalinas presentes e ao tamanho médio dos domínios cristalinos (CULLITY, 1956) em função dos agentes precipitantes a que foram submetidos.

A Figura 19 apresenta os difratogramas de raios-X dos óxidos obtidos. A formação da ferrita de ferro Magnetita ou Maguemita, cujas fórmulas empíricas são ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), foi evidenciada pela comparação entre os padrões de reflexões obtidos experimentalmente e as cartas cristalográficas correspondentes (JCPDS 88-0866 e JCPDS 39-1346). Concluiu-se que o sólido cristalizou-se no sistema cúbico de face centrada da estrutura do tipo espinélio, apresentando os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos representados pelos índices de Miller: (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0).



**Figura 19:** Difractogramas de raios-X das amostras de óxido de ferro magnético, obtidas com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , NaOH e KOH como agentes precipitantes.

Yamaura e colaboradores (2010) descreveram que magnetita e maguemita apresentam estruturas cristalográficas semelhantes (estrutura do tipo espinélio) podendo ser distinguida visualmente pela coloração. A magnetita é um sólido de coloração preta enquanto a maguemita apresenta coloração marrom. Portanto, de acordo com os dados de DRX e com a coloração obtida na síntese (Figura 20) conclui-se que a espécie predominante é a magnetita.



**Figura 20:** Pastilha de óxidos de ferro magnético precipitado com KOH (A),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (B) e NaOH (C).

O tamanho médio dos domínios cristalinos ( $D_{DRX}$ ) para os óxidos de ferro magnéticos foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação 4):

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde,  $D_{DRX}$  é o diâmetro médio do cristalito;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação Cu K  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ );

0,9= constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9);

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso;

$\beta$  = largura a meia altura do pico de maior intensidade (FWHM). Utilizou-se a largura e a meia altura de uma reflexão, descontando a largura intrínseca introduzida pelo tipo de difratômetro, utilizando-se um monocristal padrão. Assim teremos:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde, B é a largura a meia altura do pico mais intenso obtida da amostra;

b é a largura intrínseca obtida do cristal padrão. Utilizou-se o Silício como padrão.

A Tabela 10 apresenta os valores estimados do tamanho médio dos domínios cristalinos das partículas de óxido de ferro magnético precipitada com KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , onde estes valores foram calculados a partir da abertura a meia altura do pico de maior intensidade ( $2\theta \sim 35,45^\circ$ ), cujo valor foi determinado a partir dos dados fornecidos pelo software do equipamento (XRD 6000), considerando-se o pico mais intenso de cada difratograma representado pelo índice de Miller (3 1 1) característico de magnetita/maguemita mostrado na Figura 19.

**Tabela 10:** Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de óxidos de ferro magnéticos, usando a equação de Scherrer.

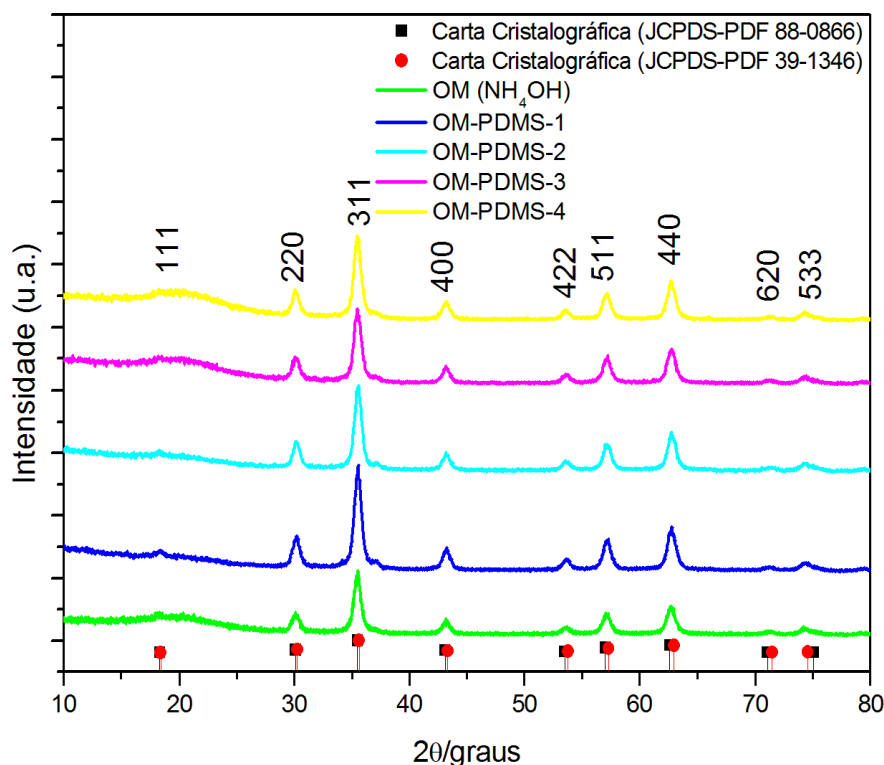
Amostra	Agente Precipitante	Parâmetro:			
		(h k l)	2 $\theta$ (graus)	$\beta$	Diâmetro médio do cristalito/ (nm)
Óxido de ferro magnético	NH <sub>4</sub> OH	3 1 1	35,46	0,0128	11,3
Óxido de ferro magnético	NaOH	3 1 1	35,44	0,0171	8,4
Óxido de ferro magnético	KOH	3 1 1	35,44	0,0176	8,2

Para a síntese das partículas dos óxidos de ferro magnéticos foi utilizada velocidade de agitação mecânica de 300 rpm. A diferença no tamanho entre as nanopartículas obtidas por coprecipitação com KOH, NaOH e NH<sub>4</sub>OH é consequência dos processos de nucleação e crescimento do grão durante a síntese. O NH<sub>4</sub>OH por ser uma base fraca produz um menor número de núcleos de óxido o que favorece o crescimento do cristal, resultando assim em cristalitos maiores. Quando são utilizados KOH e NaOH, bases fortes, ocorre a formação de um maior número de núcleos de óxido o que desfavorece o seu crescimento, resultando assim em cristalitos menores (GNANAPRAKASH *et al.*, 2007).

Concluiu-se que a metodologia utilizada resultou em partículas em escala nanométrica, não havendo distinção das fases cristalinas das estruturas de espinélio inverso cujos resultados estão em concordância com aqueles descritos por Morales e colaboradores (2010).

Os difratogramas das amostras de óxido de ferro magnético (NH<sub>4</sub>OH) e dos óxidos modificados com óleo de PDMS estão ilustrados na Figura 21. O difratograma de raios-X dos materiais consistiu em picos ligeiramente alargados e com baixa intensidade, como esperado para nanomateriais (LEGODI & DE WALL, 2007). As posições e intensidade dos picos no difratograma permitiram identificar a estrutura cristalina das amostras. As posições e a largura observadas para as

amostras de óxido de ferro magnético puro foram similares aos difratogramas das nanopartículas revestidas com PDMS, o que indica que a quantidade de óleo de PDMS adicionada a cada uma das amostras não influenciou nas propriedades estruturais cristalina das partículas.



**Figura 21:** Difratogramas de raios-X do óxido de ferro magnético e OM-PDMS precipitados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Quando as partículas de magnetita sofrem reações de oxidação, produtos como hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e maguemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) podem ser formados. Picos nas posições ( $2\theta = 23,5; 33,4; 37,6; 48,0$  e  $54,2$ ) relatados a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  não foram encontrados nos difratogramas, indicando que não houve a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  residual, sendo que este foi hidrolisado para a formação do óxido de ferro magnético. De acordo com as cartas cristalográficas, os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos representados pelos índices de Miller: (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) são característicos da magnetita e maguemita. Isso se deve ao fato de que tanto a maguemita como a magnetita apresenta o mesmo tipo de estrutura cristalina, estruturas com espinélio inverso, o que acarreta em valores semelhantes para as posições dos picos e suas intensidades relativas. Nessa escala a distinção entre magnetita e maguemita torna-se dificultada e a confirmação da fase

presente deve ser feita através de outras técnicas de caracterização como a espectroscopia Mössbauer (DAOU *et al.*, 2006).

A Tabela 11 apresenta os valores estimados do tamanho das partículas, calculados pela equação de Scherrer, considerando-se o pico mais intenso de cada difratograma mostrado na Figura 21. O pico de maior intensidade em todas as amostras foi representado pelo índice de Miller (311) característico de estrutura de espinélio inverso.

**Tabela 11:** Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de OM e OM – PDMS, usando a equação de Scherrer.

Amostra	Parâmetro:			
	(h k l)	2 $\theta$ / (graus)	$\beta$	Diâmetro médio do cristalito/ (nm)
OM (NH <sub>4</sub> OH)	3 1 1	35,46	0,0128	11,3
OM – PDMS – 1	3 1 1	35,51	0,0128	11,2
OM – PDMS – 2	3 1 1	35,53	0,0129	11,1
OM – PDMS – 3	3 1 1	35,50	0,0135	10,7
OM – PDMS – 4	3 1 1	35,48	0,0128	11,3

O tamanho médio dos domínios cristalinos ( $D_{DRX}$ ) das amostras revestidas foi calculado pela equação de Scherrer (CULLITY, 1956), utilizando-se o valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade plano (3 1 1) para as amostras de: óxido de ferro magnético (NH<sub>4</sub>OH), OM – PDMS – 1, OM – PDMS – 2, OM – PDMS – 3 e OM – PDMS – 4 obtive-se os respectivamente resultados (nm): 11,3; 11,2; 11,1; 10,7; 11,3. A determinação do tamanho médio dos cristalitos pela técnica de DRX recebe algumas críticas, uma vez que a FWHM dos picos difratados dependem tanto da cristalinidade quanto do diâmetro médio das nanopartículas (DINNEBIER & BILLINGE, 2008).

Zhang, Zhou e Lavernia (2003) estudaram diferentes formas de determinar o tamanho médio dos cristalitos utilizando a técnica de DRX. Em comparação com os resultados obtidos por MET com métodos de cálculo para a obtenção desses valores de forma teórica, a Equação de Scherrer é a que melhor se aproxima dos valores

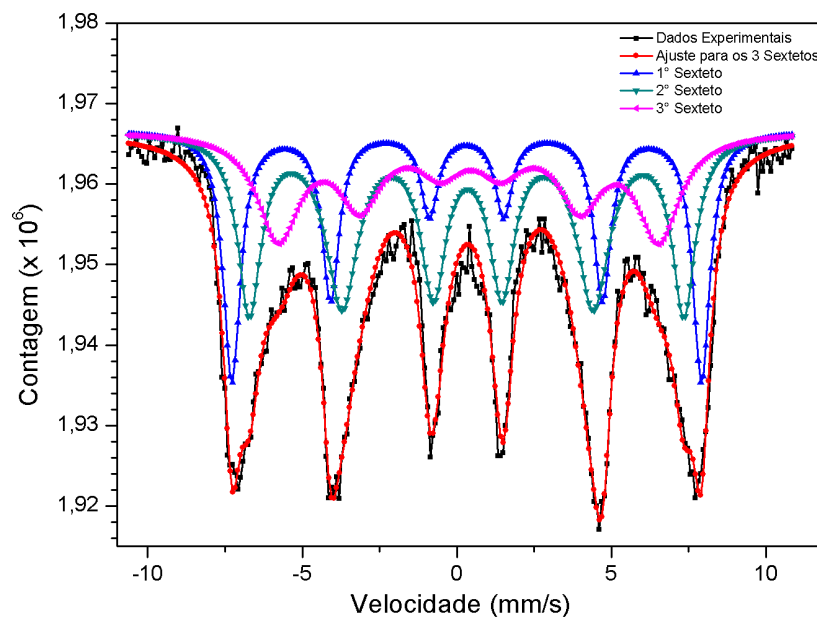


encontrados pela MET, com um desvio de aproximadamente 15%. Esse desvio justificaria, por exemplo, as amostras revestidas polimericamente apresentarem um diâmetro médio menor que a matriz inorgânica pura.

## 5.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer é baseada no chamado efeito Mössbauer, que consiste na absorção de radiação gama. A maioria das aplicações do efeito Mössbauer é devida a extrema seletividade, o que torna possível detectar variação muito pequena na energia envolvida. Embora não possa ser aplicada a qualquer elemento químico, esta técnica é de grande importância, sendo utilizada principalmente nos compostos que contém os elementos químicos Ferro e Estanho (GREENWOOD & GIBB, 1971).

Para complementar os resultados obtidos por DRX, analisaram-se as partículas de óxido de ferro magnético por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (300K). Os espectros foram ajustados utilizando o programa Mosswin. As Figuras 22, 23 e 24 mostram os espectros de Mössbauer obtidos para as amostras de óxido de ferro magnético precipitados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ .



**Figura 22:** Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

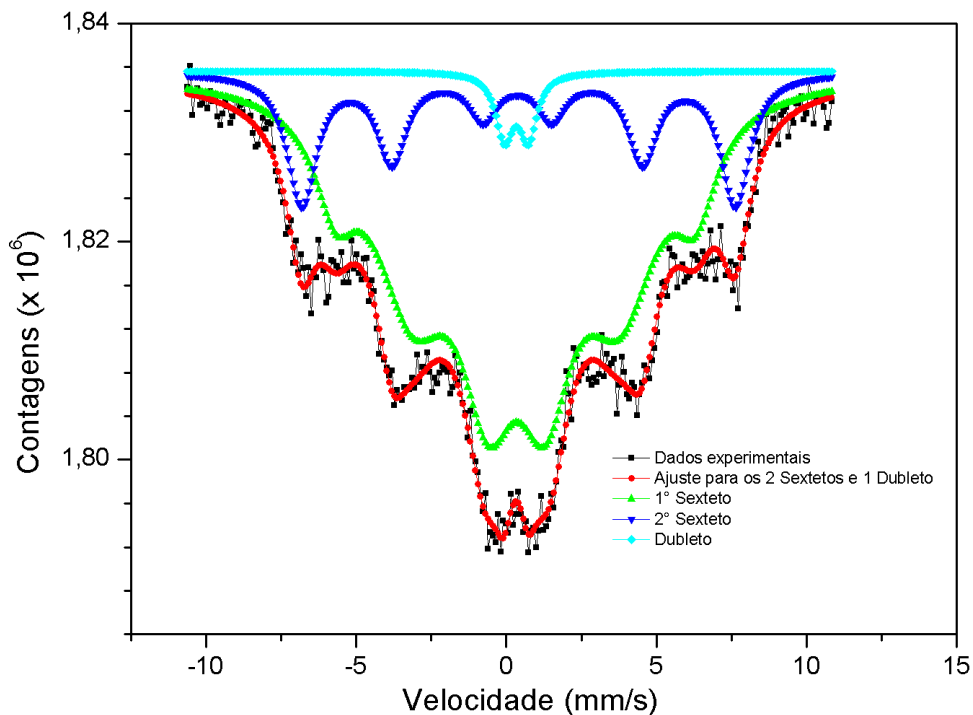


Figura 23: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM (NaOH).

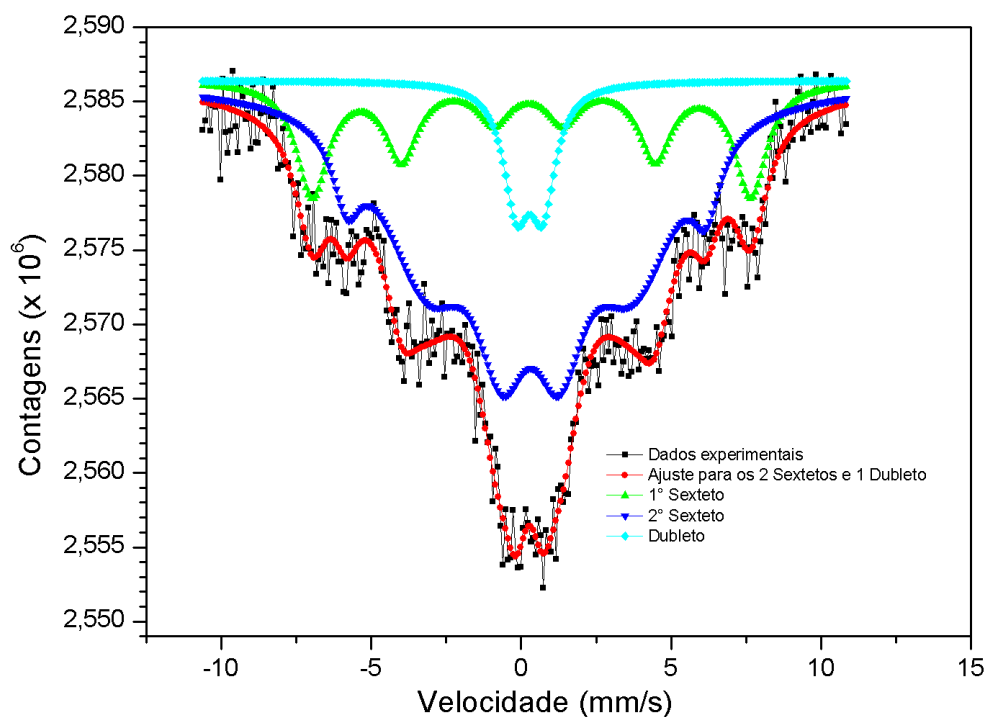


Figura 24: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM (KOH).

Os espectros Mössbauer obtido para as amostras de óxido de ferro magnético precipitados com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ , apresentado nas Figuras 22, 23 e 24, são formados pelas somatórias de dois sextetos magnéticos com linhas alargadas devido ao caráter nanométrico da amostra. Estes sextetos correspondem à posição

dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando os sítios tetraédricos (B) e octaédricos (AB), na estrutura cúbica de espinélio inverso ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) ( $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B$ ) (WANG *et al.*, 2008). Os dubletos encontrados correspondem aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  que são associados a partículas superparamagnéticas nos óxidos de ferro característico das fases maguemita e goetita (LÉON *et al.*, 2011).

Os valores hiperfinos (deslocamento isométrico, deslocamento quadrupolar e campo magnético hiperfino) obtidos pelo ajuste matemático dos espectros são apresentados na forma de sextetos e dubleto. Os valores obtidos no espectro à temperatura ambiente estão expressos na Tabela 12 em que os valores experimentais foram comparados com valores retirados da literatura *Mössbauer Mineral Handbook* (STEVENS *et al.*, 2002).

**Tabela 12:** Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras de OM (NH<sub>4</sub>OH, NaOH e KOH). Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B<sub>hf</sub>) e área relativa (%) de absorção Mössbauer.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (KOe)	Área (%)	Mineral
OM (NH <sub>4</sub> OH)	Sexteto 1	0,318	0,005	483,3	28,1	Magnetita
	Sexteto 2	0,335	-0,069	487	43,3	Maguemita
	Sexteto 3	0,406	-0,052	382,7	28,6	Maguemita
OM (NaOH)	Sexteto 1	0,333	-0,056	372,6	78,3	Maguemita
	Sexteto 2	0,392	0,040	448,5	19,0	Magnetita
	Dubleto	0,332	0,800	-	2,7	Goetita
Dados citado da Literatura						
Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (KOe)	Referência	Mineral
OM (NH <sub>4</sub> OH)	Sexteto 1	0,310±0,005	0,004±0,005	493±4	CZAKÓ-NAGY, 1981	Magnetita
	Sexteto 2	0,33±0,05	0,08±0,05	485±5	ABREU <i>et al.</i> , 1988	Maguemita
	Sexteto 3	0,35±0,05	-0,3±0,1	384±5	FORSYTH <i>et al.</i> , 1968	Maguemita
OM (NaOH)	Sexteto 1	0,33±0,05	-0,08±0,05	385±5	ABREU <i>et al.</i> , 1988	Maguemita
	Sexteto 2	0,3±0,1	0,1±0,1	444±4	MELCHIOR <i>et al.</i> , 1982	Magnetita
	Dubleto	0,33±0,05	0,83±0,05	-	ZHANG <i>et al.</i> , 1990	Goetita

**Tabela 12:** Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras de OM (NH<sub>4</sub>OH, NaOH e KOH). Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B<sub>hf</sub>) e área relativa (%) de absorção Mössbauer (continuação).

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (KOe)	Área (%)	Mineral
OM (KOH)	Sexteto 1	0,297	0,103	454,1	19,7	Magnetita
	Sexteto 2	0,271	-0,027	372,1	72,4	Maguemita
	Dubleto	0,278	0,579	-	7,9	Maguemita
Dados citado da Literatura						
Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B <sub>hf</sub> (KOe)	Referência	Mineral
OM (KOH)	Sexteto 1	0,3±0,1	0,1±0,1	444±4	MELCHIOR <i>et al.</i> , 1982	Magnetita
	Sexteto 2	0,33±0,05	-0,08±0,05	385±5	ABREU <i>et al.</i> , 1988	Maguemita
	Dubleto	0,37±0,05	0,54±0,05	-	WEAVER <i>et al.</i> , 1967	Maguemita

Os resultados indicaram que os óxido de ferro magnético precipitados com NH<sub>4</sub>OH, NaOH e KOH são compostos por (magnetita, maguemita e goetita), constituindo uma mistura de fases.

Para complementar os resultado obtidos por DRX, analisaram-se as partículas de óxido de ferro magnético revestido poliméricamente com PDMS por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (300K). Os espectros foram ajustados utilizando o programa Mosswin. As Figuras 25 e 26 mostram os espectros de Mössbauer obtidos para as amostras de OM-PDMS-1 e 3.

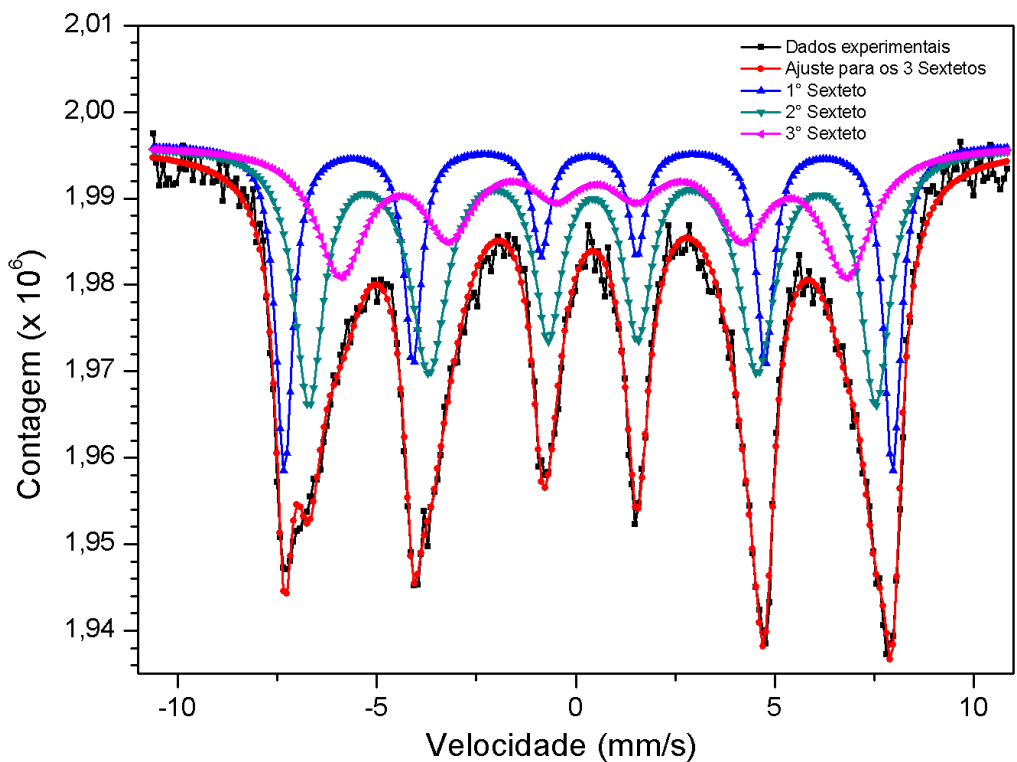


Figura 25: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM-PDMS-1.

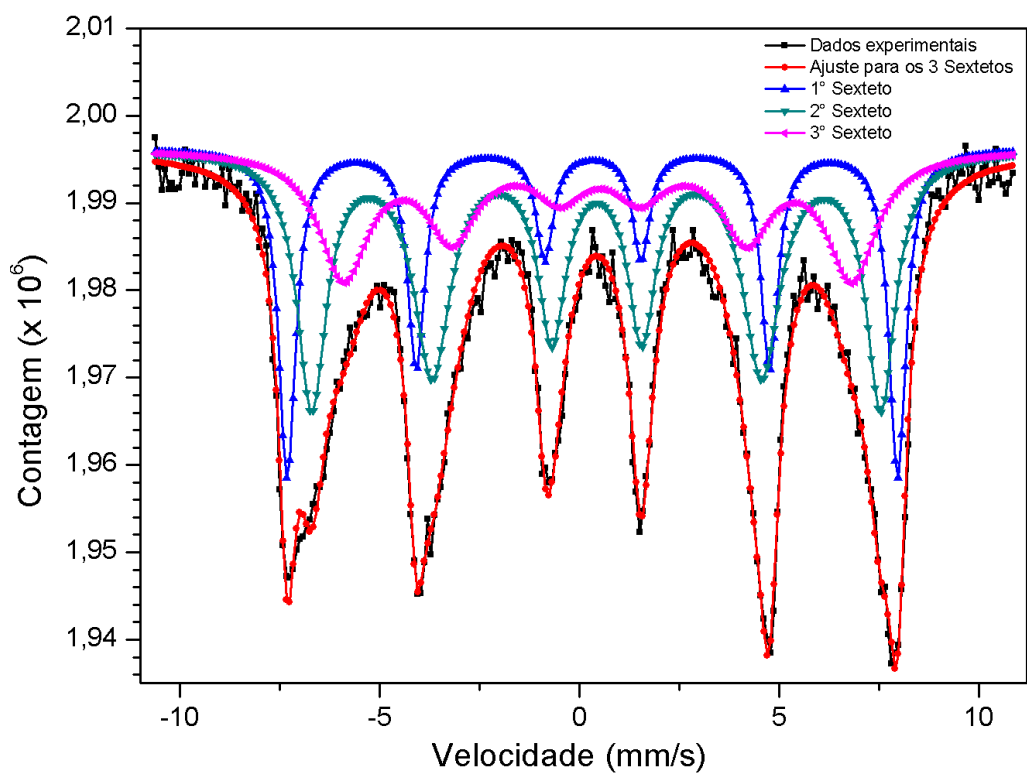


Figura 26: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) para a amostra de OM-PDMS-3.

Os espectros Mössbauer para as amostras de óxido de ferro revestido com PDMS são formados por sextetos que foram atribuídos aos sítios A e B presentes na magnetita e maguemita. A magnetita é um óxido de ferro cristalizado em uma estrutura cúbica do tipo espinélio com dois sítios não equivalentes representados por A e B com simetria tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Os íons de ferro com oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  estão localizados no sítio B enquanto, os íons com oxidação  $\text{Fe}^{3+}$  estão localizados nos sítios A e B. Três sextetos são observados nos espectros Mössbauer à temperatura ambiente, sendo 2 sextetos atribuídos ao  $\text{Fe}^{2+}$  (localizado no sítio B) atribuídos a maguemita e o terceiro sexteto característico do átomo  $\text{Fe}^{3+}$  existente na magnetita (PANEVA *et al.*, 2010). Conclui-se, portanto, que há uma mistura de fase de magnetita e maguemita nas amostras de óxido de ferro revestidos com PDMS sendo que o processo de aquecimento levou a formação de uma quantidade maior de  $\text{Fe}^{3+}$  presente nas amostras de óxidos revestidos em comparação às matrizes inorgânicas puras.

Os valores hiperfinos (deslocamento isométrico, deslocamento quadrupolar e campo magnético hiperfino) obtidos pelo ajuste matemático dos espectros são apresentados na forma de sextetos. Os valores obtidos no espectro à temperatura ambiente estão expressos na Tabela 13.

**Tabela 13:** Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrados à temperatura ambiente das amostras de OM-PDMS-1 e 3. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) e área relativa (%) de absorção Mössbauer.

Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	$B_{hf}$ (Koe)	Área (%)	Mineral
OM-PDMS-1	Sexteto 1	0,327	-0,013	474,8	25,5	Magnetita
	Sexteto 2	0,424	-0,034	472,6	46,2	Maguemita
	Sexteto 3	0,473	-0,042	495,4	28,2	Maguemita
OM-PDMS-3	Sexteto 1	0,322	0,012	475,2	27,3	Magnetita
	Sexteto 2	0,429	-0,020	472,8	46,9	Maguemita
	Sexteto 3	0,467	-0,002	492,7	25,8	Maguemita
Dados citados na Literatura						
Amostra	Sítio	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	$B_{hf}$ (Koe)	Referência	Mineral
OM-PDMS-1	Sexteto 1	0,329±0,039	0,012±0,045	483±3	PEEV, 1995	Magnetita
	Sexteto 2	0,44±0,05	0,01±0,05	479±5	BAKKER <i>et al.</i> , 1990	Maguemita
	Sexteto 3	0,489±0,005	0±0,005	490±5	COLLYER <i>et al.</i> , 1988	Maguemita
OM-PDMS-3	Sexteto 1	0,27±0,05	0±0,005	460±5	MORUP <i>et al.</i> , 1985	Magnetita
	Sexteto 2	0,44±0,05	0,01±0,05	479±5	BAKKER <i>et al.</i> , 1990	Maguemita
	Sexteto 3	0,489±0,005	0±0,005	490±5	COLLYER <i>et al.</i> , 1988	Maguemita

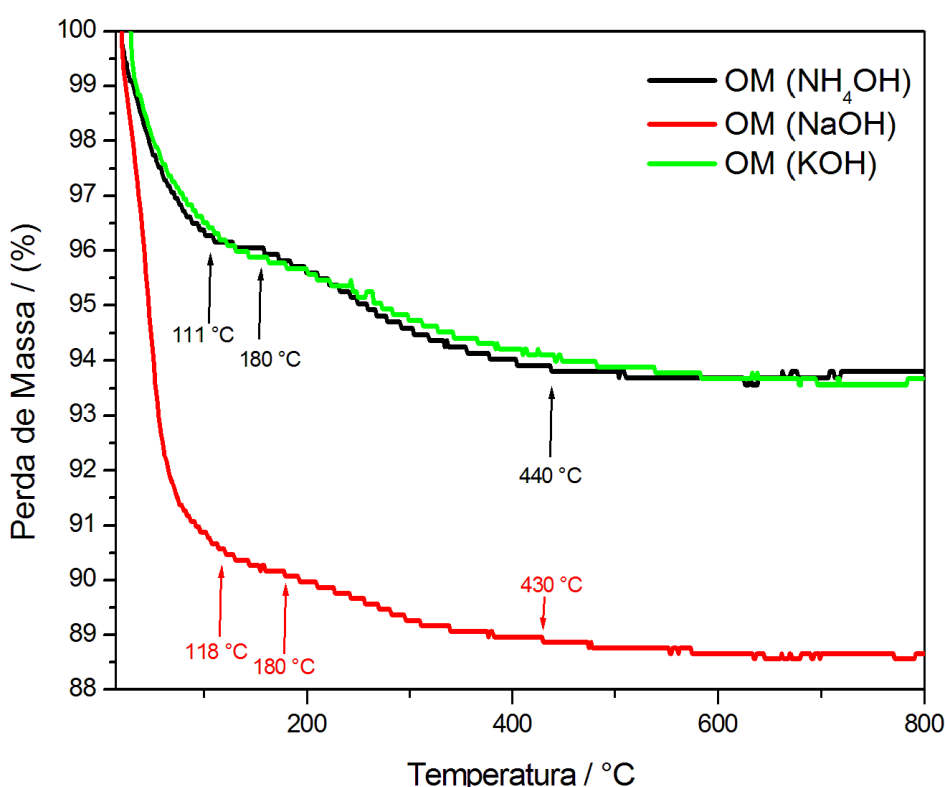


## 5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura com uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (CANEVAROLO JR, 2007).

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (HATAKEYAMA & QUINN, 1999).

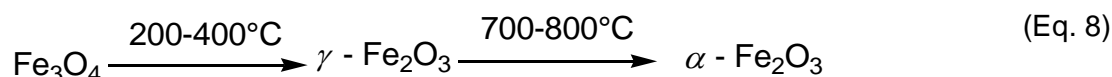
As curvas termogravimétricas das amostras de óxido de ferro magnético precipitado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$  é mostrada na Figura 27. Através deste estudo, foi possível investigar o comportamento térmico do material na presença de atmosfera de  $\text{N}_2$ .



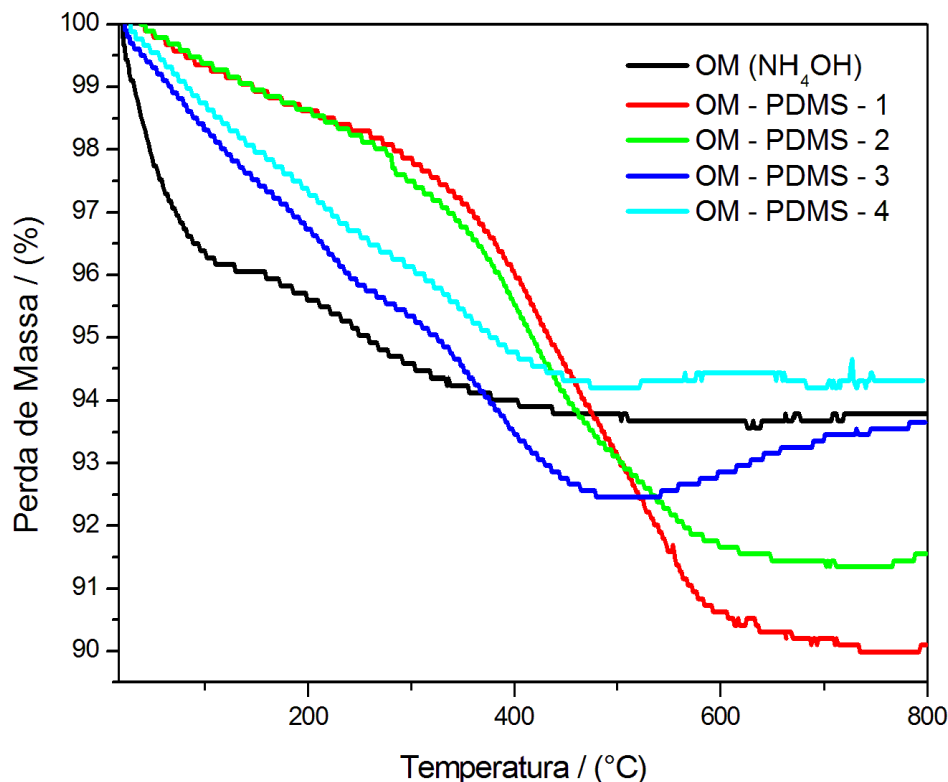
**Figura 27:** Curva termogravimétrica das amostras de óxido de ferro magnético precipitadas com  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Na curva termogravimétrica verificam-se duas etapas de perda de massa. A primeira perda de massa de 3,8% para as amostras de Óxido de ferro magnético (NH<sub>4</sub>OH e KOH) ocorre em temperaturas entre 25 e 111°C, enquanto foi encontrada uma perda de massa de 9,5% para a amostra de Óxido de ferro magnético (NaOH) entre as temperaturas de 25 e 120°C. Esta perda de massa é atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida nas partículas. A segunda perda de aproximadamente 1,3% para a amostra de Óxido de ferro magnético (NaOH) e 2,1% para as amostras de Óxido de ferro magnético (NH<sub>4</sub>OH e KOH) ocorre em temperatura entre 180 e 440°C e está associada à transição de fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) para maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). À transição de fase maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre em altas temperaturas a partir de 700 °C como relatada por Fernandes e Kawachi (2010) e esta transição é acompanhada por mudança nas propriedades magnéticas, nas quais, a maguemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um óxido ferrimagnético enquanto a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é antiferromagnética.

A Equação 8 mostra as temperaturas de conversão da, magnetita para maguemita e maguemita para hematita.



A análise termogravimétrica (TG) permitiu o estudo da estabilidade térmica das partículas de óxido de ferro magnético revestidos com óleo de PDMS, bem como a estimativa do conteúdo de óleo de PDMS nas mesmas cujos resultados são mostrados na Figura 28.



**Figura 28:** Curva termogravimétrica das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético revestido com PDMS, obtidas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante.

A análise térmica dessas partículas também revelou que a degradação do óleo de PDMS ocorreu entre 300 – 600°C e que a presença de óleo de PDMS nas amostras foi de 9,7, 8,4, 7,5 e 5,7% respectivamente para as amostras OM-PDMS-1, 2, 3 e 4. Como a taxa de perda de massa nas amostras revestidas com PDMS é maior que na amostra de OM ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), isso significa que há entidades fracamente ligadas ao substrato magnético. O ganho de massa na amostra OM-PDMS-3 se deve a condensação dos grupos silanóis presentes no óleo de PDMS (ALEXANDRU *et al.*, 2011).

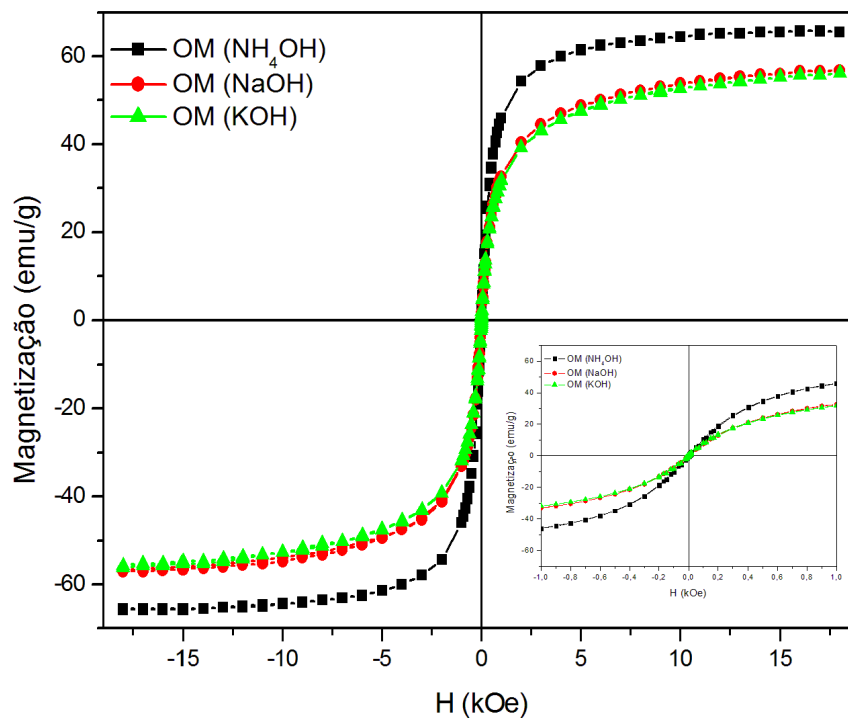
## 5.6 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

A medição de magnetização em função do campo magnético ( $M_x \vec{H}$ ) é uma técnica muito utilizada para a investigação de sistemas magnéticos.

As medidas de magnetização são realizadas basicamente por três métodos distintos:

- Através de efeitos indutivos;
- Através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um campo magnético;
- Através da variação de alguma propriedade intrínseca do material (SAMPAIO *et al.*, 2000).

O comportamento magnético dos óxidos de ferro magnéticos à temperatura ambiente está mostrado na Figura 29.



**Figura 29:** Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de óxido de ferro magnético precipitadas com KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

As curvas mostraram uma magnetização de saturação ( $M_S$ ) de: 65,8, 56,8 e 56,2 emu/g respectivamente para as amostras de Óxido de ferro magnético ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , NaOH e KOH) resultados bem próximo são relatados por Durdureanu-Angheluta e colaboradores (2010). Para todas as amostras o valor de magnetização de saturação ( $M_S$ ) é significativamente menor que a da magnetita (92 emu/g), isso se deve à presença da fase maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nas amostras de óxido de ferro magnético, o que provoca uma desordem na superfície da mesma diminuindo seu momento

magnético (IWASAKI *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2008; VALENZUELA *et al.*, 2009). Resultados relatados por Harraz (2008) mostraram que valores de magnetização de saturação ( $M_S$ ) em aproximadamente 56 emu/g evidenciam na ferrita de ferro a fase da maguemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) corroborando então com os dados obtidos por Espectroscopia Mössbauer. Redução de 30% na magnetização de saturação ( $M_S$ ) para nanopartículas esféricas foi relatado por Apesteguy e colaboradores (2010).

Observa-se que o caráter magnético das partículas de óxido de ferro magnético pode ser controlado com mudanças na relação molar entre  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . A magnetização de saturação ( $M_S$ ) está relacionada com a quantidade de núcleos magnéticos presente nas amostras e a magnetização de saturação ( $M_S$ ) máxima encontradas para as partículas de óxido de ferro magnético preparados por coprecipitação foi de 65,8 emu/g sob condição de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  em razão molar de 1,83:1. Resultados similares foram encontrados por Zhao e colaboradores (2009).

Partículas de ferritas apresentam propriedades magnéticas incomuns nas quais não são observadas por outros materiais, por exemplo, domínio magnético único característico da fase magnética Superparamagnética (LAN, DUONG & HIEN, 2011). Partículas magnéticas com tamanho abaixo do diâmetro crítico apresentam caráter superparamagnético. Um valor aproximado de diâmetro crítico superparamagnético,  $D_P$ , para partículas esféricas de partículas de magnetita foi calculada a partir da Equação 9:

$$D_P \approx \frac{25kT}{K} \quad \text{Eq. 9}$$

onde:  $D_P$  é o diâmetro crítico;

$k$  = constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} J / K$ );

T= Temperatura (300K);

K= Constante de anisotropia da magnetita ( $1,1 \times 10^5 \text{ ergs.cm}^{-3}$ ).

De acordo com Yamaura e colaboradores (2004) para temperatura de 300K o valor estimado de  $D_P$  é de 26nm. Com dados obtidos por DRX e MET em que as partículas sintetizadas nesse estudo apresentaram tamanho dos domínios cristalinos

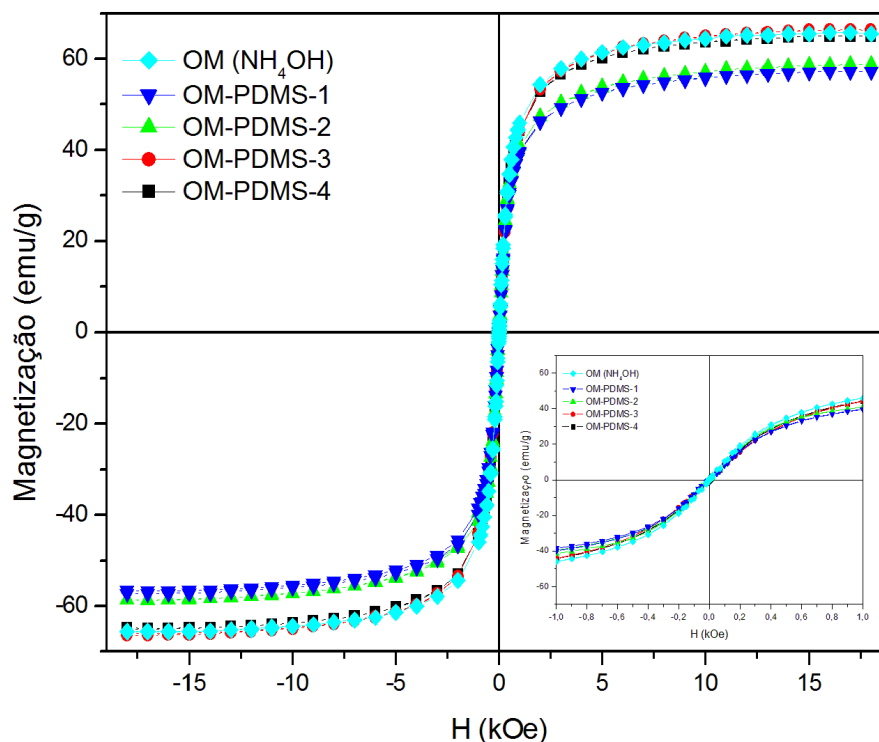
de  $11,28 \pm 3,103$  nm confirma o caráter superparamagnético das amostras sintetizadas nesse estudo por apresentarem tamanho (nm) abaixo do valor crítico (26nm).

O campo magnético coercivo muito pequeno (Tabela 14), mostra que as amostras apresentam comportamento superparamagnético, características de nanopartículas com tamanho menores que cerca de 20 nm (MENG *et al.*, 2005; IWASAKI *et al.*, 2008).

**Tabela 14:** Magnetização de saturação ( $M_S$ ), campo magnético coercivo ( $H_C$ ) extraídos da Figura 29.

Amostra	Campo Magnético Coercivo ( $H_C$ ) / KOe	Magnetização de Saturação ( $M_S$ ) / emu/g	Razão Molar $Fe^{3+}/Fe^{2+}$
OM (NH <sub>4</sub> OH)	-0,005	65,8	1,83
OM (NaOH)	$-2,4 \times 10^{-3}$	56,8	1,69
OM (KOH)	-0,005	56,2	1,64

Os resultados do comportamento magnético à temperatura ambiente dos óxidos de ferro magnéticos revestidos poliméricamente com óleo de PDMS e óxido de ferro magnético precipitado com NH<sub>4</sub>OH está mostrado na Figura 30.



**Figura 30:** Curva de saturação magnética das amostras à temperatura ambiente de óxido de ferro magnético precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e óxido de ferro magnético revestido com PDMS.

O comportamento magnético dos óxidos de ferro magnéticos revestidos com óleo de PDMS, Figura 30, mostra que a magnetização de saturação ( $M_S$ ) em temperatura ambiente, aumenta com a quantidade de núcleos magnéticos nas amostras determinados por composição química por titulação potenciométrica, como, a quantidade de material é fixa em todas as amostras, aquela que tem maior quantidade de PDMS apresenta menor quantidade de óxido de ferro magnético. Conseqüentemente, a amostra com menor material magnético apresentará menor ( $M_S$ ). O maior valor de magnetização de saturação ( $M_S$ ) foi encontrado nas amostras de OM-PDMS- 3 e 4 (62,1 e 64,7 emu/g respectivamente) e valores de (57,2 e 58,6 emu/g respectivamente) foram encontrados para as amostras OM-PDMS 1 e 2. Esta diferença se deve à presença de um material não magnético recobrindo a superfície dos óxidos de ferro magnéticos. As amostras OM-PDMS-1 e 2 apresentaram menor ( $M_S$ ) pois possuem maior quantidade de material não magnético recobrindo sua superfície, obtendo uma menor quantidade de núcleos magnéticos em uma determinada massa fixa (HAMOUDEH *et al.*, 2007; MAITY & AGRAWAL, 2007).

Com campo magnético coercivo muito baixo (Tabela 15), as amostras apresentaram comportamento superparamagnético, características de

nanopartículas com tamanho menores que cerca de 20 nm (MENG *et al.*, 2005; IWASAKI *et al.*, 2008).

**Tabela 15:** Magnetização de saturação ( $M_S$ ) e campo magnético coercivo ( $H_C$ ) extraídos da Figura 30.

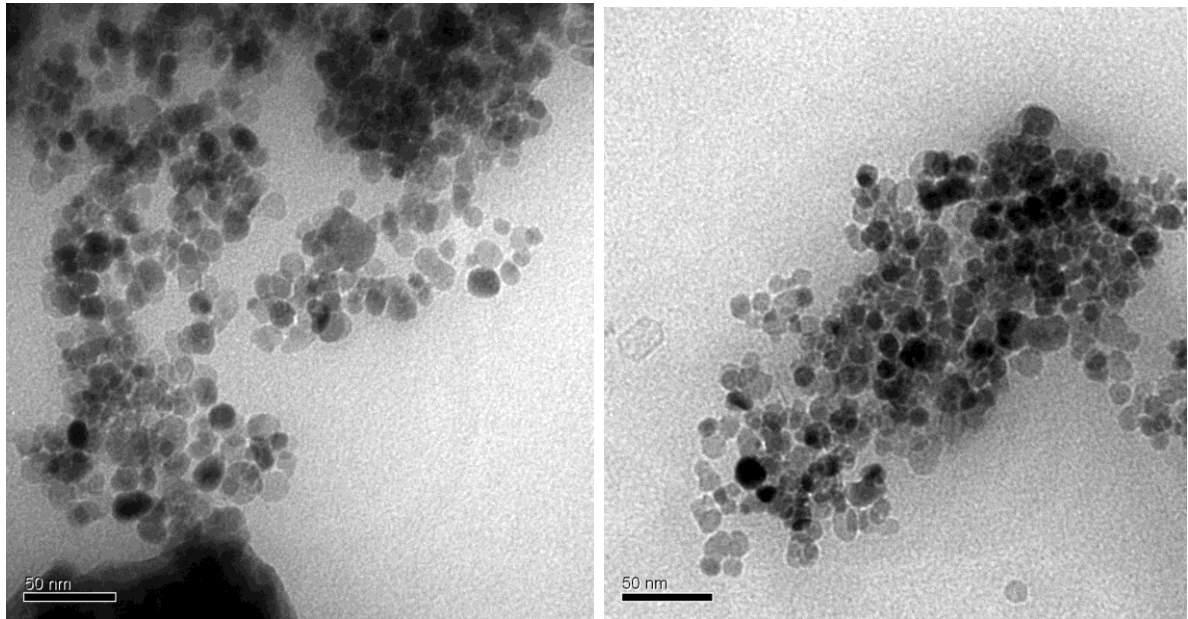
Amostra	Campo Magnético Coercivo ( $H_C$ ) / KOe	Magnetização de Saturação ( $M_S$ ) / emu/g	Razão Molar $Fe^{3+}/Fe^{2+}$
OM (NH <sub>4</sub> OH)	-0,005	65,8	1,83
OM-PDMS-1	$2,24 \times 10^{-5}$	57,2	1,44
OM-PDMS-2	$-2,01 \times 10^{-5}$	58,2	1,58
OM-PDMS-3	0,005	62,1	1,71
OM-PDMS-4	0,005	64,7	1,73

## 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O método de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) baseia-se em visualizar uma amostra por uma grande ampliação da imagem. Com o MET pode-se ampliar a imagem em até um milhão de vezes, obtendo informações sobre a sua morfologia, bem como medindo o diâmetro das mesmas (CHEREMISINOFF, 1996).

As micrografias das partículas de OM-PDMS-1 obtidas pela técnica de MET são mostradas nas Figuras 31.

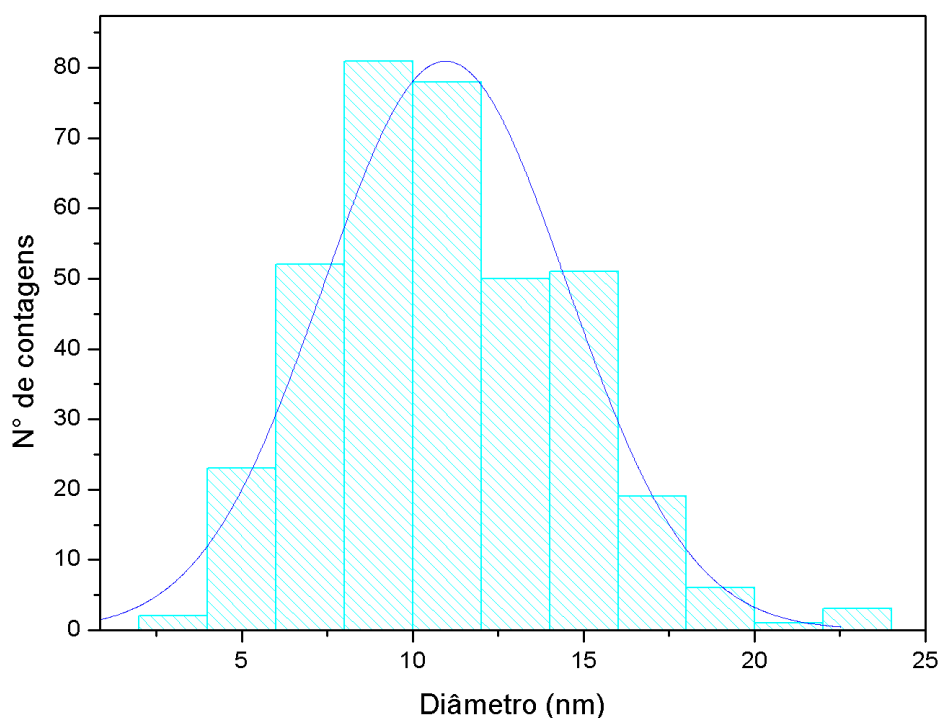




**Figura 31:** Micrografias das amostras de OM-PDMS-1.

A Figura indica que os materiais apresentam dimensões nanométricas, com isto podendo ser chamada de nanopartículas. Como pode ser observado, as partículas apresentam o formato esférico com diâmetro médio de 10,95 nm. O diâmetro médio estimado para as respectivas partículas a partir dos resultados obtidos pela técnica de DRX está em concordância com os resultados obtidos pela MET como relatado por Tural, Özkan e Volkan (2009).

Para a contagem e verificação do diâmetro médio das nanopartículas foi utilizado o programa Image J. Construiu-se um histograma de distribuição de tamanhos de um conjunto de dados quantitativos contínuos como mostrado na Figura 32.



**Figura 32:** Histograma representando a distribuição de tamanho das partículas mostradas na Figura 31.

Na Tabela 16 está listada a média do diâmetro,  $D_{MET}$ , o desvio padrão,  $\sigma_{MET}$ , obtidos por MET, e tamanho médio dos grãos obtidos por difração de raios-X. A técnica difração de raios-X estima um diâmetro cristalino médio, contudo não determina regiões amorfas, além disso, esta técnica não distingue as partículas sobrepostas (aglomerados), justificando assim os valores maiores encontrados pela técnica de MET em relação a técnica de DRX.

**Tabela 16:** Valores encontrados pela Estatística Descritiva pela técnica de MET em comparação com a técnica de DRX.

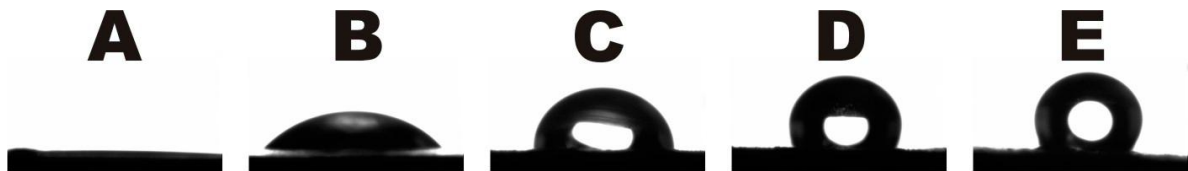
Amostra	Nº de Contagem	$D_{MET}$ (nm)	$\sigma_{MET}$	$D_{DRX}$ (nm)
OM-PDMS-1	370	10,95	3,50	11,20

## 5.8 MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO E TESTE DE HIDROFILICIDADE

Com o intuito de obter um revestimento polimérico de óxido de ferro magnético com PDMS, as partículas foram aquecidas na presença do óleo em

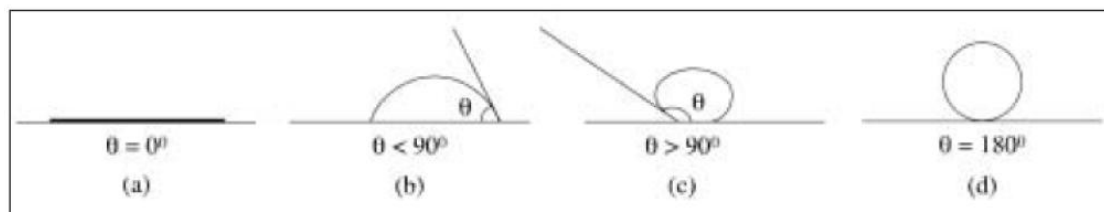
diferentes temperaturas. O aquecimento do óleo de PDMS na presença de partículas inorgânica levou provocou a reticulação das moléculas do óleo de PDMS, formando uma camada de polímero na superfície das partículas de óxido mudando suas propriedades superficiais.

A molhabilidade de uma superfície é uma propriedade que retrata as características superficiais do sólido indicando a hidrofiliicidade. A Figura 33 mostra as fotografias da gota de água sobre as superfícies das amostras de óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético – PDMS. Houve espalhamento completo da gota sobre uma pastilha de óxido de ferro magnético ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Por outro lado, nas amostras óxido de ferro magnético – PDMS observou-se a pouca afinidade da água na superfície das mesmas. De acordo com Luz, Ribeiro e Pandolfelli (2008), se a superfície for molhada, ou seja, a gota se espalhar sobre a superfície, há afinidade pela água, como observado em superfície de óxidos metálicos, podendo concluir que o mesmo é um composto com superfície polar. Superfícies hidrofóbicas, pelo fato de terem pouca afinidade por água não podem ser molhadas, ou seja, gotas de água colocadas sobre essas superfícies não se espalham, e tendem a diminuir a área de contato interfacial, indicando que a superfície é apolar.



**Figura 33:** Molhabilidade superficial das amostras de óxido de ferro magnético ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (A); OM-PDMS-4 (B); OM-PDMS-3 (C); OM-PDMS-1 (D) e OM-PDMS-2 (E).

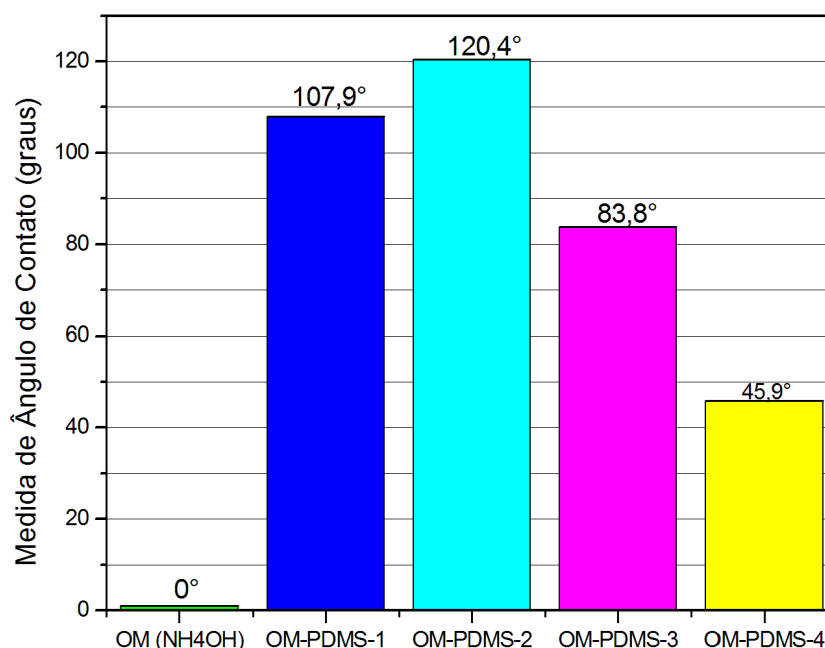
O ângulo de contato é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme representado na Figura 34 (BURKARTER *et al.*, 2007).



**Figura 34:** Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas: (a) superfície molhante; (b) predominantemente molhante; (c) e (d) não molhantes.

Por definição tem-se que: quando  $\theta \approx 0^\circ$ , o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento da superfície é total (Figura 34 A); quando  $\theta < 90^\circ$ , há o molhamento parcial do sólido e o líquido se espalha espontaneamente (Figura 34 B); e quando o  $\theta > 90^\circ$  não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido (Figura 34 C e D).

A Figura 35 mostra o comportamento do ângulo de contato formado entre a gota d'água e a superfície dos óxidos de ferro magnéticos ao transcorrer de 60 segundos.



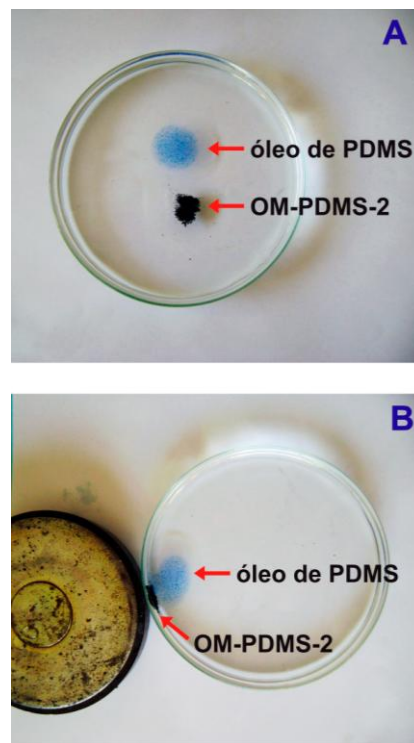
**Figura 35:** Molhabilidade das superfícies das amostras OM (NH<sub>4</sub>OH), OM-PDMS-1,2,3 e 4 representadas pela medição do ângulo de contato.

Observa-se que com o aumento da temperatura de revestimento polimérico há um aumento na medida de ângulo contato, indicando que as superfícies das amostras OM-PDMS-1 e 2 apresentam uma maior quantidade de óleo de PDMS na

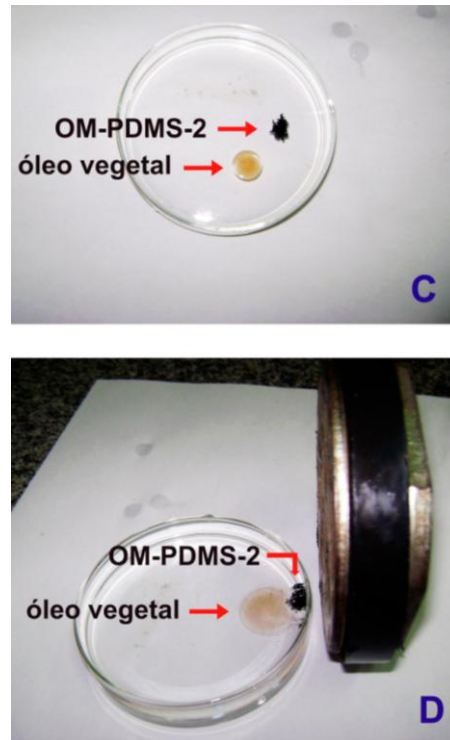
superfície dos óxidos magnéticos corroborando então com os dados obtidos por TG. Portanto, com os resultados obtidos por medição dos ângulos de contato conclui-se que as superfícies das amostras OM-PDMS- 3 e 4 são molháveis, enquanto, as superfícies das amostras OM-PDMS- 1 e 2 não são molháveis.

Como os resultados obtidos pelas medidas e ângulo de contato indicaram que as amostras de OM-PDMS- 1 e 2 indicou que as superfícies não são molháveis, ou seja, apresentam pouca afinidade com sistemas aquosos, o composto OM-PDMS-2 foi utilizado para o teste de arraste e remoção de compostos apolares em sistema aquoso, apresentando maior saturação magnética (58,2 emu/g) e maior hidrofobicidade (120,4 °).

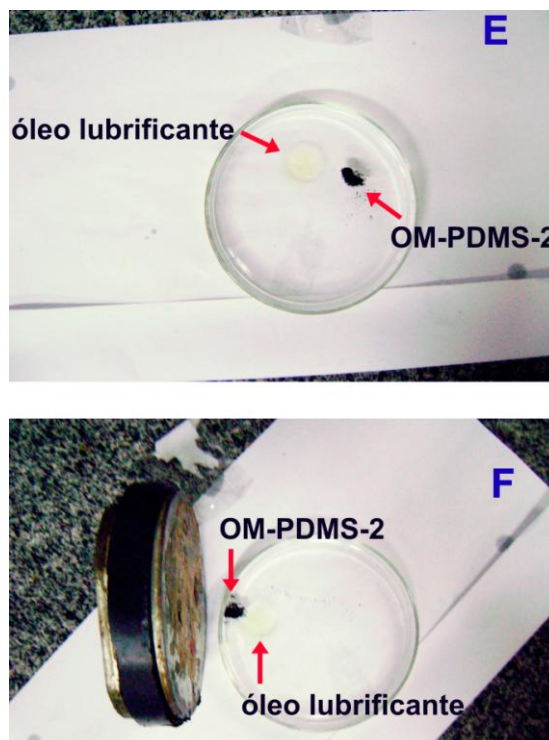
Sobre a superfície aquosa foram depositadas inicialmente alíquotas de óleo de silicone com o indicador azul de metileno, óleo vegetal com o indicador alaranjado de metila, óleo lubrificante e OM-PDMS-2 e posteriormente aproximou-se um magneto sobre os respectivos sistemas. As Figuras 36, 37 e 38 mostram as fotografias do processo de arraste das manchas apolares sob a influência de um campo magnético externo.



**Figura 36:** Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo de PDMS em sistema aquoso antes (A) e depois (B) da aplicação com campo magnético externo.



**Figura 37:** Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo vegetal em sistema aquoso antes (C) e depois (D) da aplicação com campo magnético externo.



**Figura 38:** Fotografia demonstrando o processo de arraste de óleo lubrificante em sistema aquoso antes (E) e depois (F) da aplicação com campo magnético externo.

As fotografias mostraram que as partículas hidrofóbicas de OM-PDMS apresentam propriedades de arraste do composto orgânico apolar, as gotas de composto orgânico apolar podem mover-se com facilidade sobre a superfície aquosa quando aplicado um campo magnético externo. Uma vez em contato com uma mistura de óleo em água as partículas de OM-PDMS terão a tendência de aglutinar-se sobre o óleo mantendo-se em contato com o mesmo. Burkarter e colaboradores (2007) descreveram que partículas hidrofóbicas podem ser aplicadas com sucesso em ensaios de arraste de poluentes residuais tais como: óleos misturados em água.

Portanto, conclui-se que o composto óxido de ferro magnético – PDMS podendo ser usado no arraste e remoção de compostos apolares como óleo de silicone, óleo vegetal e óleo lubrificante em sistemas aquosos. Os resultados encontrados podem ser promissores especialmente em trabalhos relacionados à remoção de compostos orgânicos apolares em sistemas aquosos.

*Capítulo 6*  
*Conclusões*



## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal foco estudar o processo de síntese de magnetita bem como o seu revestimento polimérico com polidimetilsiloxano em diferentes temperaturas. Com base nos procedimentos adotados e nos resultados obtidos, podem ser feitas as seguintes conclusões:

- Pelo método da coprecipitação, foram preparadas partículas magnéticas variando-se os tipos de agentes precipitantes utilizados. As mesmas apresentaram fases cristalinas características de estrutura do tipo espinélio inverso confirmada com a difração por raio-X com diâmetro dos cristalitos na ordem de 10 nm obtidos pela Equação de Scherrer.
- Dados de MET mostraram que as partículas magnéticas revestidas com PDMS apresentam morfologia esférica com diâmetro médio de 10,95 nm, sendo que os resultados estão em concordância com os resultados obtidos pela Equação de Scherrer.
- Com os espectros de Mössbauer observou-se que as amostras apresentaram dois sextetos correspondendo à posição dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando os sítios tetraédricos (B) e octaédricos (AB), em estrutura cúbica de espinélio inverso ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) característico de magnetita e maguemita e 1 duplete característico de Goetita.
- A presença de óleo de Silicone (PDMS) na superfície de partículas de óxido de ferro magnético foi confirmada através de dados extraídos do espectro de infravermelho e com a molhabilidade da superfície das amostras óxido de ferro magnético e óxido de ferro magnético – PDMS através da determinação do ângulo de contato com a gota de água.
- Com a análise termogravimétrica foi possível estimar a porcentagem de material polimérico nas matrizes inorgânicas. Observou-se que as amostras obtidas a temperaturas de 250°C apresentaram maiores quantidades de polímero.
- As amostras apresentaram comportamento superparamagnético observadas através de medidas de saturação magnética. Foi confirmado

que a magnetização de saturação aumenta com a quantidade de núcleos magnéticos presente nas amostras e com a diminuição de óleo polimérico nas matrizes inorgânicas;

- Foi possível, através da metodologia utilizada, obter partículas de magnetita revestidas com PDMS, cujas propriedades magnéticas e hidrofóbicas foram adequadas para a remoção de pequenas frações de líquidos hidrofóbicos da superfície da água, em escala de bancada.

*Capítulo 7*  
*Referências Bibliográficas*

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Estudo prospectivo nanotecnologia**. ABDI, Brasília, 2010.

AI, L.; ZHANG, C.; CHEN, Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal – synthesized grafene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1515 – 1524.

ALEXANDRU, M.; CAZACU, M.; DOROFTEI, F.; IGNAT, M.; TIMPU, D.; GRIPORAS, C.V.; SIMIONESCU, B.C. On the morfology and potential application of polydimethylsiloxane-silica-titania composites. **Express Polymers Letters**, v. 5, p. 188-196, 2011.

APHESTEGUY, J.C.; JACOBO, S.E.; SCHEGOLEVA, N.N.; KURLYANDSKAYA, G.V. Characterization o nonosized spinel ferrite powders synthesized by coprecipitation and autocombustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 509-512, 2010.

ASUHA, S.; ZHAO, S.; WU, H.Y.; SONG, L.; TEGUS, O. One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe–urea complex and their properties. **Journal of Alloys and Compound**, v.472, p. L23 - L25, 2009.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2003. 299 p.

BEZERRA, M.J.O.S.; LIMA, U.R.; SILVA, J.E.M; NASAR, R.S.; NASAR, M.C; **Síntese de Ferritas via Método dos Citratos Precursores em Diferentes Atmosferas**. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu – PR. p. 571-580.

BLAKEY, B.C.; JAMES, D.F. The viscous behaviour and struture of aqueous suspensions of goethite. **Colloids and Surfaces A**, v. 231, p. 19-30, 2003.

BRUCE, I.J.; TAYLOR, J.; TODD, M.; DAVIES, M.J.; BORIONI, E.; SANGREGORIO, C.; SEM, T. Synthesis, characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 145-160, 2004.

BRUNI, S.; CARIATI, F.; CASU, M.; LAI, A.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; SOLINAS, S. IR and NMR of nanoparticle-support interactions in a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by a sol-gel method. **Nanostructured Materials**, v. 11, p.573-586, 1999.

BRZOZOWSKA, M.; KRYSINSKI, P. Synthesis and functionalization of magnetic nanoparticles with covalently bound electroactive compound doxorubicin. **Eletrochimica Acta**, 2009, p. 5065-5070.

BURKARTER, E.; SAUL, C.K.; THOMAZI, F.; CRUZ, N.C.; ROMAN, L.S.; SCHREINER, W.H.; Superhydrofobic electro sprayed PTFE. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p.194-198, 2007.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1ª Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2007.

CARREÑO, N.L.V.; GARCIA, I.T.S.; SANTOS, L.P.S.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; FAJARDO, H.V.; PROBST, L.F.D. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Química Nova**, v.31, p. 962-968, 2008.

CHAPARRO, M.A.E.; SINITO, A.M.; BIDEGAIN, J.C.; de BARRIO, R.E. Magnetic studies of natural goethite samples from Tharsis, Huelva, Spain. **Geofísica Internacional**, v.45, p.219-230, 2006.

CHEN, Y.; QIAN, Z.; ZHANG, Z. Novel preparation of magnetite/polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A**, v. 312, p. 209-213, 2008.

CHEREMISINOFF, N.P. **Polymer Characterization: Laboratory Techniques and**

**Analysis**. 2ª Edição, Editora Noyes Publications, New Jersey, 1996.

CHIN, A.B.; YAACOB, I.I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxides nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 191, p. 235-237, 2007.

CHOMOUCKA, J.; DRBOHLAVOVA, J.; HUSKA, D.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBALEK, J. Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. **Pharmacological Research**, v. 62, p. 144-149, 2010.

CHUNG, D.S.; LEE, D.H.; PARK, J.W.; JANG, J.; NAM, S.; KIM, Y-H.; KWON, S-K.; PARK, C.E. Phase-Separated polydimethylsiloxane as a dielectric surface treatment layer for organic field effect transistors. **Organic Electronics**, v.10, p.1041-1047, 2009.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses**. 2ª Edição, Editora Wiley – VCH, Weinheim, 2003.

CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. 1ª Edição, Editora Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, 1956.

DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, p.1471-1472, 2010.

DE ALMEIDA, M.P.S.; CAIADO, K.L.; SARTORATTO, P.P.C.; CINTRA E SILVA, D.O.; PEREIRA, A.R.; MORAIS, P.C. Preparation and size-modulation of silica-coated maghemite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compound**, v.500, p. 149-152, 2010.

DIAS, J.C.; MARTIN, I.M.; NOHARA, E.L.; REZENDE, M.C. Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.18, p.24-33, 2005.

DINNEBIER, R.E.; BILLINGE, S.J.L. **Powder Diffraction Theory and Practice**. 1ª

Edição, RSC Publishing, Cambridge, 2008.

DRESCO, P.A.; ZAITSEV, V.S.; GAMBINO, R.J.; CHU, B. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. **Langmuir**, v.15, p.1945-1951, 1999.

DUARTE, E.L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxido de Ferro**. São Paulo, 168p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2005.

DURDUREANU-ANGHELUTA, A.; PRICOP, L.; STOICA, I.; PEPTU, C.A.; DASCALU, A. MARANGOCI, N.; DOROFTEI, F.; CHIRIAC, H.; PINTEALA, M.; SIMIONESCU, B.; Synthesis and characterization of magnetite particles covered with  $\alpha$ -triethoxysilil-polydimethylsiloxane. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 2956-2968, 2010.

DURMUS, Z.; KAVAS, H.; BAYKAL, A.; SOZERI, H.; ALPSOY, L.; ÇELIK, S.Ü., TOPRAK, M.S. Synthesis and characterization of L-carnosina coated iron oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2555-2561, 2011.

EDRISSI, M.; NOROUZBEIGI, R. Microwave-assisted fractional precipitation of magnetite nanoparticles using design experiments. **Journal Nanoparticles Research**, v.12, p. 1231-1238, 2010.

FERNANDES, M.T.C.; KAWACHI, E.Y. Influência na quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 6, p.1242-1246, 2010.

FIGUEIRO, S.D.; MALLMANN, E.J.J.; GÓES, J.C.; RICARDO, N.M.P.S.; DENARDIN, J.C.; SOMBRA, A.S.B.; FECHINE, P.B.A. New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and Yttrium iron garnet. **Express Polymer Letters**, v.4, p.790-797, 2010.

GARCIA, M.H.F.; FARIAS, S.B.; FERREIRA, B.G. Determinação quantitativa da concentração de silicone em antiespumante por Espectroscopia FT-IR/ ATR e calibração multivariada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.322-325, 2004.

GENOVESE, A.; SHANKS, R.A. Fire performance of poly(dimethylsiloxane) composites evaluated by cone calorimetry. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v.39, p. 398-405, 2008.

GNANAPRAKASH, G.; MAHADEVAN, S.; JAYAKUMAR, T.; KALYANASUNDARAM, P.; PHILIP, J.; RAJ, B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.103, p.168-175, 2007.

GODOI, R.H.M.; JAFELICCI JR., M.; MARQUES, R.F.C.; VARANDA, L.C. Partículas nanométricas de ferritas de Ítrio. **Química Nova**, v. 22, p. 783-786, 1999.

GHOSH, G.; VILCHEZ, A.; ESQUENA, J.; SOLANS, C.; RODRÍGUEZ-ABREU, C.; Preparation of ultra-light magnetic nanocomposites using highly concentrated emulsions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 786-793, 2011.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT- IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. **Journal of Molecular Structure**, v. 834, p.445-453, 2007.

GREENWOOD, N.N.; GIBB, T.C. **Mössbauer Spectroscopy**, 1<sup>a</sup> Edição, Editora Chapman and Hall Ltd, London, 1971.

GUIMARÃES, I.R.; GIROTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A.; GUERREIRO, M.C.; LIMA, D.Q.; FABRIS, J.D. Synthesis and thermal treatment of Cu – doped Goethite: oxidation of quinoline through heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 581-586, 2009.

GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S.V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A= Fe, Ni, Zn): An efficient catalyst for selective oxidation of



styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 242, p. 26-31, 2005.

GUO, S.; LI, D.; ZHANG, L.; LI, J.; WANG, E. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery. **Biomaterials**, v. 30, p.1881-1889, 2009.

GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p.3995-4021, 2005.

HADDAD, P.S.; DUARTE, E.L.; BAPTISTA, M.S.; GOYA, G.F.; LEITE, C.A.P.; ITRI, R. Synthesis and characterization of silica-coated magnetic nanoparticles. **Progress in Colloid Polymer Science**, v.128, p.232-238, 2004.

HARRAZ, F.A. Polyethylene glycol- assisted hydrothermal growth of magnetite nonowires: Synthesis and magnetic properties. **Physica E**, v. 40, p. 3131-3136, 2008.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to Polymer Science**, 2ª Edição, John Willey & Sons, New York, 1999.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, p.171-180, 1995.

HOSONO, T.; TAKAHASHI, H.; FUJITA, A.; JOSEYPHUS, R.J.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.321, p.3019-3023, 2009.

<<http://e-agps.info/angelus/estruturas/indicegeral.htm>> acessado em 03 – jul – 2011 às 15:00 hs.

IIDA, H.; TAKAYANAGI, K.; NAKANISHI, T.; OSAKA, T. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, p.274-280, 2007.

IWASAKI, T.; KOSAKA, K.; MIZUTANI, N.; WATANO, S.; YANAGIDA, T.; TANAKA, H.; KAWAI, T.; Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. **Materials Letters**, v. 62, p. 4155-4157, 2008.

KHOSROSRAHI, M.E.; GHAZANFARI, L. Preparation and characterization of silica-coated iron-oxide bionanoparticles under N<sub>2</sub> gas. **Physica E**, v. 42, p.1824-1829, 2010.

KLEIN, C.; HURLBUL JR, C.S. **Manual of Mineralogy**. 21 St Edition, After S.D. Dana, 1993.

JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, p. 281-288, 2005.

LAN, Q.; LIU, C.; YANG, F.; LIU, S.; XU, J.; SUN, D. Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 260-269, 2007.

LAN, T.H.; DUONG, N.P.; HIEN, T.D. Influences of Cobalt substitution and sizes effects on magnetic properties of coprecipitated Co-Fe ferrites nanoparticles. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 509, p. 5919-5925, 2011.

LEGODI, M.A.; DE WALL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and magnetite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v.74, p. 161-168, 2007.

LEÓN, L.; BUSTAMANTE, A.; OSORIO, A.; OLARTE, G.S.; VALLADARES, L. S.; BARNES, C.H.W.; MAJIMA, Y. Synthesis and characterization of hollow  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub-micron spheres prepared by sol-gel. **Hyperfine Interact**, v. 202, p.131-137, 2011.

LEWICKI, J.P.; LIGGAT, J.J.; PATEL, M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane / montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, p.1548 -1557, 2009.

LI, W. QIAO, X.; ZHENG, Q.; ZHANG, T. One-step synthesis of  $MFe_2O_4$  (M= Fe, Co) hollow spheres by template-free solvothermal method. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 509, p. 6206-6211, 2011.

LIN, Y.H.; KANG, S.W.; WU, T.Y. Fabrication of polydimethylsiloxane (PDMS) pulsating heat pipe. **Applied Thermal Engineering**, v.29, p. 573-580, 2009.

LIU, Q.; TORRENT, J.; YU, Y.; DENG, C. Mechanism of the parasitic remanescence of aluminous Goethite [ $\alpha$ -Fe, Al]OOH]. **Journal of Geophysical Research**, v.109, p. 1-8, 2004.

LÖTTERS, J.C.; OLTHUIS, W.; VELTINK, P.H.; BERGVELD, P. Polydimethylsiloxane as an elastic material applied in a capacitive accelerometer. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v.6, p. 52-54, 1996.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, v.54, p. 174-183, 2008.

MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.Y.; ZHANG, H.Q. GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A**, v. 212, p. 219-226, 2003.

MAITY, D.; AGRAWAL, D.C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.308, p.46-55, 2007.

MARK, J.E.; ALLCOCK, H.R.; WEST, R. Polysiloxanes and Related Polymers. In: **Inorganic Polymers**. Second Edition. New York: Oxford University Press, 2005, p. 169 – 268.

MENG, J.H.; YANG, G.Q.; YAN, L.M.; WANG, X.Y. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment  $Fe_3O_4$ . **Dyes and Pigments**, v. 66, p. 109-113, 2005.

MILES, W.C.; GOFF, J.D.; HUFFSTETLER, P.P.; MEFFORD, O.T.; RIFFLE, J.S.; DAVIS, R.M. The design of well-defined PDMS–Magnetite complexes. **Polymer**, v. 51, p. 482–491, 2010.

MOHAPATRA, M.; S. ANAND, K.R. Synthesis of Mg (II) goethite and its cation sorption behaviour. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p. 417-423, 2009.

MORALES, M.A.; MASCARENHAS, A.J.S.; GOMES, A.M.S; LEITE, C.A.P.; ANDRADE, H.M.C.; CASTILHO, C.M.C.; GALEMBECK, F. Synthesis and characterization of magnetic mesoporous particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 269-277, 2010.

MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R.; MALAGUTTI, A.R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v.32, p. 2181 – 2190, 2009.

NUNES, L.C.S. Shear Modulus estimation of the polymer polydimethylsiloxane (PDMS) using digital image correlation. **Materials and Design**, v. 31, p. 583-588, 2009.

OH, J.K.; PARK, J.M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. **Progress In Polymer Science**, v. 36, p. 168-189, 2011.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.; FORMARIZ, T.P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**, v.27, p. 131-138, 2004.

PANEVA, D.; ZAHARIEVA, K.; GRABIS, J.; MITOV, I.; VISSOKOV, G. Plasma synthesis, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies o nanosized iron oxides. **Hyperfine Interact**, v. 198, p.265-272, 2010.

PAUL, D.R.; MARK, J.E. Fillers for polysiloxane (“silicone”) elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 893-901, 2010.

PAULO, E.G. **Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microondas**. Rio de Janeiro. 103p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PECCHI, G.; JILIBERTO, M.G.; BULJAN, A.; DELGADO, E.J. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite. **Solid State Ionics**, v.187, p.27-32, 2011.

PERGHER, S.B.C; OLIVEIRA, L.C.A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D.I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v.28, p.751-755, 2005.

RAO, J.P.; GECKELER, K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 887-913, 2011.

ROSENSWEIG, R.E. **Ferrohydrodynamics**. 1ª Edição, John Wiley & Sons: New York, 1985.

ROSENSWEIG, R.E. Magnetic Fluids. **Annual Reviews Fluid Mech.**, v. 19, p. 437-463, 1987.

SANTANA, G.P.; RAMOS, A.M.; FABRIS, J.D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, vol.31, No.2, p.430-432, 2008.

SOLER, M.A.G; ALCANTARA, G.B. SOARES, F.Q.; VIALI, W.R.; SARTORATTO, P.P.C.; FERNANDEZ, J.R.L.; DA SILVA, S.W.; GARG, V.K.; OLIVEIRA, A.C.; MORAIS, P.C. Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. **Surface Science**, v.601, p.3921-3925, 2007.

SOMASUNDARAN, P.; MEHTA, S.C.; PUROHIT, P. Silicone emulsions. **Advanceds in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p.103-109, 2006

SONAWANE, R.S.; DONGARE, M.K. Sol – gel synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for

photocatalytic degradation of phenol in sunlight. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v, 243, p. 68-76, 2006.

SOUZA, D.M.; ANDRADE, A.L.; FABRIS, J.D.; VALÉRIO, P.; GÓES, A.M.; LEITE, M.F.; DOMINGUES, R.Z. Synthesis and in vitro evaluation of toxicity of silica-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.4894-4897, 2008.

STEVENS, J.G.; KHASANOV, A.M.; MILLER, J.W.; POLLAK, H.; LI, Z. **Mössbauer Mineral Handbook**. Mössbauer Effect Data, Carolina do Norte, 2002.

SUN, C.; LEE, J.S.H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, p. 1252-1265, 2008.

TAI, Y.; WANG, L.; GAO, J.; AMER, W.A.; DING, W.; YU, H. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@poly(methylmethacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p. 731-738, 2011.

TEH, G.B.; WONG, Y.C.; TILLEY, R.D. Effect of annealing temperature on the structural, photoluminescence and magnetic properties of sol-gel derived Magnetoplumbite-type (M-type) hexagonal strontium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.323, p.2318-2322, 2011.

TEJA, A.S.; KOH, P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxides nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v.55, p.22-45, 2009.

TÖPFER, J.; ANGERMANN, A. Nanocrystalline magnetite and Mn-Zn ferrite particles via the polyol process: Synthesis and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 337-342, 2011.

TORODOVIC, M.; MILONJIC, S.K.; COMOR, J.J.; GAL, I.J. Adsorption of radioactive ions Cs, Sr, and Co on natural magnetite and hematite. **Separation Science and Technology**, v. 27, p.671-679, 1992.

TURAL, B.; ÖZKAN, N.; VOLKAN, M. Preparation and characterization of polymer coated superparamagnetic magnetite nanoparticle agglomerates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.70, p.860-866, 2009.

VALENZUELA, R.; FUENTES, M.C.; PARRA, C.; BAEZA, J.; DURAN, N.; SHARMA, S.K.; KNOBEL, M.; FREER, J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, p. 227-231, 2009.

VEREDA, F.; DE VICENTE, J.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Colloidal characterization of micron-sized rod-liked magnetite particles. **Colloids and Surface A**, v. 319, p. 122-129, 2008.

WANG, J.; WU, H.Y.; YANG, C.Q.; LIN, Y.L. Room temperature Mössbauer characterization of ferrites with spinel structure. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1716-1720, 2008.

WEN, X.; YANG, J.; HE, B.; GU, Z. Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 535-541, 2008.

YAN, S.; YIN, J.; ZHOU, E. Study on the synthesis of NiZnCu ferrite nanoparticles by PVA sol – gel method and their magnetic properties. **Journal of Alloys and Compound**, v. 450, p. 417-420, 2008.

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

ZHANG, Z.; ZHOU, F.; LAVERNIA, E.J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 1349-1355, 2003.

ZHANG, W.; JIA, S.; WU, Q.; RAN, J.; WU, S.; LIU, Y. Convenient synthesis of anisotropic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods by reverse co-precipitation method with magnetic field-assisted. **Materials Letters**, v. 65, p. 1973-1975, 2011.

ZHAO, D.L.; ZENG, X.W.; XIA, Q.S.; TANG, J.T. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, p. 215-218, 2009.

ZHAO, X.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; ZHANG, Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 381-394, 2011.