



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MAXSUILLIAN RAIMUNDO DETOGNI

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E PRODUÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVA**

---

Londrina  
2018

MAXSUILLIAN RAIMUNDO DETOGNI

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E PRODUÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade  
Estadual de Londrina, como requisito final à  
obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de  
Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Lucio Cesar de Almeida

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Detogni, Maxsuillian Raimundo.

Preparação de nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação e produção de nanocompósitos de PVA / Maxsuillian Raimundo Detogni. - Londrina, 2018.  
93 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.

Coorientador: Lucio César de Almeida.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Físio-química - Tese. 2. Nanopartículas - Tese. 3. Magnetita - Tese. 4. Espectroscopia acústica - Tese. I. Carvalho, Gizilene Maria de. II. Almeida, Lucio César de. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

MAXSUILLIAN RAIMUNDO DETOGNI

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PELO  
MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO E PRODUÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PVA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de  
Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Roberto de Matos  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Daniela Martins Fernandes de  
Oliveira  
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 15 de fevereiro de 2018.

*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: Celindo e Suzete (meus pais), e a todos meus amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pelo dom da vida, coragem e força perante todas as dificuldades encontradas durante esta trajetória.

À toda minha família pelo apoio, amor e dedicação, em especial ao meus pais Cerlindo e Suzete.

À minha orientadora, Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho, por toda dedicação, conhecimento compartilhado e apoio em todos os momentos deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Lucio Cesar de Almeida, pela ajuda e todo apoio prestado no decorrer desse período.

Ao meu grupo de pesquisa, pelo compartilhamento de conhecimento, também pela amizade e apoio.

À todos os meus amigos que de uma forma ou outra contribuíram para realização desse trabalho, em especial meus amigos de Palmas- Pr que sempre estiveram presentes em todos os momentos.

Aos Laboratórios Multiusuários da PROPPG- Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e Laboratório de Difração de Raios (LARX) da Universidade Estadual de Londrina.

Ao Prof. Dr. Marcos Roberto Mauricio, do DQ- UEM pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Ao Departamento de Química da UEL, pela permissão da utilização do Espaço Físico e suporte técnico para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES e CNPq, pelo apoio a pesquisa.

“A persistência é o caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

DETOGNI, Maxsuillain Raimundo. **Preparação de nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação e produção de nanocompósitos de PVA**. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, 2018.

## RESUMO

As partículas magnéticas, em especial a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em escala nanométrica, possuem propriedades químicas e físicas únicas, tais como, o comportamento superparamagnético, biocompatibilidade e comportamento semicondutor. Tais características tem despertado nos últimos anos um grande interesse para aplicações nas áreas tecnológicas, industriais, ambientais, biológicas e médicas. Para se determinar a aplicação desse material é necessário um rigoroso controle da dispersão de tamanho e da morfologia das partículas. Nesse sentido, este trabalho apresenta a síntese de nanopartículas magnéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pelo método de co-precipitação, em temperatura ambiente ( $\cong 30\text{ }^\circ\text{C}$ ) e a  $90^\circ\text{C}$ , utilizando NaOH, KOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agentes de precipitação e diferentes tempos de reações. As nanopartículas sintetizadas foram utilizadas para a síntese de nanocompósitos de poli (Álcool vinílico) (PVA) na forma de filmes, nas proporções de 1%, 2% e 5% em massa de NPs. As nanopartículas obtidos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), potencial zeta, espectroscopia de atenuação acústica (EAA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de ultravioleta-visível. Verificou-se que pelo método de síntese de co-precipitação a temperatura ambiente, a utilização do NaOH produziu partículas com menor tamanho médio e uma menor dispersão de tamanho. A utilização do KOH a  $90^\circ\text{C}$  na presença do ácido glutâmico produziu nanopartículas com menor tamanho e menor dispersão de tamanho. Os nanocompósitos de PVA/magnetita na forma de filmes foram caracterizados com relação as propriedades ópticas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), determinando-se a sua energia de band gap. Através da metodologia utilizada os nanocompósitos continuaram com características de material isolante.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Magnetita. Co-precipitação. Nanocompósitos de PVA.

DETOGNI, Maxsuillain Raimundo. **Preparation of magnetite nanoparticles by co-precipitation method and production of PVA nanocomposites**. 2018. 93 p. Dissertation (Master's Degree Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, 2018.

## ABSTRACT

Magnetic particles, especially magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in a nanometric scale, has unique physical and chemical properties, such as superparamagnetic behavior, biocompatibility, and semiconductor behavior. For the last years, such characteristics have been calling attention and a considerable interest in the application in different areas, such as, of technology, industrial, environmental, biological and medical. To determine the application of this material is necessary a rigorous control of the dispersion of size and morphology of the particles. Thus, this paper presents a synthesis of magnetic nanoparticles of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), through the co-precipitation method, at room temperature ( $\cong 30\text{ }^\circ\text{C}$ ), and at  $90^\circ\text{C}$ , utilizing NaOH, KOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  as precipitation agents, and different times of reactions. The synthesized nanoparticles were utilized to the synthesis of nanocomposites with poly (vinyl alcohol) (PVA) in the shape of films, in the NPs mass proportions of 1%, 2%, and 5%. The nanoparticles obtained were characterized by X-Rays diffraction (DRX), absorption spectroscopy in the infrared region (FT-IR), zeta potential, acoustic attenuation spectroscopy (EAA), electronic microscopy of transmission (TEM) and spectroscopy of visible-ultraviolet. It was verified that by the syntheses of co-precipitation method at room temperature, the utilization of NaOH produced a smaller medium size of the particle and smaller dispersion of size. The using of KOH at  $90^\circ\text{C}$  in the presence of glutamic acid produced nanoparticles presenting smaller size and smaller dispersion of size. The nanocomposites in PVA/magnetite in shape of films were characterized according to the optical properties by spectroscopy in the visible ultraviolet spectrum (UV-Vis), determining the energy of the bandgap. By the methodology utilized in this research, the nanocomposites continued with the characteristics of the insulating material.

**Key-words:** Nanoparticles. Magnetite. Co-precipitation. PVA nanocomposites.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação da estrutura cristalina da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Esferas A e B representam os cátions de ferro, o arranjo tetraédrico é representado pela cor azul, o octaédrico pela cor amarela e as esferas verdes representam a posição dos íons de oxigênio.....24
- Figura 2** – Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Dessa forma o arranjo tetraédrico é representado pela cor azul, e os octaédricos são representados pela cor amarela e as esferas verdes representam a posição dos íons de oxigênio .....25
- Figura 3** – Representação dos mecanismos de formação de nanopartículas pelo processo de co-precipitação: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña, (c) modelo de Sugimoto .....26
- Figura 4** – Esquema que descreve a camada de Stern que representa a relação dos diferentes potenciais em torno da partícula .....30
- Figura 5** – Estrutura química da unidade de repetição da cadeia do poli (álcool vinílico) (PVA).....33
- Figura 6** – Esquema da síntese de nanopartículas de magnetita, pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente (síntese 1), utilizando KOH, NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante .....36
- Figura 7** – Esquema da síntese de nanopartículas de magnetita, pelo método de co-precipitação a  $90^\circ\text{C}$  (síntese 2) .....37
- Figura 8** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pelo método 1 com NaOH nos tempos de reação: a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 100 minutos .....42
- Figura 9** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com KOH nos tempos de reação: a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 100 minutos .....43

<b>Figura 10</b> – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com $NH_4OH$ nos tempos de reação: 20 minutos, 40 minutos, 100 minutos.....	44
<b>Figura 11</b> – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando $NaOH$ , com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas.....	47
<b>Figura 12</b> – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando $KOH$ , com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas.....	48
<b>Figura 13</b> – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando $NH_4OH$ , com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas.....	49
<b>Figura 14</b> – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com $NaOH$ nos tempos de reação de 20 e 100 minutos.....	53
<b>Figura 15</b> – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com $NH_4OH$ nos tempos de reação de 20 e 100 minutos.....	54
<b>Figura 16</b> – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com $KOH$ nos tempos de reação de 1 e 3 horas.....	54
<b>Figura 17</b> – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com $NH_4OH$ nos tempos de reação de 1 e 3 horas.....	55

<b>Figura 18</b> – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com NaOH no tempo de reação: a) 20 minutos e b) 100 minutos .....	56
<b>Figura 19</b> – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com $NH_4OH$ no tempo de reação: a) 20 minutos e b) 100 minutos .....	57
<b>Figura 20</b> – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizado a base KOH no tempo de reação: a) 1 hora e b) 3 horas .....	57
<b>Figura 21</b> – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando a base $NH_4OH$ no tempo de reação: a) 1 hora e b) 3 horas.....	58
<b>Figura 22</b> – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com NaOH no tempo de reação de 20 minutos e 100 minutos .....	59
<b>Figura 23</b> – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com $NH_4OH$ no tempo de reação de 20 minutos e 100 minutos .....	60
<b>Figura 24</b> – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com KOH no tempo de reação de 1 e 3 horas .....	60
<b>Figura 25</b> – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita $Fe_3O_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com $NH_4OH$ no tempo de reação de 1 e 3 horas .....	61
<b>Figura 26</b> – Propriedades magnéticas das amostras de nanopartículas de magnetita, identificadas com a presença de um campo magnético externo.....	63

<b>Figura 27</b> –	Determinação da energia de band gap para transição direta das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1: a) NaOH 20 minutos de reação, b) NH <sub>4</sub> OH 20 minutos de reação, e pela síntese 2: c) KOH 1 hora de reação; d) KOH 3 horas de reação .....	65
<b>Figura 28</b> –	Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA sem a adição de NPs de magnetita. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap.....	68
<b>Figura 29</b> –	Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA, Amostras sintetizadas pela síntese (1) a 20 minutos de reação, com a base NaOH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap .....	68
<b>Figura 30</b> –	Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (1) a 20 minutos de reação, com a base NH <sub>4</sub> OH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap .....	70
<b>Figura 31</b> –	Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 1 hora de reação, com a base KOH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap.....	71
<b>Figura 32</b> –	Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 3 horas de reação, com a base KOH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap.....	72

**Figura 33** – Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 1 hora de reação, com a base KOH como agente precipitante. (Amostras de nanocompósitos com menor espessura (0,040; 0,045; 0,055 mm)). (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap .....73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Distribuição de Momentos Magnéticos de Spin para os íons $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}$ em uma cela unitária de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	24
<b>Tabela 2</b> – Resultado de tamanho de partícula e potencial zeta das nanopartículas sintetizadas pela síntese 1.....	45
<b>Tabela 3</b> – Resultado de tamanho de partícula e potencial zeta das nanopartículas sintetizadas pela síntese 2.....	50
<b>Tabela 4</b> – Atribuição das principais bandas de absorção de óxido de ferro.....	56
<b>Tabela 5</b> – Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de óxidos de ferro magnéticos, usando a equação de Scherrer .....	62
<b>Tabela 6</b> – Espessura (mm) dos filmes de PVA/Magnetita, produzido com diferentes concentrações .....	67

## LISTA DE ABREVIADUTRAS E SIGLAS

$\text{dBcm}^{-1}$	decibéis por centímetros
DRX	difração de raios X
EAA	Espectroscopia de atenuação acustica
EMI	Interferência eletromagnética
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformação de Fourier
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPs	Nanopartículas
PVA	poli (Álcool vinílico)
PVC	policloreto de polivinila
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
2.1	NANOMATERIAIS .....	20
2.2	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS .....	20
2.3	MAGNETITA .....	23
2.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS .....	25
2.4.1	Método de Co-precipitação .....	26
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	28
2.5.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	28
2.5.2	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) .....	29
2.5.3	Potencial Zeta e Espectroscopia de Atenuação Acústica (EAA) .....	29
2.6	APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS .....	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	34
3.1	OBJETIVO GERAL .....	34
3.2	Objetivos Específicos .....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
4.1	MATERIAIS .....	34
4.2	MÉTODOS .....	35
4.2.1	Síntese de Nanopartículas de Magnetita .....	35
4.2.1.1	Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente ( $\cong 30^{\circ}\text{C}$ ) – síntese 1 .....	35
4.2.1.2	Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação a temperatura de $90^{\circ}\text{C}$ – síntese 2 .....	36
4.2.1.3	Ponto de carga zero (pH PCZ) .....	37
4.2.2	Caracterização das Amostras de Nanopartículas de Magnetita .....	38
4.2.2.1	Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) .....	38
4.2.2.2	Espectroscopia de atenuação acústica (EAA) / potencial zeta .....	38
4.2.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	38

4.2.2.4	Difração de raios-X.....	38
4.2.3	Preparo de Filmes de Poli (Álcool Vinílico) – PVA com Nanopartículas de Magnetita.....	39
4.2.4	Caracterização dos Filmes de PVA/Magnetita .....	40
4.2.4.1	Espectroscopia na região UV-visível.....	40
4.2.4.2	Espessura .....	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>41</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA .....	41
5.1.1	Caracterização das Amostras pela Técnica de Espectroscopia de Atenuação Acústica (EAA) das Nanopartículas Sintetizadas pelo Método de Co-precipitação .....	41
5.1.1.1	Nanopartículas sintetizadas pela síntese 1 (co-precipitação a temperatura ambiente) .....	41
5.1.1.2	Nanopartículas sintetizadas pela síntese 2 (co-precipitação a temperatura de 90°C) .....	46
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA SELECIONADAS PARA AS APLICAÇÕES NOS FILMES DE PVA .....	53
5.2.1	Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	53
5.2.2	Caracterização Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	56
5.2.3	Caracterização por Difração de Raios-X .....	59
5.2.4	Propriedades Magnéticas das Nanopartículas .....	63
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVA/ MAGNETITA .....	64
5.3.1	Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis das Nanopartículas de Magnetita.....	64
5.3.2	Espessuras dos Nanocompósitos Poliméricos de PVA/Magnetita .....	66
5.3.3	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) para Determinação da Energia de Band Gap dos Nanocompósitos .....	67
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>75</b>

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	76
<b>APÊNDICES</b> .....	85
APÊNDICE A – ESPECTROS DE UV-VIS DAS AMOSTRAS DE MAGNETITA.....	86
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP PARA TRASIÇÃO DIRETA DAS AMOSTRAS DE NPS DE MAGNETITA SINTETIZADAS PELA SÍNTESE 1 .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos a partir dos anos 80 na área de Ciências de Materiais foram os responsáveis por impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento de materiais em dimensões nanométricas (ABDI, 2010).

Óxidos de ferro, tais como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tem sido extensivamente explorado e estudado para a produção de dispositivos em nanoescalas. Propriedades como: magnetização de saturação, comportamento superparamagnético, susceptibilidade magnéticas relativamente altas, biocompatibilidade, dentre outras; viabilizam aplicações em diferentes campos tecnológicos, particularmente em bioengenharia e biomedicina, impulsionando pesquisas nessa área (BERRY & CURTIS, 2003). Morfologia, tamanho e padronização dos grãos, são propriedades das nanopartículas, as quais definem sua aplicação, e são diretamente afetadas por parâmetros obtidos no momento da síntese, devido a isso, é necessário ter um alto e preciso controle sobre variáveis de reação, tais como: tempo, temperatura e solvente (GUPTA & GUPTA, 2005).

Alguns dos métodos mais utilizados para síntese de nanopartículas são: hidrotermal assistida por micro-ondas (SREEJA & JOY, 2007), hidrotermal (DAOU et al., 2009), solvotérmico (SILVA, et al., 2014), co-precipitação (HUA, et al., 2008), sol gel (MORAIS, P. C. et al., 2001), ablação a laser (VINOD & GOPCHANDRAN, 2015), entre outros.

O método de co-precipitação tem sido bastante explorado por pesquisadores para a obtenção de nanopartículas de magnetita, devido a sua simplicidade e eficiência para obter partículas. É um método que consiste basicamente na adição de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em uma solução aquosa e posterior precipitação com hidróxido, sob uma atmosfera inerte, à temperatura ambiente ou à temperatura elevada (FERREIRA, 2009; ZHU et al., 2008; LU, et al., 2007; MAURICIO et al., 2013).

A utilização de NPs magnéticas em matrizes poliméricas vem sendo amplamente estudadas, pois as excelentes propriedades funcionais das nanopartículas podem ser combinadas com as propriedades dos polímeros hospedeiros, conferindo novas propriedades à matriz polimérica. Essas melhorias dizem respeito as propriedades mecânicas, propriedades da superfície, estabilidade dimensional, estabilidade térmica, estabilidade química, propriedades

antimicrobianas, fotocatalíticas, propriedades elétricas e ópticas (BADAWY, 2014; BADAWY, et al., 2017; TIWARI, et al. 2012).

Neste contexto, este estudo teve como objetivo sintetizar nanopartículas de magnetita utilizando duas metodologias, correlacionando as condições de síntese (tipo de base (agente precipitante) e tempo de reação) com as propriedades das NPs obtidas (dispersão de tamanho, tamanho, morfologia, estrutura cristalina e propriedades ópticas). As NPs sintetizadas foram utilizadas na produção de nanocompósitos de matriz polimérica de poli (álcool vinílico) – PVA, com o objetivo de produzir nanocompósitos com características semicondutores, podendo ser utilizadas em aplicações tecnológicas, como: proteção contra radiação, dispositivos de interferências eletromagnéticas, proteção magneto-óptica, análise biomédica, eletrônica flexível, entre outras.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 NANOMATERIAIS

Nanomateriais são substâncias químicas ou materiais que são fabricados e utilizados em uma escala muito pequena (ordem de  $10^{-9}$ ). Os nanomateriais são desenvolvidos para exibir características inovadoras quando comparados com o mesmo material em micro ou macroescala, como, reatividade química e condutividade (SCHULZ, 2013).

Os nanomateriais quando comparados com materiais de estrutura microscópica, são considerados dimensões reduzidas, exibindo características que não podem ser observadas em estruturas maiores que 100 nm e maiores quando comparadas a moléculas, dessa forma, possibilitam o acesso a propriedades de comportamento quântico que não podem ser observadas em estruturas de níveis moleculares ou macroscópicos (SCHULZ, 2013; BUZEA, et al., 2007). Características como: aumento da razão área superficial e o volume das nanopartículas, dimensões inferiores ao comprimento de onda crítico de luz, tornando-as transparentes, ótimo comportamento mecânico, aumento na resistência química e térmica, maior biocompatibilidade e reatividade química, entre outras (KUNG & FOEKE, 1999; ZHOU & RAHAMAN, 1993), possibilitam aplicações de nanomateriais em setores industriais como: nanocompósitos, carregadores de administração de fármacos, catalizadores, dentre outras.

### 2.2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas que são sintetizadas de material magnético vem se destacando nas experimentações tecnológicas, devido às suas propriedades de produção de um momento dipolo (região em que os spins das espécies constituintes do material estão alinhados em uma única direção, como se aquela região fosse um pequeno ímã) (SPALDIN, 2011; SARGENTELLI & FERREIRA, 2010).

O momento dipolo possibilita a manipulação à distância da nanopartícula utilizando um campo magnético externo (SANTANA, et al., 2008), facilitando assim aplicações que necessitam de materiais com essas propriedades,

como é o exemplo da biotecnologia, catalises, entrega de fármacos, fluidos magnéticos (GUO et al., 2009).

Os materiais magnéticos são divididos em cinco categorias de acordo com o movimento orbital dos elétrons. Essas categorias são: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (SPALDIN, 2011).

O diamagnetismo ocorre quando um material apresenta um momento de dipolo induzido e antiparalelo ao campo magnético aplicado, quando essa força externa é aplicada os spins são repelidos, indo de sentido oposto, com uma baixa magnitude em direção ao campo externo. Isso ocorre porque o campo externo altera a velocidade orbital dos elétrons ao redor de seus núcleos, mudando assim o momento dipolar magnético, sendo então um ímã não permanente (SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988; SPIEGEL, 2009). Os materiais que são considerados diamagnéticos são aqueles que normalmente são considerados não magnéticos, como: a maioria dos compostos orgânicos, metais pesados, entre outros. (SPIEGEL, 2009; SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988).

O diamagnetismo é uma propriedade fundamental de toda a matéria, sendo ela em maior ou menor grau, mas sua contribuição é fraca quando se trata de um material magnético, tornando-se desprezível. Substâncias que exibem principalmente comportamento diamagnético são chamadas de materiais diamagnéticos, ou diamagnetos (SPIEGEL, 2009).

O paramagnetismo ocorre em materiais que possuem elétrons desemparelhados e na presença de um campo magnético externo uma parcela dos spins são atraídos e se alinham, fazendo surgir dessa forma um ímã, com capacidade de provocar um leve aumento na intensidade do valor do campo magnético, quando esse campo externo é retirado a magnetização total cai para zero, esses materiais são fracamente atraídos pelos ímãs externos (SPIEGEL, 2009; SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988).

O ferromagnetismo ocorre em decorrência do momento de dipolo permanente de alguns materiais. Quando exposto a um campo magnético externo os elétrons alinham-se na direção do mesmo e a interação provoca um alinhamento paralelo. Este alinhamento só desaparece com a temperatura de Curie (temperatura na qual um material ferromagnético perde suas características de ordem), possuindo dessa forma um poder de magnetização forte, formando ímãs permanentes

(materiais que podem ser magnetizados por um campo magnético externo e permanecem magnetizados após a remoção do campo externo) (SPIEGEL, 2009; SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988).

Antiferromagnéticos assim como no ferromagnetismo também ocorre em decorrência do momento de dipolo permanente. Com a aplicação de um campo magnético externo os spins ficam em sua direção, com uma tendência magnética, que faz com que os elétrons de valência vizinhos promovam um alinhamento paralelo, ocorrendo uma magnetização nula que vem a desaparecer somente na temperatura de Néel (temperatura na qual desaparece o efeito antiferromagnético) (SPIEGEL, 2009; SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988).

O ferrimagnetismo é semelhante ao antiferromagnetismo, porém com uma pequena diferença: os momentos antiparalelos podem em determinados pontos do material alinhar-se com alguma forma de organização, sejam elas: paralelas, emparelhadas, mas em direções opostas, mesma direção e antiparalelas. As ferritas apresentam essa característica (SPIEGEL, 2009; SPALDIN, 2011; SAINI, et al., 1988).

A magnetização das nanopartículas é afetada quando alguns átomos acoplados entre si são separados, formando direções de magnetização gradualmente opostas, sendo chamadas assim de paredes de domínio, tornando o material energeticamente desfavorável para determinadas aplicações, que exigem magnetização (SPALDIN, 2011; JAKUBOVICS, 1994; VATTA, et al., 2006; SARGENTELLI & FERREIRA, 2010).

Quando essas alterações de magnetização ocorrerem por meio de rotações de spins, e não através do movimento das paredes de domínio, estas são chamadas de partículas de único domínio. Com a redução do tamanho das partículas os spins são afetados, permitindo então que o momento magnético das partículas mude de orientação, tornando-as superparamagnéticas (SPALDIN, 2011; JAKUBOVICS, 1994; VATTA, et al., 2006; SARGENTELLI & FERREIRA, 2010).

A magnetização das NPs também é influenciada pelo tamanho e as formas das nanopartículas. À medida que a partícula se aproxima de um determinado tamanho mínimo crítico em escala nano sua magnetização aumenta (SPALDIN, 2011; JAKUBOVICS, 1994; VATTA, et al., 2006; SARGENTELLI & FERREIRA 2010).

As nanopartículas a base de ferro são chamadas de óxidos férricos. Esses materiais possuem características superparamagnéticas, característica exclusiva das nanopartículas (SARGENTELLI & FERREIRA, 2010). Nessa situação os domínios são atraídos fortemente quando expostos a um campo magnético externo, assumindo a posição de menor energia, mas, com a remoção desse campo, sua magnetização é reduzida a zero, isso ocorre devido à influência das flutuações térmicas sobre o momento magnético quando as nanopartículas atingem um diâmetro menor que o diâmetro crítico, fazendo com que elas oscilem de estado magnético (SPALDIN, 2011; JAKUBOVICS, 1994; VATTA, et al., 2006).

Esta propriedade superparamagnética aumenta a aplicabilidade das nanopartículas. A literatura traz várias propostas de aplicações comerciais em meios magnéticos utilizando nanopartículas que apresentam essas características, algumas delas são: ressonância magnética (OSBORNE, et al., 2012), potencialização da nanopartícula para uso em baterias de lítio (XAVIER, et al., 2014; CHEN, et al., 2012), tratamento de águas residuais (ZHANG, et al., 2014), entrega de drogas (SAIKIA, et al., 2014), nanocompósitos, entre outras.

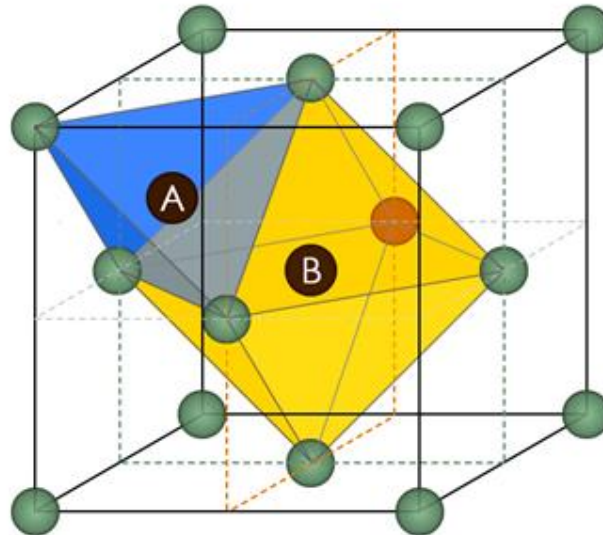
### 2.3 MAGNETITA

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é um material que tem sido extensivamente estudada para síntese de nanopartículas magnéticas, por possuir várias propriedades interessantes, como: comportamento superparamagnético, susceptibilidades magnéticas relativamente altas, magnetização de saturação e biocompatibilidade (TANGA, 2004; BERRY & CURTIS, 2003).

Esse mineral é um dos mais utilizados para obtenção de ferro, é quimicamente estável, tem elevada dureza, fortes características magnéticas, é infusível, e em HCl solubiliza-se lentamente, contendo ferro em estado de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (TANGA, 2004; VAN, 1988).

A magnetita é um óxido de ferro magnético, sendo uma composição de  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com estrutura cúbica de espinélio inverso, como é demonstrado na Figura 1; em que os íons oxigênios formam um empacotamento cúbico de face centrada e os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando os sítios octaédricos, e os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios octaédricos e tetraédricos (SUN et al. 2002; GUPTA & GUPTA, 2005; TÖPFER & ANGERMANN, 2011).

**Figura 1** – Representação da estrutura cristalina da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .) Esferas A e B representam os cátions de ferro, o arranjo tetraédrico é representado pela cor azul, o octaédrico pela cor amarela e as esferas verdes representam a posição dos íons de oxigênio



**Fonte:** Adaptado de RIVERA, (2013)

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  possuem uma distribuição eletrônica  $[\text{Ar}]3d^5$  e  $[\text{Ar}]3d^6$ , apresentando dessa forma 5 e 4 elétrons desemparelhados, respectivamente. O momento magnético da magnetita é resultado das posições dos íons em sítios octaédricos e tetraédricos, conforme apresentado na Tabela 1 (GUPTA & GUPTA, 2005; CALLISTER, 2002).

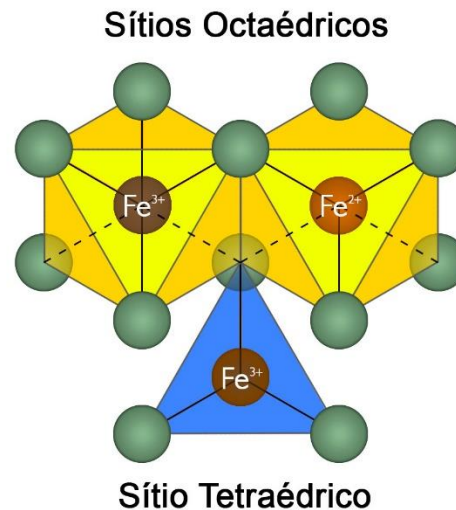
**Tabela 1**– Distribuição de Momentos Magnéticos de Spin para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em uma célula unitária de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Cátion	Sítios octaédricos	Sítios Tetraédricos	Momento magnético
$\text{Fe}^{3+}$	↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Cancelado
$\text{Fe}^{2+}$	↓ ↓ ↓ ↓		Predominante

Os arranjos dos momentos magnéticos formam sítios; dessa forma, os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios octaédricos e tetraédricos, assumindo posições paralelas (Figura 2), formando um momento magnético nulo, os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam

somente sítios octaédrico, prevalecendo e definido o momento magnético da estrutura da magnetita. (THAPA et al., 2004; CALLISTER, 2002).

**Figura 2 –** Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos da Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Dessa forma o arranjo tetraédrico é representado pela cor azul, e os octaédricos são representados pela cor amarela e as esferas verdes representam a posição dos íons de oxigênio



**Fonte:** Adaptado de RIVERA, (2013)

Essas propriedades juntamente com o baixo custo e fácil obtenção são os motivos pelos quais as nanopartículas de magnetita vem ocupando um grande espaço nas áreas tecnológicas indústrias, ambientais, biológicas e médicas (BADAWY, et al., 2017; BAÑOBRE-LÓPES, et al., 2013; YAMAURA, et al., 2002).

## 2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Existem vários métodos descritos para a formação de nanopartículas. Dependendo do método escolhido, podem ser obtidos nanopartículas com diferentes tamanhos e morfologias (ZHU, et al., 2008). Para a escolha do método, é necessário avaliar o tipo de material que será utilizado, como suas propriedades, finalidade para qual o produto será utilizado e o tamanho esperado. Exemplos desses métodos: hidrotermal assistida por micro-ondas, hidrotermal, solvotérmico, co-precipitação, sol gel e ablação a laser (SREEJA & JOY, 2007; DAOU et al., 2009; SILVA, et al., 2014; HUA, et al., 2008; MORAIS, P. C. et al., 2001; VINOD & GOPCHANDRAN, 2015). Neste trabalho utilizou-se da metodologia de co-precipitação, que será descrito a seguir.

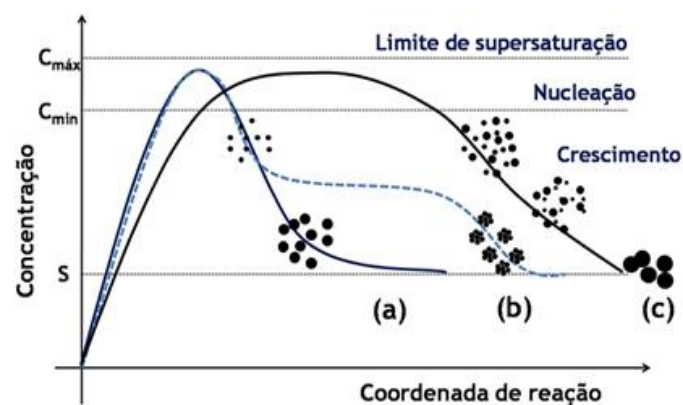
### 2.4.1 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

O método de co-precipitação é um método simples e bastante utilizado devido a sua alta eficiência, sendo conveniente para sintetizar óxido de ferro, em especial a magnetita. Consiste basicamente na adição de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em uma solução aquosa e posterior precipitação com hidróxido, sob uma atmosfera inerte, à temperatura ambiente ou a temperatura elevada, como observa-se nas Equações 1 e 2. (LU, et al., 2007).

O tamanho, forma e composição das nanopartículas magnéticas depende de fatores como, tipo de sais utilizados (por exemplo, cloretos, sulfatos, nitratos), a proporção molar de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{Base}$ , a temperatura da reação, a velocidade de agitação e o valor de pH, parâmetros esses que podem ser fixados para que a síntese possa ser totalmente reprodutível (LU, et al., 2007; SATO, 1987)

A dispersão de tamanho e morfologia da nanopartícula são determinadas por dois fatores: a nucleação e o crescimento das partículas, processos esses que são explicados pelos modelos de: La Mer, Ocaña e de Sugimoto (DE SOUSA FILHO, et al., 2015). Os quais são apresentados na Figura 3.

**Figura 3 –** Representação dos mecanismos de formação de nanopartículas pelo processo de co-precipitação: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña, (c) modelo de Sugimoto



Fonte: DE SOUSA FILHO, et al., (2015)

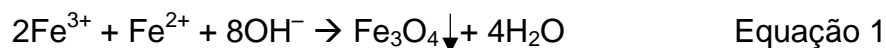
O modelo de La Mer, (Figura 3 (a)) explica o processo de formação das NPs utilizando três processos, que são: pré-nucleação, nucleação e crescimento. A pré-nucleação é representada por uma solução insaturada e sem a formação de precipitado. O processo de nucleação é ativado pela adição de um

agente precipitante (uma base por exemplo), nesse processo ocorre então a formação de germes iniciais; os germes gerados de dimensões pequenas (abaixo do tamanho crítico de equilíbrio) tendem a ser instáveis, dessa forma tendem a se redissolverem e formarem núcleos mais estáveis, dando início ao processo de crescimento e formação das nanopartículas, processo esse que pode ser diretamente afetado pela agitação, tempo, temperatura e adições de reagentes.

O modelo de Ocaña, (Figura 3 (b)) segue o mesmo processo, porém a formação final das NPs, se dá pela aglomeração de núcleos pequenos, formando núcleos maiores e altamente estáveis. No modelo de Sugimoto a etapa de nucleação ocorre de forma lenta, formando núcleos polidispersos e instáveis, nos quais ocorrem o processo de maturação de Ostwald, que tem a função de criar um sistema com maior estabilidade termodinâmica, a maturação de Ostwald é um processo que descreve a tendência de partículas menores se fundirem e passarem a se aglomerar em uma partícula já formada (LAURENT, et al., 2008; LU, et al., 2007; DUNNE, et al., 2015; DE SOUSA FILHO, et al., 2015).

Neste contexto, estudos demonstram que os melhores parâmetros de síntese seriam: razão estequiométrica de íons de ferro (1 mol de  $\text{Fe}^{2+}$  / 2 mols de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Uma maior velocidade de agitação e a ordem dos reagentes (a solução básica deve ser adicionada nos íons de ferro, devendo ser um procedimento rápido para impedir a formação de regiões não homogêneas). Temperaturas de secagem acima de  $70^{\circ}\text{C}$  podem prejudicar a formação da magnetita, favorecendo dessa forma a formação de outros óxidos de ferro (JOLIVET, et al., 1992; LAURENT, et al., 2008; BABES, et al., 1999; KHALIL 2015).

As principais vantagens do método de co-precipitação é sintetizar grandes quantidades de nanopartículas, necessitando de baixa temperatura de reação, sintetizando assim partículas de forma rápida com baixo custo (WALDRON, 1995; WILLARD, et al., 2004; LU, et al., 2007). O processo de precipitação pode ocorrer das seguintes formas:



## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A determinação do tamanho, composição química, cristalinidade, carga elétrica superficial e a morfologia das nanopartículas, são importantes para determinar as suas aplicações. Será feita uma breve descrição das técnicas de: Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Espectroscopia de infravermelho (FT-IR), Potencial zeta e Espectroscopia de atenuação acústica (EAA).

### 2.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia eletrônica de transmissão é uma das principais técnicas em caracterização de amostras nanoestruturadas, tendo uma alta capacidade de resolução, em angstroms. Um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) utiliza elétrons energéticos para fornecer morfologia, composição e informação cristalográfica em amostras. As imagens no detector são formadas quando o feixe de elétrons transmitidos atravessa uma amostra fina e detecta os feixes difratados (WILLIAMS, et al., 1996).

A resolução pode chegar a 500 000 vezes, o que possibilita observar estruturas próximas a 0,1 nanômetro, sendo os microscópios mais poderosos, produzindo alta resolução, imagens bidimensionais, permitindo uma ampla gama de aplicações educacionais, científicas e industriais (WILLIAMS, et al., 1996; CETENE, 2016).

Belachew, et al., (2017), utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, em estudos sobre a síntese verde e caracterização de nanopartículas de magnetita com camada L-Serina para remoção de Rhodamine B

de água contaminada, na qual a MET foi utilizada para observação da forma esférica das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 2.5.2 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Espectroscopia de infravermelho é um método de caracterização físico para análises qualitativas de traços de elementos, representa uma impressão digital de uma amostra através de bandas de absorção, que correspondem às frequências de vibrações dos átomos que compõem o material (COLTHUP & DALY, 1990; STUART, 2004; STUART, 2007).

Isto se torna possível porque as moléculas que formam as estruturas possuem uma frequência de vibração específica, não podendo produzir o mesmo espectro de infravermelho, para amostras diferentes (COLTHUP & DALY 1990; TATSCH et al., 2000).

O método consistente na varredura de frequências, na região do infravermelho, no qual é medido a capacidade da amostra em refletir, transmitir ou absorver radiação (COLTHUP & DALY, 1990; TATSCH et al., 2000).

Sua importância na caracterização de materiais, está cada vez significativa, sua utilização atingiu diversos campos de pesquisa, como é o caso do estudo realizado por Ardelean et al., (2017), que utilizou o FT-IR para confirmar a presença da ligação Fe-O proveniente das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O estudo realizado tinha como foco o desenvolvimento de nanopartículas de magnetita estabilizadas para aplicações médicas. Outro estudo feito por HU et al., (2011), utilizaram a técnica de Espectroscopia de infravermelho (FT-IR), em estudos sobre síntese assistida por micro-ondas de uma etapa hidrotermal de nanopartículas de óxido de ferro puro: magnetita, maghemita e hematita, dessa forma, o FT-IR, permitiu diferenciar as fases de óxido de ferro principal, identificando se o material sintetizado foi: magnetita, maghemita ou hematita.

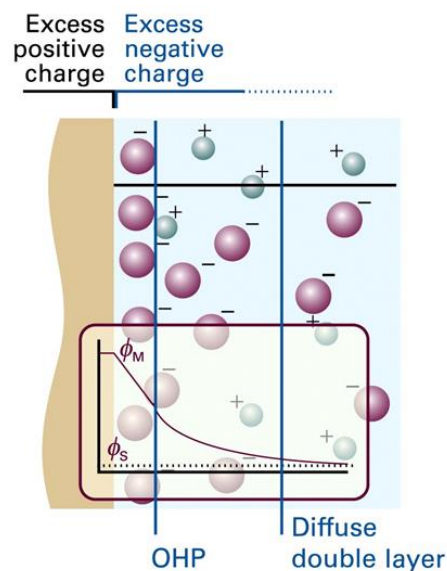
### 2.5.3 Potencial Zeta e Espectroscopia de Atenuação Acústica (EAA)

A análise de potencial zeta é uma maneira utilizada para determinar a carga superficial de nanopartículas em solução. Potencial zeta é uma propriedade física importante, exibida pelas nanopartículas em suspensão. Essa propriedade é

explicada pela diferença do potencial entre a solução (meio de dispersão) e a camada estacionária de fluido ligada à partícula dispersa (COLLOIDAL, 1999; SHAW, 1975).

Cada nanopartícula que é dispersa em uma suspensão ou solução é cercada por uma circunferência de íons carregados eletricamente, sendo estes designados como a camada interna. Fora daquela camada fixa, ocorre a formação de um nuvem de composição variável eletricamente (Figura 4). Esta área é definida como, camada difusa e toda essa área é eletricamente neutra (BROOKHAVEN, 2016; MATEC, 2016; SHAW, 1975).

**Figura 4** – Esquema que descreve a camada de Stern que representa a relação dos diferentes potenciais em torno da partícula



**Fonte:** ATKINS; et al., (2006)

O potencial zeta, é o potencial elétrico medido no limite da dupla camada, o qual desempenha um papel importante na teoria da estabilidade agregativa. A repulsão eletrostática entre as partículas depende do valor do potencial zeta, quanto maior for o potencial zeta em módulo (maiores que 30 mV ou inferiores a -30 mV), mais forte será a repulsão e mais estável o sistema se torna; a medida que esse potencial elétrico se aproxima de zero, as partículas tendem a agregar-se enormemente (BROOKHAVEN, 2016; MATEC, 2016).

Resumidamente, o potencial zeta é um indicador da repulsão eletrostática ou de carga / atração, entre as nanopartículas. Por este motivo, o

potencial zeta pode ser descrito como um dos parâmetros fundamentais na estabilidade das nanopartículas. Sua medida traz uma investigação detalhada sobre as principais causas de dispersão, agregação ou floculação, e pode ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões (BROOKHAVEN, 2016; MATEC, 2016; SHAW, 1975).

A determinação da medida do potencial zeta vem ajudando os cientistas na formulação dos materiais em escala nanométrica de várias maneiras, podendo ser utilizado para otimizar as formulações de NPs e para prever a estabilidade a longo prazo da suspensão coloidal. As partículas em suspensão são carregadas devido às suas propriedades iônicas intrínsecas e outras características dipolares (BROOKHAVEN, 2016; MATEC, 2016).

O equipamento Zeta-APS, também mede com precisão a atenuação acústica (dB/cm) vs. frequência do som (1 a 100 MHz) da dispersão coloidal, através da espectroscopia de atenuação acústica (EAA). Estas medidas são chamadas de atenuação acústica espectroscópica, e o nível de atenuação e o formato da curva estão relacionados com a distribuição de tamanho de partícula (MATEC, 2016; BROOKHAVEN, 2016).

A técnica de EAA é comumente utilizada para medir a distribuição do diâmetro de partículas com tamanho entre 5 nm e 100  $\mu\text{m}$ , em soluções ou suspensões aquosas. Esta técnica utiliza uma fonte de ultrassom e registra medidas de atenuação acústica ( $\text{dB cm}^{-1}$ ) em função da frequência do som no intervalo de 1 a 100 MHz. Simultaneamente à determinação do diâmetro podem ser obtidas outras medidas como pH, potencial zeta, temperatura e densidade da suspensão (BROOKHAVEN, 2016; MATEC, 2016).

## 2.6 APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Algumas características das nanopartículas, como: comportamento superparamagnético, susceptibilidade magnéticas relativamente altas, biocompatibilidade e características semicondutoras, são propriedades que despertam o interesse pelo uso de NPs em diferentes campos, particularmente em Bioengenharia e Biomedicina (BERRY & CURTIS, 2003).

Uma dessas aplicações é a separação magnética. A literatura traz várias pesquisas na área de separação magnética, um exemplo é o estudo da

preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética, realizado por YAMAURA et al., (2002). O mesmo busca a recuperação de lantanídeos e actinídeos de rejeito radioativo, e as nanopartículas magnéticas modificadas, também conhecidas como resinas magnéticas, foram sintetizadas para remoção seletiva de íons metálicos de meio líquido (YAMAURA, et al., 2002).

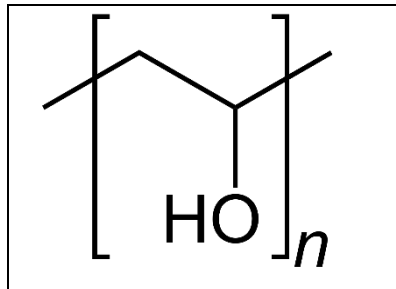
Crescentes campos de aplicações das NPs são os controles de administração de fármacos em pacientes, o qual tem o foco de trazer avanços significativos no diagnóstico e tratamento de doenças (BERRY & CURTIS, 2003). Esse interesse surge devido as características únicas das nanopartículas, que são: maior área de superfície, em relação as partículas maiores, propriedades quânticas e capacidade de adsorver e realizar outros compostos. As NPs têm uma superfície relativamente grande (funcional), que é capaz de se ligar, adsorver e transportar outros compostos tais como fármacos, sondas e proteínas (DE JONG, et al., 2008; MURTHY, 2007).

No tratamento de doenças, outro exemplo é a utilização de NPs, na técnica de hipertermia, na qual, ocorre a combinação de uma elevada magnetização de saturação com uma superfície adequadamente funcionalizada, fazendo com que nanopartículas magnéticas forneçam melhores funções terapêuticas, permitindo-lhe fixar em células seletivas, tecidos ou outros alvos (BAÑOBRE-LÓPES, et al., 2013).

Outro campo de aplicação que vem despertando grande interesse dos pesquisadores é a utilização das NPs em filmes poliméricos, pois as nanopartículas magnéticas incorporadas em matrizes de polímero são exemplos de nanocompósitos funcionais, com excelente potencial, podendo ser utilizado em dispositivos de interferências eletromagnéticas, proteção magneto-óptica, análise biomédica, eletrônica flexível, entre outras (BADAWY, et al., 2017; GASS ET. AL., 2006; MALLAKPOUR & JAVADPOUR, 2015).

Um exemplo é a utilização de nanopartículas magnéticas em filmes para proteção contra radiação o qual foi estudado por Badawy, et al., (2017). O estudo dos filmes de poli (álcool vinílico) (PVA) contendo nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), foram preparados pelo método de co-precipitação, com a finalidade de uso de proteção contra raios gama. A performance de blindagem de radiação mostrou que os nanocompósitos com materiais magnéticos são promissores para essa finalidade (BADAWY, et al., 2017).

**Figura 5 –** Estrutura química da unidade de repetição da cadeia do poli (álcool vinílico) (PVA)



O PVA é um polímero que possui grupos hidroxila, conforme Figura 5, sendo solúvel em água, podendo realizar ligações de hidrogênio. A incorporação de pequenas quantidades de nanopartículas magnéticas na matriz polimérica de PVA podem acarretar em um material com propriedades específicas, moldando o material para diferentes aplicações. Materiais com propriedades como: flexibilidade, estabilidade dimensional, estabilidade térmica, estabilidade química, fotocatalíticas, propriedades elétricas, ópticas e semicondutores, além do seu baixo custo de produção (BADAWY, 2014; BADAWY, et al., 2017; SHEHA, et al., 2012; TIWARI, et al., 2012).

Outro exemplo dessas aplicações é dado pelo estudo feito por Gass et. al., (2006); aonde as NPs magnéticas foram empregas em matrizes poliméricas de polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy), com o propósito de desenvolver materiais de blindagem de interferências magnéticas (EMI) versáteis e eficazes.

Mallakpour & Javadpour, (2015), estudaram a incorporação das NPs magnéticas modificadas, em poli (cloreto de vinilo) (PVC). A modificação foi realizada utilizando ácido ascórbico (AS) e ácido cítrico (AC), com o propósito de melhorar a dispersão e a estabilidade das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na matriz polimérica de PVC. A aplicabilidade desse filme foi avaliado em equipamentos médicos feitos de PVC, garantindo atividade antibacteriana dos agentes de proteção dos novos dispositivos de PVC /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / CA/AS.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação e estudar a influência dos parâmetros de síntese na preparação das nanopartículas. Produzir nanocompósitos com PVA/NPs de magnetita e avaliar suas propriedades ópticas.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente ( $\cong 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e a  $90^{\circ}\text{C}$ ;

Avaliar o efeito das condições (tempo, diferentes tipos de base e método) nas propriedades estruturais das nanopartículas obtidas;

Caracterizar as nanopartículas de magnetita por MET, DRX, FT-IR e EAA;

Produzir nanocompósitos poliméricos de PVA/magnetita, com composição de 1, 2 e 5% (m/m), com a finalidade de atribuir característica semicondutora ao nanocompósito.

### **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **4.1 MATERIAIS**

Todos os reagentes empregados apresentam grau analítico (PA). Sulfato de Ferro (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e Cloreto de Ferro (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram adquiridos da Anidrol (Brasil), Hidróxido de Sódio e Etanol foram adquiridos da Cinética (Brasil), Hidróxido de Potássio da Neon (Brasil), Hidróxido de Amônio da Synth (Brasil), Nitrato de Potássio da Dinâmica (Brasil), Poli (álcool vinílico) (PVA) com grau de hidrólise de 88,14% adquirido da Selvol 203 (Sekisui Chemical, Japão).

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Síntese de Nanopartículas de Magnetita

#### 4.2.1.1 Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente ( $\cong 30^{\circ}\text{C}$ ) – síntese 1

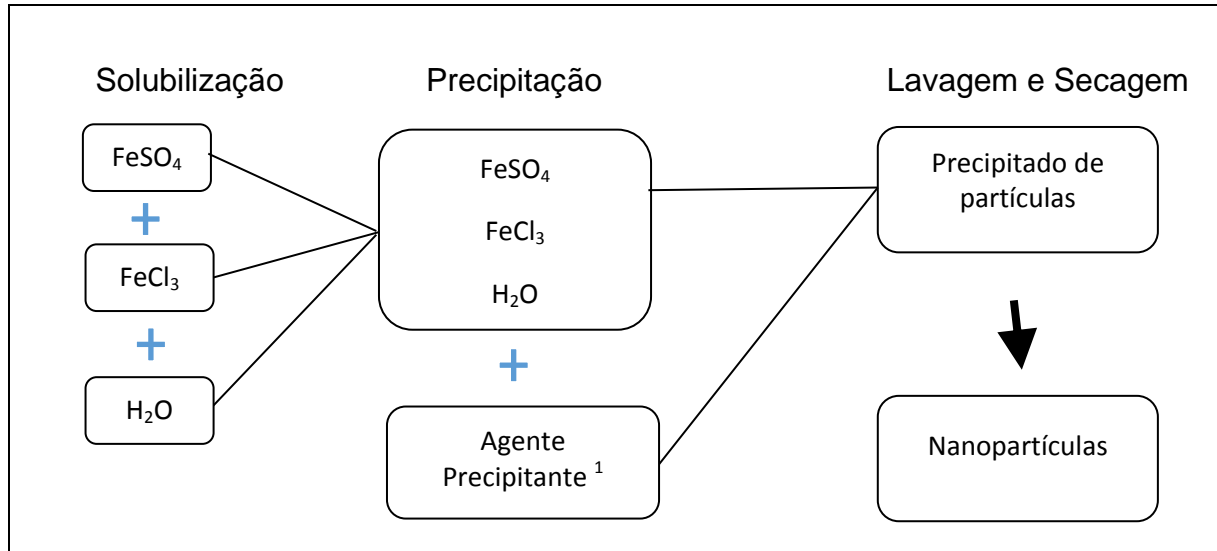
A síntese 1 utilizada para obtenção de nanopartículas foi o de co-precipitação a temperatura ambiente ( $\cong 30^{\circ}\text{C}$ ). Inicialmente preparou-se uma solução  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de íons ferro com proporção de 1:2 em mols de  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , com  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  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 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 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 agitação mecânica e atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).

Os sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram solubilizados em 250,0 mL de água destilada. Após a solubilização, foram adicionados 85,0 mL dos respectivos agentes precipitantes à solução, deixou-se agitar em três tempo diferentes, 20, 40 e 100 minutos. Observou-se que ao adicionar a solução alcalina à solução contendo os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ocorreu a precipitação do material (equação 1), mudando imediatamente da coloração alaranjada para a coloração preta.

O precipitado de coloração preta foi isolado do sobrenadante por decantação utilizando um magneto colocado sob o béquer. O precipitado foi lavado com água e etanol até pH aproximadamente 7.

O material depois de lavado foi separado por imantação. Aproximadamente cinquenta por cento do material sintetizado foi seco a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e reservado para análises de FTIR, DRX e MET. A outra parte do material foi disperso em etanol e reservado para análise de potencial zeta e tamanho de partícula. No momento destas análises o material foi disperso em água usando um banho ultrassônico (DRESCO, et. al, 1999).

**Figura 6** – Esquema da síntese de nanopartículas de magnetita, pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente (síntese 1), utilizando KOH, NaOH e NH<sub>4</sub>OH como agente precipitante



<sup>1</sup> KOH, NaOH e NH<sub>4</sub>OH

#### 4.2.1.2 Síntese de nanopartículas pelo método de co-precipitação a temperatura de 90°C – síntese 2

A síntese 2 utilizada para a obtenção de nanopartículas de magnetita foi a co-precipitação na temperatura de 90°C na presença do ácido glutâmico. O efeito de aminoácidos no controle do tamanho de NPs de magnetita tem sido relatado por considerando o efeito destas substâncias nas etapas de nucleação e crescimento das partículas (SCHENK, et. al, 2012; DMITROVIC, et. al, 2014; LENDERS, et. al, 2015).

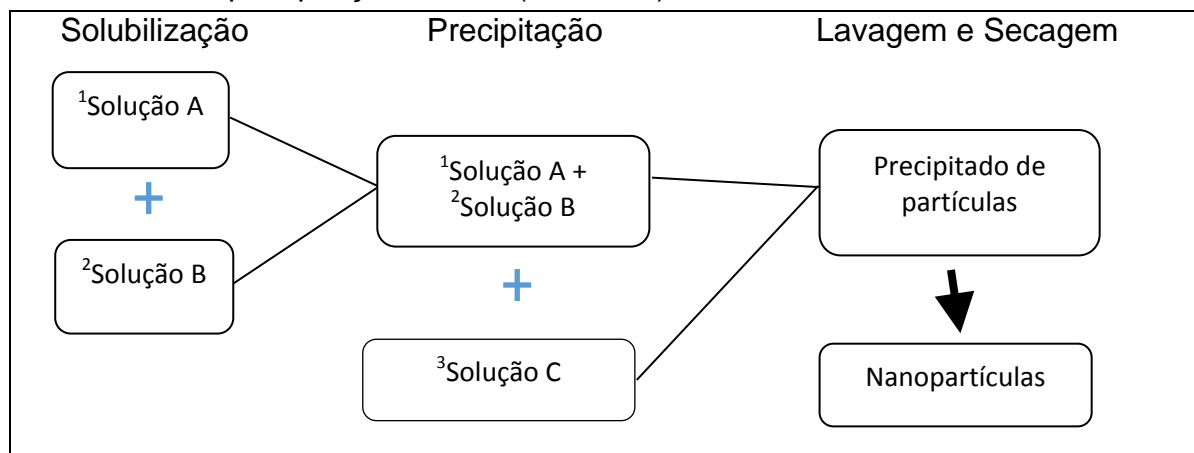
Inicialmente preparou-se a solução A, a qual obtida pela adição de 6,06 g de KNO<sub>3</sub> e 0,84 g de KOH, (em sistemas diferentes, utilizou-se também NaOH e NH<sub>4</sub>OH) em 150 mL de água destilada. Em seguida a solução B foi preparada pela adição de 0,21 g de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O em 150 mL de água destilada.

As soluções A e B foram misturadas e agitadas por dois minutos, em seguida a solução C (preparada por dissolução de 0,54 g de ácido glutâmico em 75 mL de água destilada) foi adicionada gota a gota na solução mista (A+B). A temperatura de reação foi mantida constante em 90 °C, durante todas as sínteses, que foi realizada nos tempos de 1, 2 e 3 horas, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Observou-se que as soluções castanhas (A+B), passam a apresentar coloração preta durante a reação (Equação 2).

O precipitado de coloração preta foi isolado do sobrenadante por decantação utilizando um magneto colocado sob o béquer. O precipitado foi lavado com água destilada e etanol, posteriormente seco a 60 °C por 24 horas (WU, et al. 2009).

**Figura 7** – Esquema da síntese de nanopartículas de magnetita, pelo método de co-precipitação a 90°C (síntese 2)



<sup>1</sup> 6,06 g de KNO<sub>3</sub> e 0,84 g de KOH; <sup>2</sup> 0,21 g de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O em 150 mL de água destilada; <sup>3</sup> 0,54 g de ácido glutâmico em 75 mL de água destilada

#### 4.2.1.3 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Preparou-se uma solução de KCl 1 mol/L: em um balão volumétrico adicionou-se 1,86 g de KCl e água até completar o volume de 25 mL.

Em um eppendorf acrescentou-se 0,10 g de NPs de magnetita e 1,25 mL de solução de KCl 1 mol/L. Em outro eppendorf acrescentou-se 0,10 g do mesmo material e 1,25 mL de água destilada. Estes dois procedimentos foram feitos em duplicata. As soluções foram deixadas em repouso por 24h, em seguida foram feitas as medidas de pH para os cálculos posteriores. Calculou-se o PCZ utilizando a seguinte equação (BENITES, 1998):

$$PCZ = 2 \text{ pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$$

Equação 3

## 4.2.2 Caracterização das Amostras de Nanopartículas de Magnetita

### 4.2.2.1 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As análises de FT-IR foram realizadas em modo transmissão utilizando pastilhas de KBr em um equipamento IRPrestige-2 com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ , 100 varreduras, e escala de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  correspondendo à região do infravermelho médio. Esta técnica foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presente nas amostras de óxido de ferro magnético. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

### 4.2.2.2 Espectroscopia de atenuação acústica (EAA) / potencial zeta

O potencial zeta o pH e o diâmetro médio das partículas foram determinados em um espectrômetro, modelo APS-100 (Matec Applied Science, Northborough, USA), instalado no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Para a realização das análises foram utilizadas suspensões de 2% (m/v) dos materiais em água destilada.

### 4.2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foram obtidas em um microscópio modelo JEM-1400 (JEOL), aplicando uma tensão de aceleração de 120 kV.

Essa técnica foi utilizada com o objetivo de se obter informações referente a morfologia e diâmetro médio das nanopartículas de óxido de ferro magnético produzidos neste trabalho.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do COMCAP da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 4.2.2.4 Difração de raios-X

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no

Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 10 a 70 ° com passo angular de 0,05 °. O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras em pó, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

Para obter-se o tamanho médio dos domínios cristalinos das partículas de óxidos de ferro utilizando a técnica de difração de raios-X fez-se uso da equação de Scherrer (Equação 4) (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- D é o diâmetro médio do cristalito;
- $\lambda$  = comprimento de onda da radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ );
- 0,9= corresponde a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9);
- $\cos \theta$  = ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso;
- $\beta$  = largura a meia altura do pico de maior intensidade.

#### 4.2.3 Preparo de Filmes de Poli (álcool vinílico) – PVA com Nanopartículas de Magnetita.

Os filmes de PVA foram preparados a partir de uma solução aquosa de concentração 4% em massa de PVA. O PVA foi solubilizado em 100 mL de água, sob agitação durante 4 horas, a temperatura constante de 90 °C. Posteriormente, a solução foi deixada em repouso até atingir temperatura ambiente. Adicionou-se em seguida as nanopartículas de magnetita, em diferentes concentrações, (1, 2 e 5% em massa de PVA), agitou-se por 60 minutos, verteu-se a solução obtida em placas

de petri. As placas contendo as amostras foram colocadas no vácuo para eliminação das bolhas geradas durante o processo de agitação. Por fim deixou-se em repouso durante 24 horas em temperatura ambiente e 60 minutos em estufa numa temperatura de 60 °C, para ocorrer a evaporação do solvente.

#### 4.2.4 Caracterização dos Filmes de PVA/Magnetita

##### 4.2.4.1 Espectroscopia na região UV–visível

Essa técnica foi utilizada para determinação da energia de band gap, para transição direta, utilizando a equação de Kubelka–Munk, (Equação 5) (LÓPEZ, et. al 2012). Para as amostras de nanopartículas foram utilizados o modo de UV–Vis reflectância difusa e para as amostras de filmes foram utilizados o modo de UV–Vis transmissão.

Os espectros UV–Vis dos nanocompósito de PVA/Magnetita foram registrados entre 200 – 800 nm, em intervalos de 1 nm, utilizando-se o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV–2600, localizado no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

$$\alpha (hu) = A (hu - E_g)^2 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

- $\alpha$  é o coeficiente de absorção;
- $h$  é constante de Planck (J s);
- $u$  é a frequência de luz incidente ( $s^{-1}$ );
- $A$  é a constante de absorção;
- $E_g$  é o intervalo de banda (eV) óptico

##### 4.2.4.2 Espessura

A espessura dos filmes foi obtida com auxílio de um micrômetro, modelo DIGIMESS– Electronic outside micrometer. Foram realizadas medidas de 10 pontos diferentes do filme. O resultado foi dado a partir da média das medidas com seu desvio–padrão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

A primeira parte do presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação em duas temperaturas distintas. Analisando dessa forma qual síntese e quais os parâmetros apresentaram menor dispersão de tamanho, menor tamanho médio de partícula e maior potencial zeta em módulo.

#### 5.1.1 Caracterização das amostras pela Técnica de Espectroscopia de Atenuação Acústica (EAA) das Nanopartículas Sintetizadas pelo Método de Co-precipitação

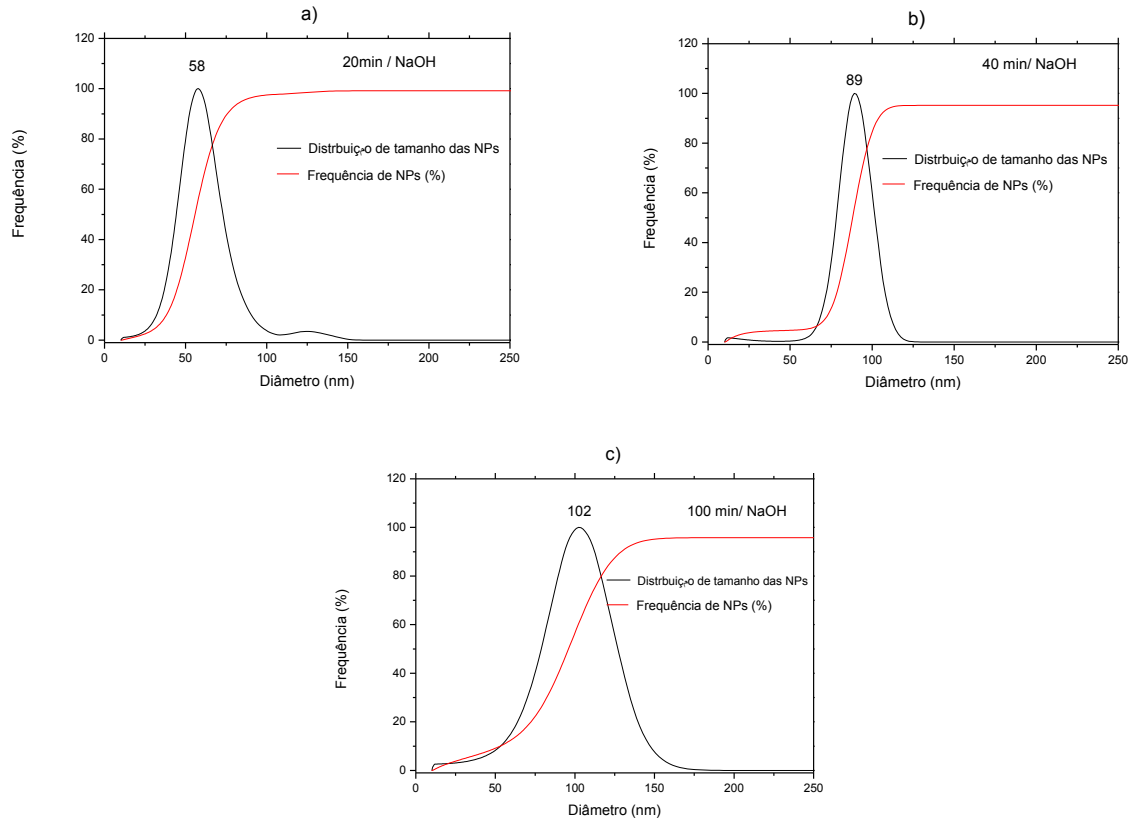
O equipamento de caracterização Potencial zeta– APS, foi utilizado para caracterizar o equilíbrio eletroquímico em interfaces, determinando as propriedades agregativas e a estabilidade da partícula, a qual depende do valor do potencial zeta, fornecendo também os dados da atenuação acústica espectroscópica, que informarão a distribuição e a média do tamanho da partícula (MATEC, 2016; COLLOIDAL, 1999; DISPERSION, 2016).

Os resultados de potencial zeta, tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas foram determinados para todas as amostras produzidas e estão apresentados nas Figuras 8 a 13 e nas Tabelas 2 e 3.

##### 5.1.1.1 Nanopartículas Sintetizadas pela síntese 1 (Co-precipitação a Temperatura Ambiente)

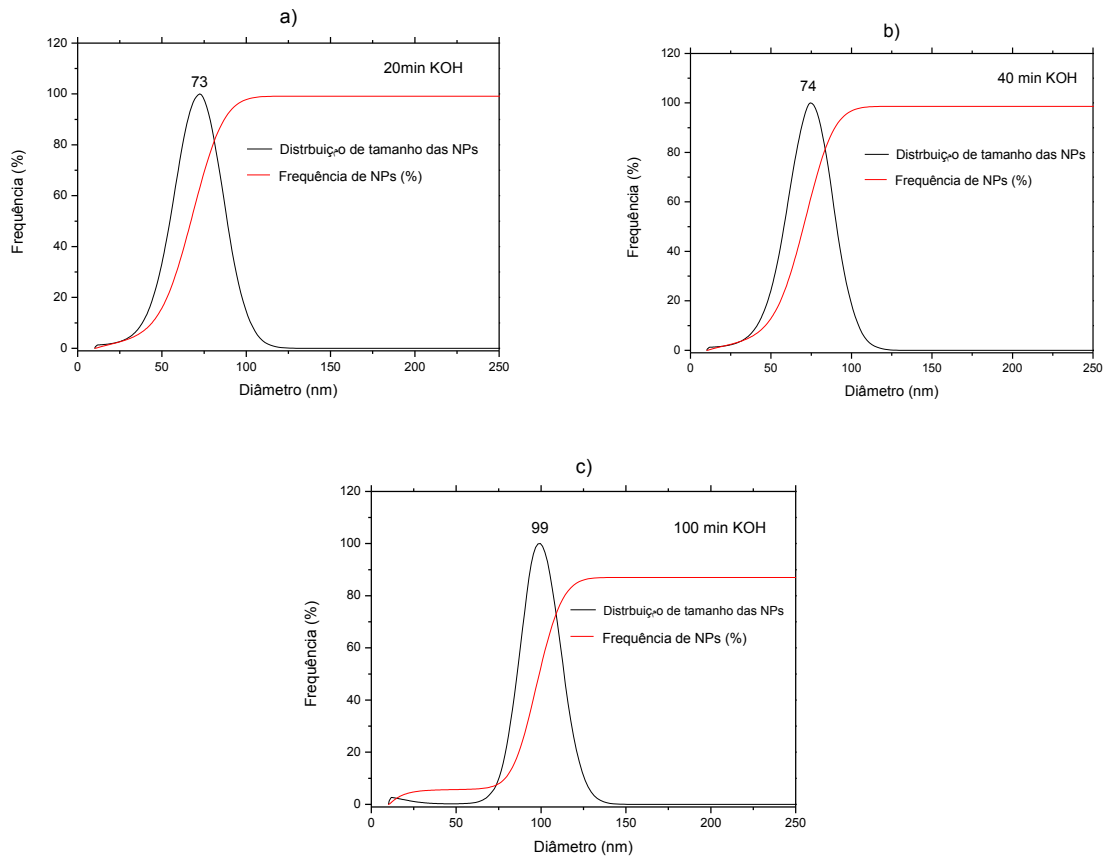
As figuras, 8,9 e 10 apresentam os espectros de atenuação acústica das amostras sintetizadas pela síntese 1.

**Figura 8 –** Gráfico de distribuição de tamanho de partícula das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com NaOH nos tempos de reação: a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 100 minutos



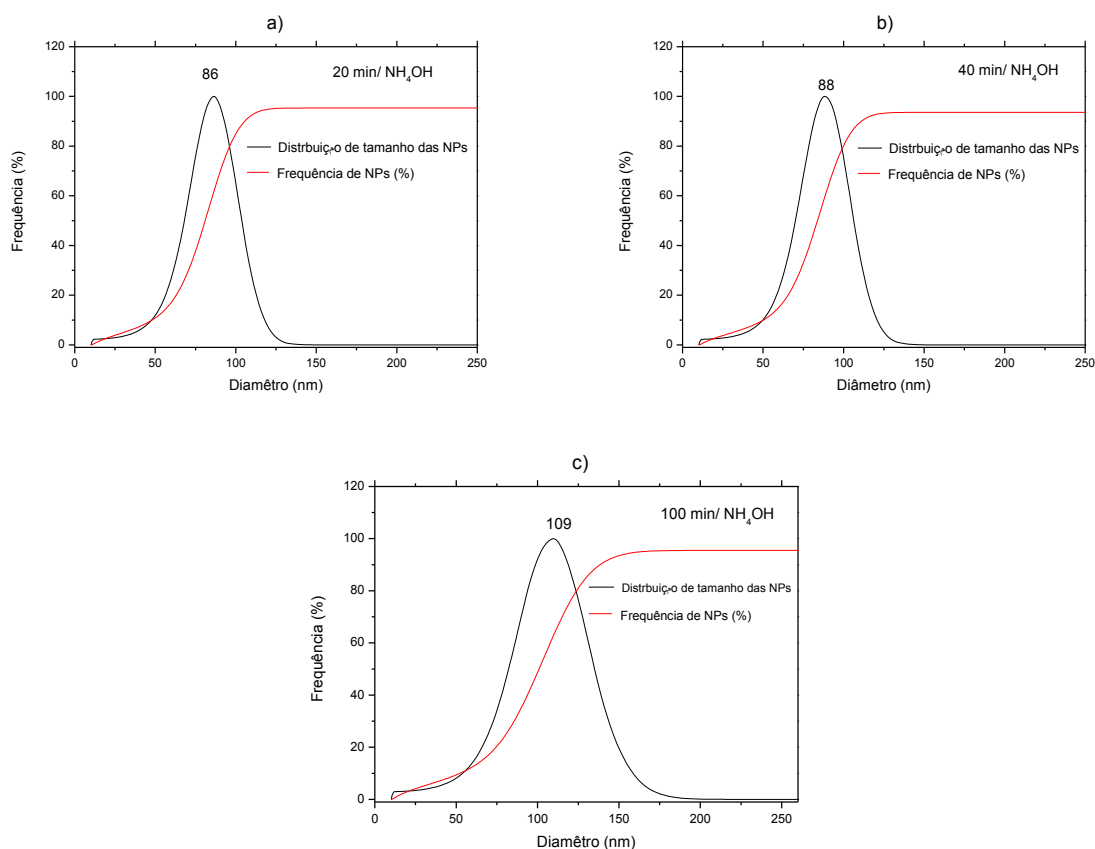
Como pode ser observado nas curvas da Figura 8 (a), obtidas da amostra precipitada com NaOH a 20 minutos de reação, aproximadamente 98% das nanopartículas tem um tamanho médio de 58 nm, os quais estão distribuídos entre 24 e 99 nm. Para a amostra apresentada na Figura 8 (b) precipitada com NaOH a 40 minutos, obteve-se aproximadamente 94% das nanopartículas com um tamanho médio de 89 nm distribuídos entre 59 e 116 nm. Na Figura 8 (c), observa-se que para a amostra precipitada com NaOH a 100 minutos, obteve-se aproximadamente 95% das nanopartículas com um tamanho médio de 102 nm distribuídos entre 36 e 154 nm.

**Figura 9 –** Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com KOH nos tempos de reação: a) 20 minutos, b) 40 minutos, c) 100 minutos



Nas curvas da Figura 9 (a), obtidas da amostra precipitada com KOH no tempo de 20 minutos, observa-se que aproximadamente 99% das nanopartículas tem um tamanho médio de 73 nm, os quais estão distribuídos entre 27 e 112 nm. Para a amostra apresentada na Figura 9 (b), precipitada com KOH no tempo de 40 minutos, obteve-se aproximadamente 99% das nanopartículas com um tamanho médio de 74 nm distribuídos entre 30 e 117 nm. Na Figura 9 (c), observa-se que para a amostra precipitada com KOH no tempo de 100 minutos, obteve-se aproximadamente 86% das nanopartículas com um tamanho médio de 99nm distribuídos entre 67 e 134 nm.

**Figura 10** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com  $\text{NH}_4\text{OH}$  nos tempos de reação: 20 minutos, 40 minutos, 100 minutos



Nas curvas da Figura 10 (a), obtidas da amostra precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 20 minutos, observa-se que aproximadamente 95% das nanopartículas tem um tamanho médio de 86 nm, os quais estão distribuídos entre 34 e 123 nm. Para a amostra 10 (b) precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 40 minutos, obteve-se aproximadamente 92% das nanopartículas com um tamanho médio de 88 nm distribuídos entre 34 e 128 nm. Na Figura 10 (c) observa-se que para a amostra precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 100 minutos, obteve-se aproximadamente 95% das nanopartículas com um tamanho médio de 109 nm distribuídos entre 46 e 167 nm.

Além do tamanho e dispersão de tamanho foram obtidos os valores de potencial zeta e do pH das soluções aquosas das NPs durante a determinação de potencial zeta. Estes dados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 –** Resultado de tamanho de partícula e potencial zeta das nanopartículas sintetizadas pela síntese 1

<b>Bases</b>	<b>Tempo de agitação (min)</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>pH</b>	<b>PCZ</b>	<b>Varição do tamanho (nm)</b>
NaOH	20	58	-662,72	9,51	6,28	24 – 99
	40	89	0,30	6,84	6,01	59 – 116
	100	102	304,49	5,25	7,86	33 – 154
KOH	20	73	-482,95	8,15	4,25	27 – 112
	40	74	-43,28	6,45	4,84	30 – 117
	100	99	697,11	4,00	7,48	67 – 134
NH <sub>4</sub> OH	20	86	-520,35	9,37	6,55	34 – 123
	40	88	-11,21	7,19	6,90	34 – 128
	100	109	303,12	6,21	7,66	46 – 167

Analisando os resultados obtidos pela técnica (EAA), pode-se concluir que as nanopartículas com menor tamanho e menor dispersão, foram sintetizadas na presença de NaOH no tempo de 20 minutos, (Figura 8), com tamanho médio de 58 nm e uma dispersão de 24 a 99 nm. As nanopartículas com maior tamanho foram obtidas utilizando a base NH<sub>4</sub>OH, (Figura 10), para amostras obtidas com o tempo de reação 100 minutos: tamanho médio de 109 nm e dispersão de 46 a 167 nm.

Essa diferença no tamanho entre as nanopartículas obtidas pela síntese 1 com NaOH, KOH e NH<sub>4</sub>OH, pode ser decorrente do processo de nucleação e crescimento do grão durante a síntese. Os tamanhos de NPs obtidas utilizando a base NH<sub>4</sub>OH, foram os maiores e utilizando as bases NaOH e KOH foram as menores. Uma possível explicação para este comportamento pode ser dada pela força das bases utilizadas. O agente precipitante NH<sub>4</sub>OH, uma base fraca, produz um menor número de núcleos, o que leva a um maior crescimento das partículas. As bases NaOH e KOH, são bases fortes, que favorecem a formação de

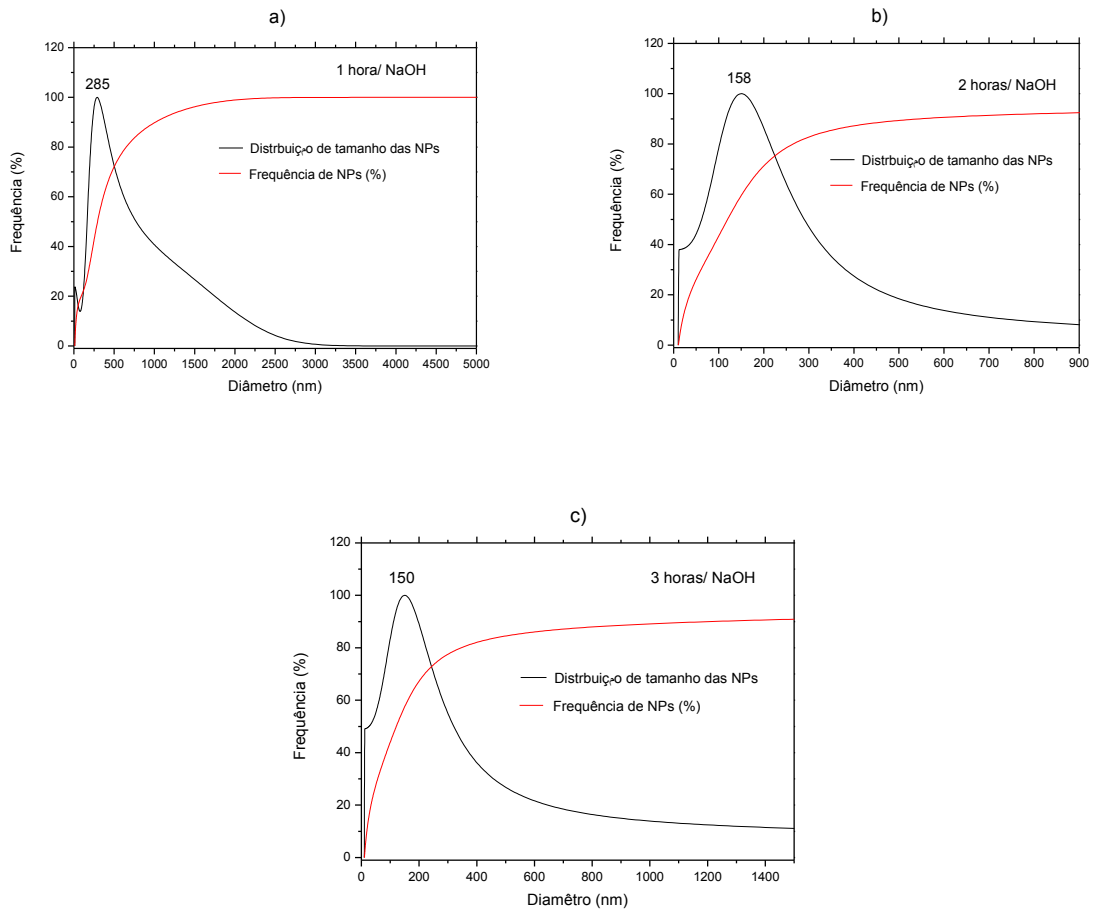
um maior número de núcleos, o que desfavorece o seu crescimento, resultando assim em partículas menores (GNANAPRAKASH et al., 2007; BAUMGARTNER et al., 2013).

Comparando resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que com o aumento do tempo de reação para todas as bases utilizadas, o tamanho das NPs aumenta. Isso pode ser consequência do acúmulo de partículas geradas pelas nucleações primárias. Da mesma forma que os cristais crescem pelo acúmulo de átomos ou moléculas, as partículas já formadas podem crescer por acumular partículas primárias, esse processo ocorre de maneira simultânea (GNANAPRAKASH et al., 2007; BAUMGARTNER et al., 2013).

#### 5.1.1.2 Nanopartículas sintetizadas pela síntese 2 (co-precipitação a temperatura de 90°C)

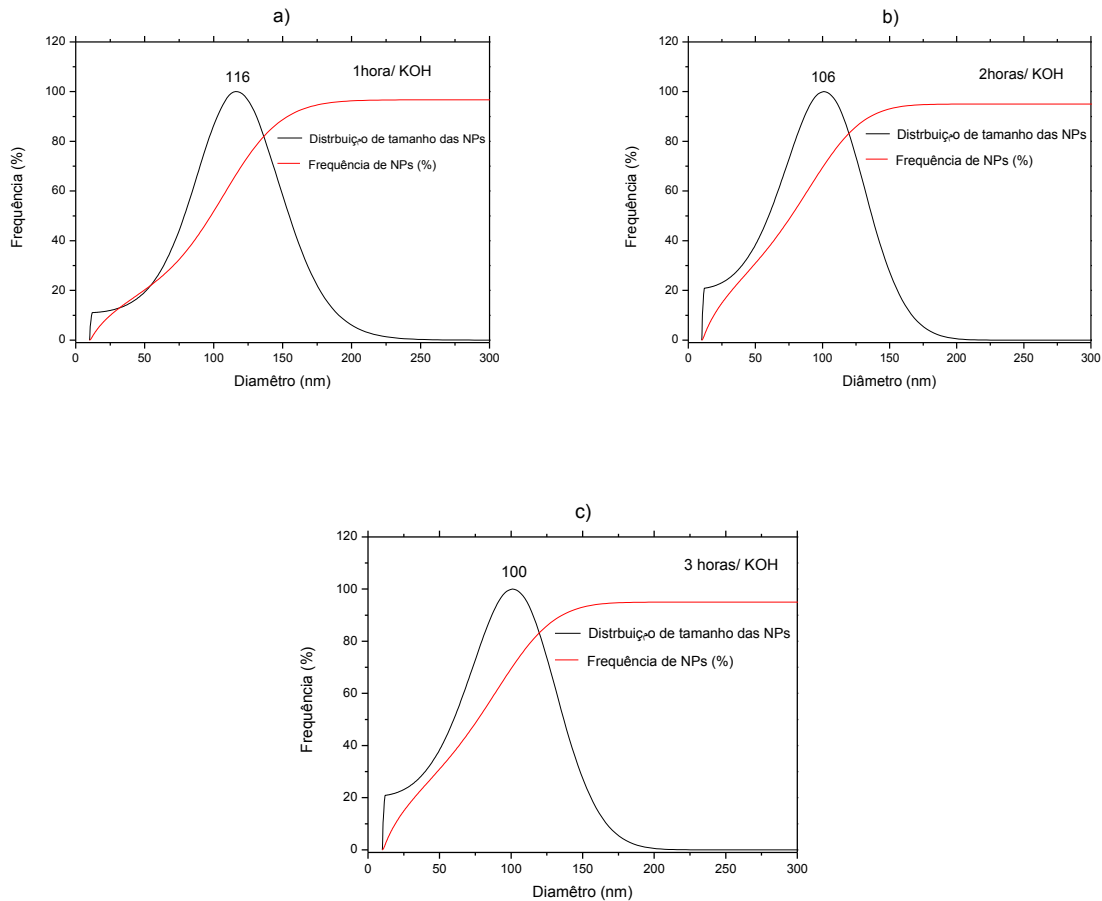
Nas figuras, 11, 12 e 13 estão apresentados os espectros de atenuação acústica das amostras sintetizadas pela síntese 2.

**Figura 11** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando NaOH, com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas



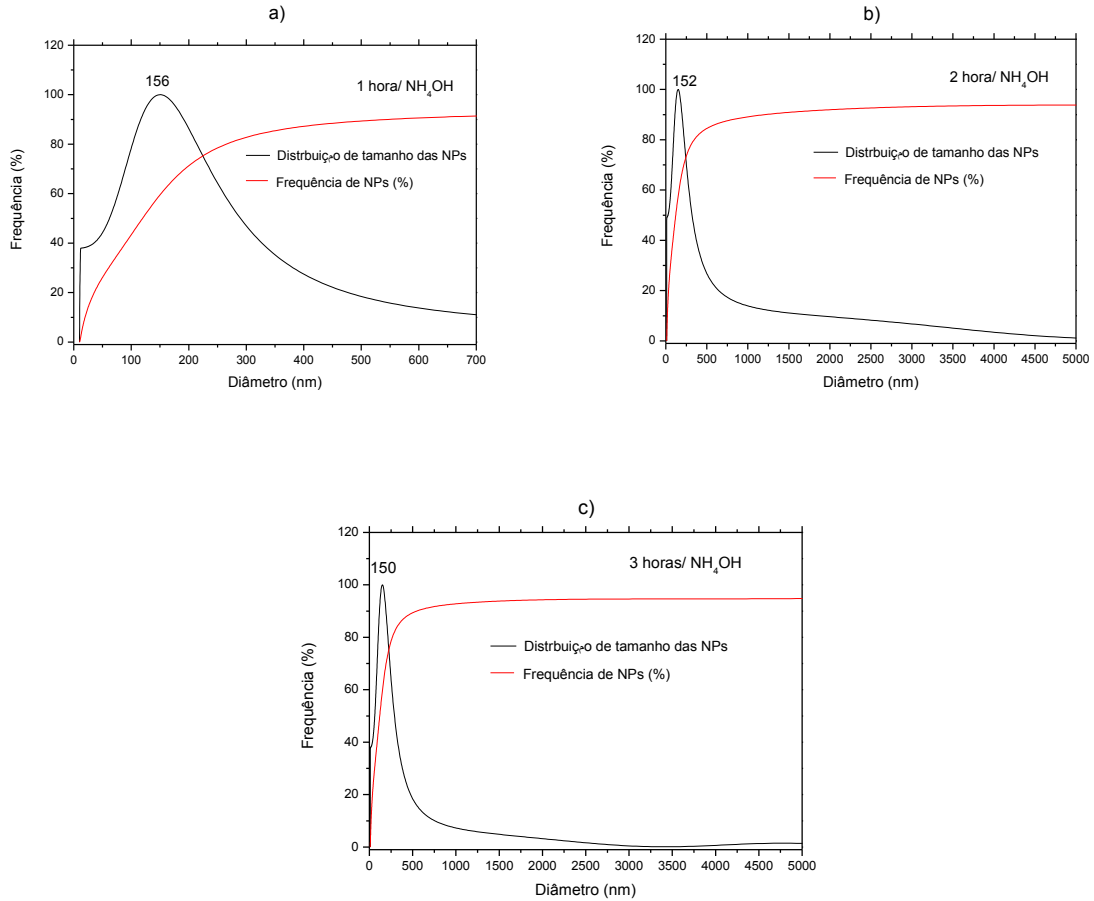
Nas curvas da Figura 11 (a) obtidas da amostra precipitada com NaOH no tempo de 1 hora, observa-se que aproximadamente 99% das nanopartículas tem um tamanho médio de 285 nm, os quais estão distribuídos entre 75 e 3000 nm. Para a amostra apresentada na Figura 11 (b) precipitada com NaOH no tempo de 2 horas, obteve-se aproximadamente 91% das nanopartículas com um tamanho médio de 158 nm distribuídos entre 13 e 1000 nm. Na Figura 11 (c), observa-se que para a amostra precipitada com NaOH no tempo de 3 horas, obteve-se aproximadamente 89% das nanopartículas com um tamanho médio de 150 nm distribuídos entre 5 e 1500 nm.

**Figura 12** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando KOH, com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas



Nas curvas da Figura 12 (a), obtidas da amostra precipitada com KOH no tempo de 1 hora, observa-se que aproximadamente 96% das nanopartículas tem um tamanho médio de 116 nanômetros, os quais estão distribuídos entre 15 e 200 nm. Para a amostra apresentada na Figura 12 (b) precipitada com KOH no tempo de 2 horas, obteve-se aproximadamente 96% das nanopartículas com um tamanho médio de 106 nm distribuídos entre 13 e 174 nm. Na Figura 12 (c), observa-se que para a amostra precipitada com KOH no tempo de 3 horas, obteve-se aproximadamente 96% das nanopartículas com um tamanho médio de 100 nm distribuídos entre 13 e 176 nm.

**Figura 13** – Gráfico de distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio das amostras de nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com tempos de reação: a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas



Nas curvas da Figura 13 (a), obtidas da amostra precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 1 hora, observa-se que aproximadamente 90% das nanopartículas tem um tamanho médio de 156 nm, os quais estão distribuídos entre 14 e 1000 nm. Para a amostra apresentada na Figura 13 (b) precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 2 horas, obteve-se aproximadamente 93% das nanopartículas com um tamanho médio de 152 nm distribuídos entre 1 e 5000 nm. Na Figura 13 (c), observa-se que para a amostra precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de 3 horas, obteve-se aproximadamente 95% das nanopartículas com um tamanho médio de 150 nm distribuídos entre 1 e 2500 nm.

Além do tamanho e dispersão de tamanho foram obtidos os valores de pH e de potencial zeta. Estes dados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Resultado de tamanho de partícula e potencial zeta das nanopartículas sintetizadas pela síntese 2

Bases	Tempo de agitação (horas)	Tamanho de partícula (nm)	Potencial zeta (mV)	pH	PCZ	Variação do tamanho (nm)
NaOH	1	285	-530,01	8,83	5,90	75 – 3000
	2	158	2,45	5,63	5,21	13 – 1000
	3	150	94,26	4,02	5,28	5 – 1500
KOH	1	116	-277,12	8,50	6,43	15 – 200
	2	106	3,92	5,81	6,33	13 – 174
	3	100	83,48	4,11	6,27	13 – 176
NH <sub>4</sub> OH	1	156	-170,76	8,47	7,01	14 – 1000
	2	152	-15,72	6,01	5,79	1 – 5000
	3	150	80,06	3,83	6,66	1 – 2500

Analisando os resultados obtidos pela técnica (EAA) Tabela 3, pode-se concluir que a base que produziu nanopartículas com menor tamanho e menor dispersão, foi a KOH, como observa-se na Figura 12, em que os gráficos de partículas com 3 horas de reação geraram as menores nanopartículas de todo processo, que são: 100 nm de tamanho médio com uma dispersão que vai de 13 a 176 nm.

Essa síntese também gerou partículas com tamanho médio elevado e com grandes dispersões, como é o caso das amostras obtidas no tempo de reação 1 hora utilizando a base NaOH (Figura 11), que apresentou tamanho médio de 285 nm com dispersão entre 75 a 3000 nm.

Comparando resultados, percebe-se que as amostras produzidas com KOH com 1 hora de reação foram obtidas partículas com 116 nm e com um potencial zeta de -277,12mV, 2 horas as partículas sintetizadas foram de 106 nm com potencial zeta de 3,92 mV e com o aumento para 3 horas as partículas obtidas foram de 100 nm com 83,48 mV de potencial zeta.

Podendo-se concluir que com o aumento no tempo de reação, ocorreu uma diminuição no tamanho da partícula e um aumento no valor do

potencial zeta. O mesmo aumento gradativo do potencial zeta e a diminuição do tamanho médio de partícula ocorreram com nas sínteses utilizando as bases de NaOH e NH<sub>4</sub>OH.

Analisando a interferência das bases nos resultados empregado a síntese 2, observa-se que a síntese utilizando KOH forma partículas com tamanhos menores e com a utilização da base NaOH os tamanhos das partículas são as maiores produzidas.

A diferença no tamanho entre as nanopartículas obtidas pela síntese 2 com NaOH, KOH e NH<sub>4</sub>OH, pode ser decorrente dos processos de nucleação e crescimento do grão durante a síntese. Os tamanhos de NPs utilizando a base KOH, foram os menores pelo motivo de ser uma base forte, formando um maior número de núcleos de cristais de óxido, desfavorecendo o crescimento e resultando em NPs menores. Já a base NH<sub>4</sub>OH formou NPs grandes pelo fato de ser uma base fraca, produzindo um menor número de núcleos, conseqüentemente cristais de maior diâmetro (GNANAPRAKASH et al., 2007; BAUMGARTNER et al., 2013).

Comparando resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que ocorreu uma pequena diminuição no tamanho médio das partículas, com o aumento do tempo de reação. Levando em consideração que o material produzido está em escala nanométrica e que a diferença do tamanho obtida foi muito pequena, pode-se concluir que os gastos energéticos utilizados para os tempos de reação de: 2 e 3 horas é desnecessário, já que os resultados são muito próximos.

A síntese 2 utilizou de uma temperatura de 90°C durante o processo de síntese. Nesta temperatura a maior energia cinética das partículas, pode ser responsável pela nucleação secundária (fragmentos de cristais que podem transformar-se em novos núcleos). Como se observa na Tabela 3, com maior tempo de reação as partículas diminuem de tamanho, pois as partículas ficaram mais tempo expostas a temperatura elevada, possibilitando a formação de novos núcleos (YU, et al., 2007; GNANAPRAKAS, et al., 2007).

A temperatura também pode ser a explicação da grande distribuição do tamanho de partícula nesse método. A temperatura pode ser responsável pela nucleação secundária, fazendo com que ocorra a formação de novos núcleos e produzindo partículas grandes geradas pelos agregados da primeira nucleação e partículas pequenas geradas pela segunda nucleação (YU, et al., 2007; GNANAPRAKAS, et al., 2007).

O processo de nucleação secundária também pode ter sido favorecido pela adição de ácido glutâmico, pois ele auxilia no amadurecimento de Ostwald, processo este que descreve a tendência de partículas menores se fundirem até que uma partícula grande seja formada, muitas vezes formando partículas com interiores ocos (HU, 2009). Nesse trabalho ocorreu somente a formação de partículas maiores sem formação de núcleos ocos, como verificado nas imagens de MET.

Outra observação a ser realizada é a comparação dos valores de pH, potencial zeta e pH no ponto de carga zero (PCZ), apresentados nas Tabelas 2 e 3. Observa-se que os valores de potencial zeta são, negativos (menores que  $-30$  mV) para valores de pH maiores que o valor do pH<sub>(PCZ)</sub>, positivos (maiores que  $30$  mV) para valores de pH menores que o valor do pH<sub>(PCZ)</sub> e para valores de pH iguais ou próximos do valor do pH<sub>(PCZ)</sub> obteve-se valores de potencial zeta (entre  $-30$  mV e  $30$  mV).

Estes resultados estão de acordo com o previsto já que as origens das cargas elétricas nestas partículas são devido a variação entre o pH e pH<sub>(PCZ)</sub>.

Conforme Scherer & Figueiredo (2005), altos valores no módulo de potencial zeta indicam uma maior estabilidade da suspensão. Quando as partículas têm altos valores (positivo ou negativo) de potencial zeta elas tendem a repelir umas às outras, reduzindo a tendência de aglomeração. Normalmente suspensões com valores de potencial zeta maiores que  $30$  mV ou menores que  $-30$  mV são consideradas estáveis (SCHERER & FIGUEIREDO, 2005).

Com o propósito de realizar aplicações das nanopartículas magnéticas em filmes de PVA, selecionou-se as amostras que continham os menores e maiores tamanhos médios de partícula obtidos pela técnica (EAA). As amostras selecionadas da síntese 1 foram as amostras obtidas utilizando NaOH e NH<sub>4</sub>OH como agentes precipitantes nos tempos de reação de 20 e 100 minutos. Da síntese 2, foram as amostras obtidas utilizando KOH e NH<sub>4</sub>OH como agentes precipitantes nos tempos de reação de 1 e 3 horas.

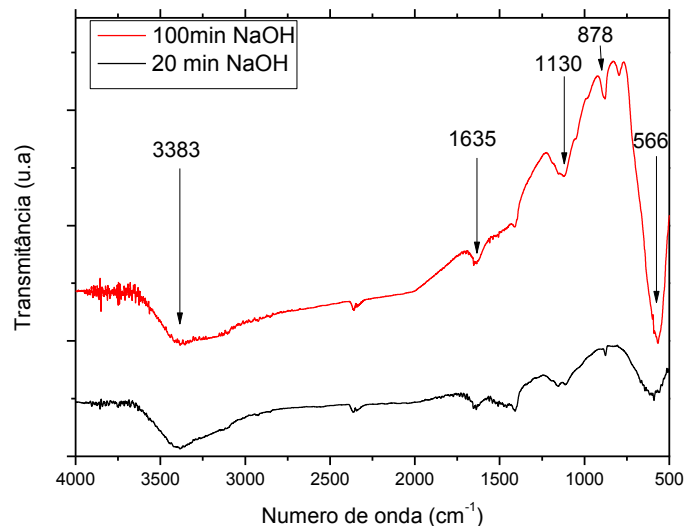
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA SELECIONADAS PARA AS APLICAÇÕES NOS FILMES DE PVA

### 5.2.1 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

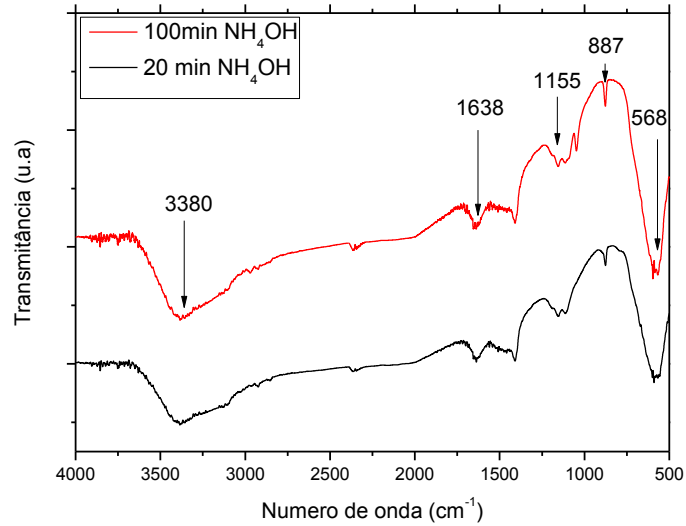
A espectroscopia no infravermelho foi usada para caracterizar as nanopartículas de magnetita, tendo como principal objetivo confirmar a presença da ligação Fe–O proveniente das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Espectros de infravermelho representam uma impressão digital da amostra através de bandas de absorção, que correspondem às frequências de vibrações dos átomos que compõem o material, sendo uma excelente ferramenta para a análise qualitativa (STUART, 2004; STUART, 2007)

Dessa forma, as Figuras 14,15,16 e 17 apresentam os espectros de FT-IR, das amostras de nanopartículas selecionadas.

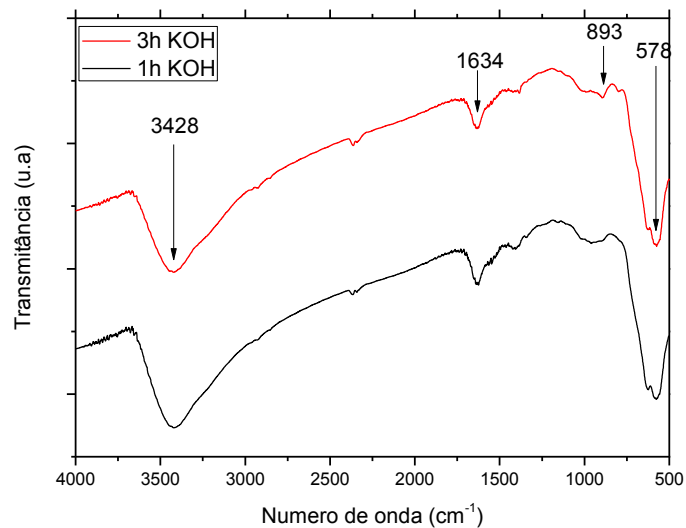
**Figura 14** – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 com NaOH nos tempos de reação de 20 e 100 minutos



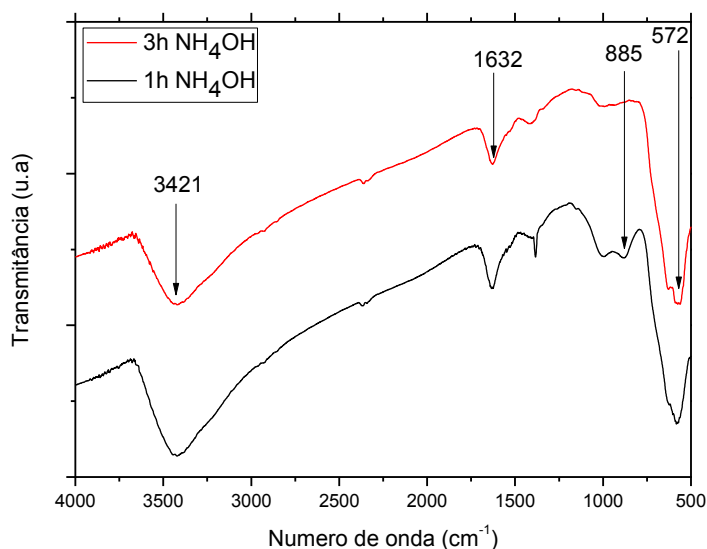
**Figura 15** – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  nos tempos de reação de 20 e 100 minutos



**Figura 16** – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{KOH}$  nos tempos de reação de 1 e 3 horas



**Figura 17** – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de nanopartículas de Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  nos tempos de reação de 1 e 3 horas



As Figuras, 14, 15, 16 e 17, apresentam espectros de FTIR das amostras analisadas. As bandas de absorção entre 3380 e 3428  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento  $-\text{OH}$  (hidroxila) presente na superfície dos óxidos, são relativas a presença de umidade na amostra. As bandas de absorção em aproximadamente 1634  $\text{cm}^{-1}$ , 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 na região de 878  $\text{cm}^{-1}$  e 1155  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de traços de produtos intermediários decorrentes da cristalização incompleta da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (RISTIĆ, et al., 2006; ŽIC, RISTIĆ & MUSIĆ, 2011).

As bandas de absorção entre 566  $\text{cm}^{-1}$  e 578  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de vibração do estiramento do grupamento  $\text{Fe}-\text{O}$  característico da fase da magnetita. Dessa forma, conclui-se que em todos os espectros contidos nas Figuras 14, 15, 16 e 17, apresentam bandas características da magnetita (entre 566  $\text{cm}^{-1}$  e 578  $\text{cm}^{-1}$ ), evidenciando a formação desse óxido de ferro (RISTIĆ, et al., 2006; ŽIC, RISTIĆ & MUSIĆ, 2011).

**Tabela 4** – Atribuição das principais bandas de absorção de óxido de ferro

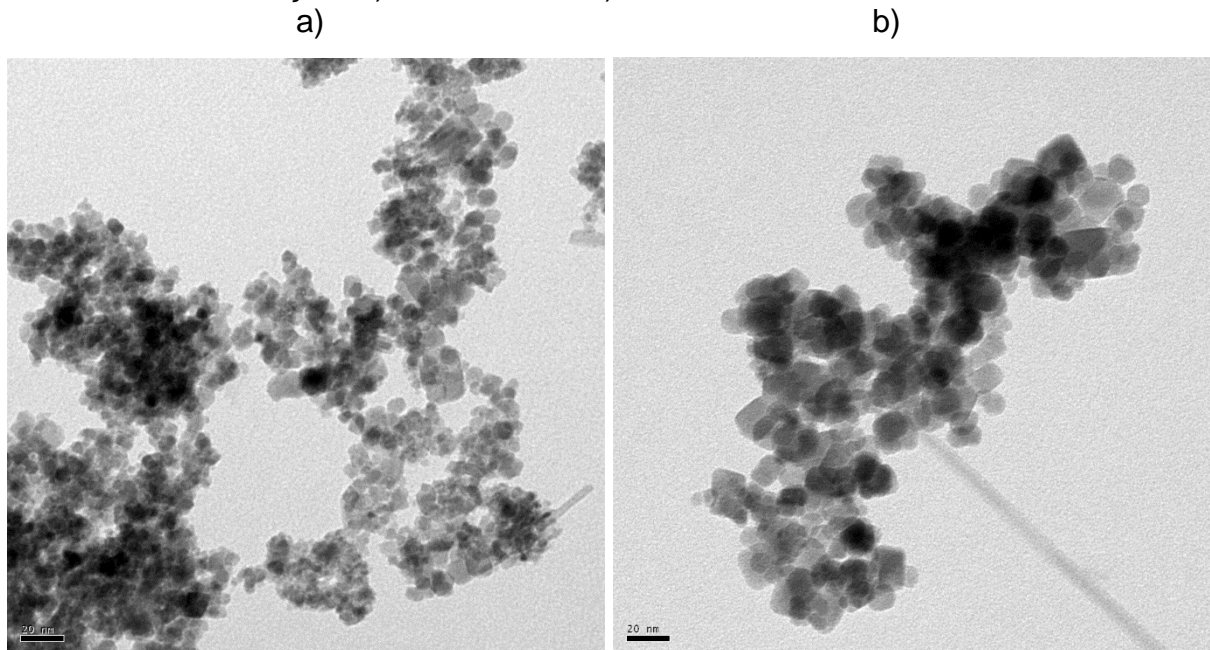
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
$\nu$ 3428 e 3380 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento O–H
$\delta$ 1635 e 1630 $\text{cm}^{-1}$	Deformação O–H
$\nu$ 566 $\text{cm}^{-1}$ e 578 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento de Fe–O em sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita

### 5.2.2 Caracterização Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

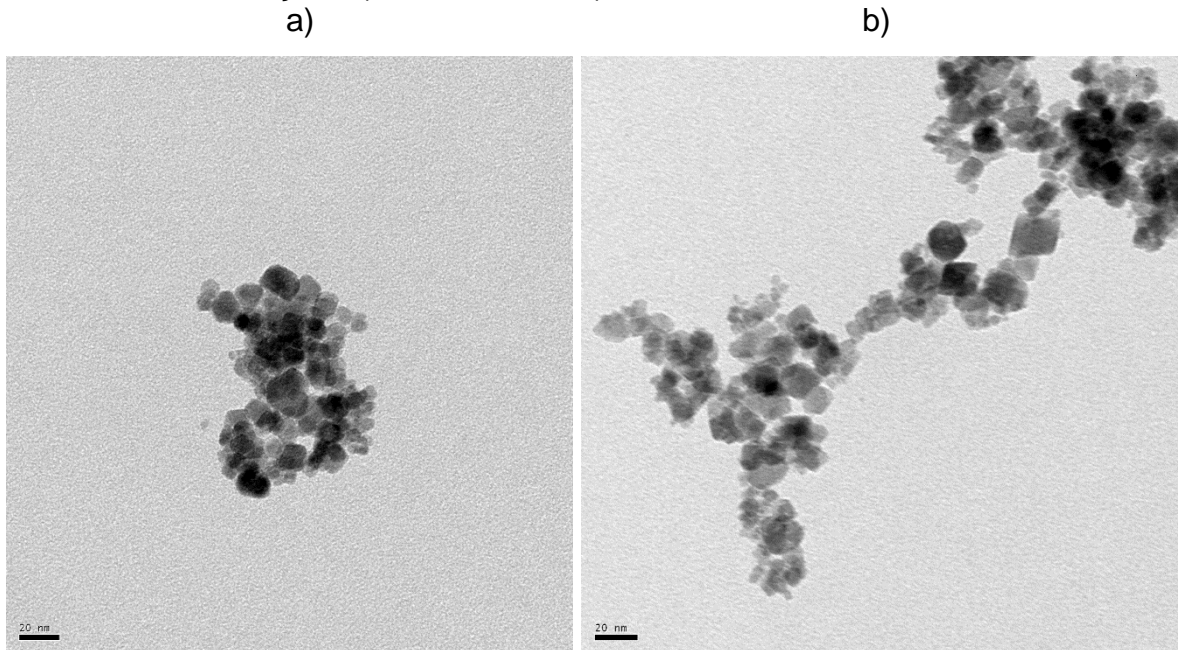
O método de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) tem como base a ampliação de imagens de amostras para uma melhor visualização, podendo-se ampliar a imagem em até um milhão de vezes, obtendo informações como sua morfologia, e o diâmetro das partículas (CHEREMISINOFF, 1996).

As micrografias das partículas de magnetita obtidas pela técnica de MET são mostradas nas Figuras 18 a 21.

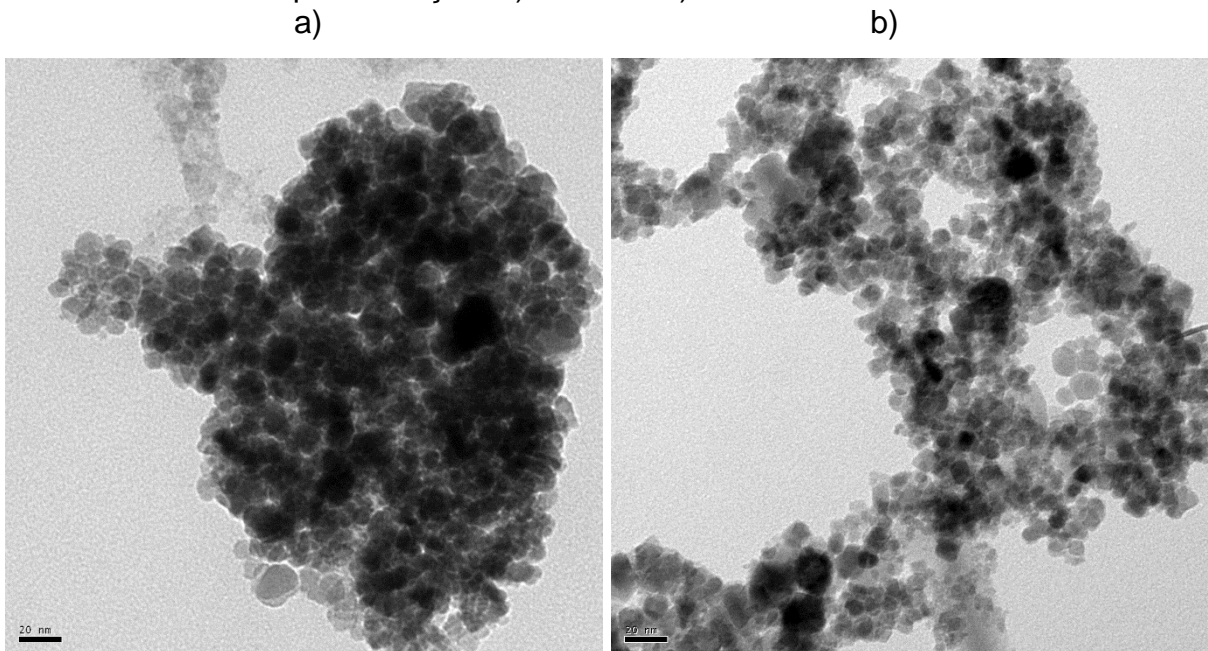
**Figura 18** – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com NaOH no tempo de reação: a) 20 minutos e b) 100 minutos



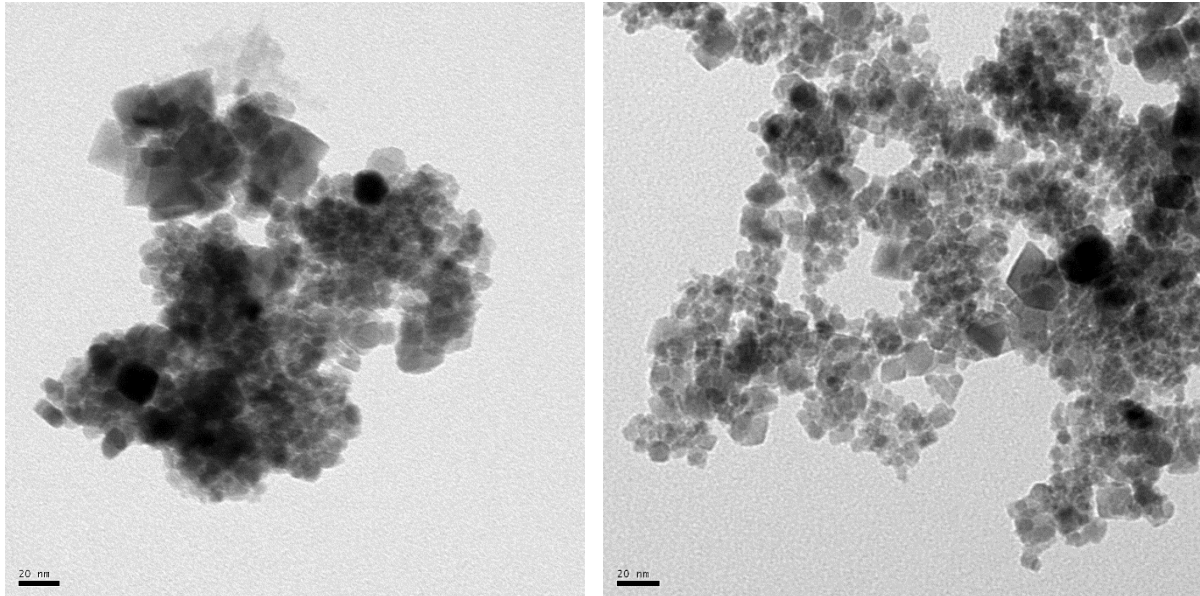
**Figura 19** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de reação: a) 20 minutos e b) 100 minutos



**Figura 20** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando a base  $\text{KOH}$  no tempo de reação: a) 1 hora e b) 3 horas



**Figura 21** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, utilizando a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de reação: a) 1 hora e b) 3 horas



As Figuras 18 a 21 indicam que os materiais apresentam dimensões nanométricas. Como pode ser observado nas imagens, as partículas não apresentam uma uniformidade na morfologia, sendo algumas esféricas outras cúbicas. Outra característica importante é que todas as NPs são maciças. Também se observa que o diâmetro das partículas em alguns casos, não é regular, levando desta forma a uma concordância com os resultados obtidos pela técnica de EAA.

Outra característica observada é a aglomeração das NPs, em alguns pontos das imagens, como é o caso da Figura 20 a). Essa aglomeração pode ser explicada devido ao tamanho das partículas, pois partículas pequenas tem uma enorme razão entre superfície e volume, possuindo assim uma grande energia livre interfacial, o que as torna instáveis do ponto de vista termodinâmico, favorecendo dessa forma um maior índice de aglomeração para reduzir a energia associada a alta área superficial (HUNTER, 2001). Muitas vezes as NPs são revestidas com algum surfactante, como por exemplo ácido oleico. Esse revestimento tem o objetivo de diminuir a interação das NPs, impedimento sua aglomeração. As partículas analisadas por MET estavam sem nenhum tipo de revestimento, pois o objetivo era analisar a interação das partículas sem revestimento.

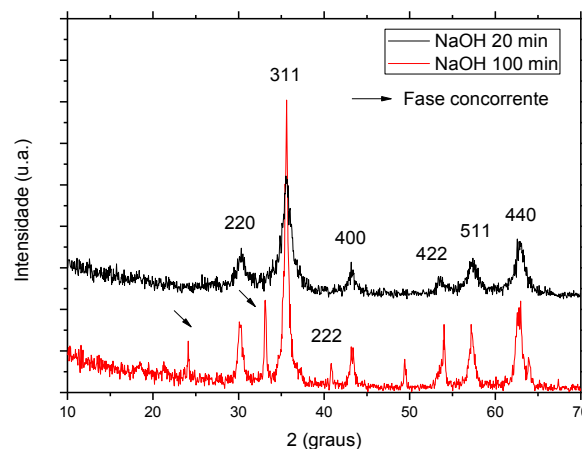
### 5.2.3 Caracterização por Difração de Raios-X

A técnica de DRX é uma das mais importantes para a caracterização estrutural de materiais inorgânicos devido a possibilidade de investigar a microestrutura de sólidos e moléculas, incluindo as constantes e geometria da rede, a orientação de cristais, entre outros. O fenômeno de difração em que se baseia a técnica pode ser explicado pela excitação e vibração dos elétrons do átomo de um determinado cristal na mesma frequência do feixe de raios-X, difratando esse feixe em ângulos específicos relacionados ao espaçamento entre planos cristalinos (MONTES, 2009).

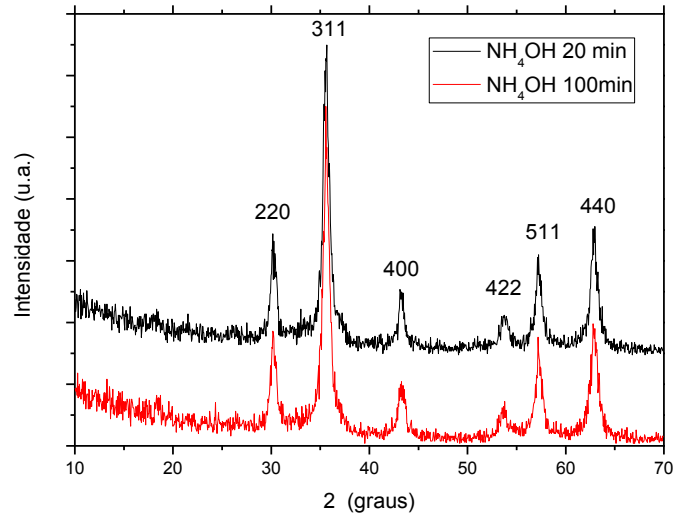
A difração por raios-X, foi a técnica utilizada para a identificação da estrutura cristalina dos óxidos de ferro magnéticos, visando determinar suas características estruturais quanto às fases cristalinas presentes e o tamanho médio dos domínios cristalinos, em função dos agentes precipitantes a que foram submetidos.

As figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam os difratogramas de raios-X das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1 e 2.

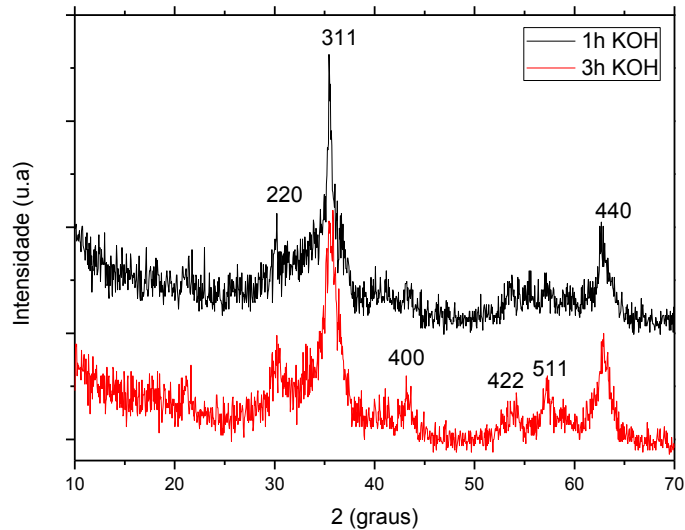
**Figura 22** – Difratograma de raios-X das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com NaOH no tempo de reação de 20 minutos e 100 minutos



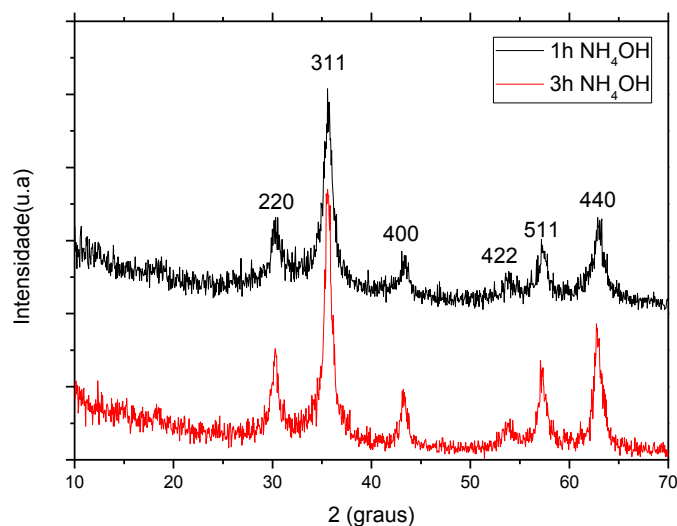
**Figura 23** – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 1, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de reação de 20 minutos e 100 minutos



**Figura 24** – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{KOH}$  no tempo de reação de 1 e 3 horas



**Figura 25** – Difratoograma de raios-X das nanopartículas de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  no tempo de reação de 1 e 3 horas



Nas Figuras 22 e 23, estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com as bases precipitantes  $\text{NaOH}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 20 e 100 minutos de reação, utilizando a metodologia 1, e nas figuras 24 e 25 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas utilizando as bases precipitantes  $\text{KOH}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 e 3 horas de reação, sintetizados pela síntese 2.

As amostras apresentam os picos característicos da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), picos relativos aos planos cristalográficos, representados pelos índices de Miller: (311), (440), (511), (220), (400) e (422) (PATTERSON, 1939; TRAN et al., 2010). Na Figura 22 a amostra sintetizada utilizando  $\text{NaOH}$  com tempo de reação 100 minutos, apresenta além dos picos de magnetita os picos de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (equivalente oxidado da magnetita), indicados pelo pico (222) e pelas setas pretas, como fases concorrentes. Presume-se que a presença de maghemita nessa amostra possa estar relacionada com a presença de oxigênio em algum instante da síntese ou posteriormente.

No estudo da influência das bases, nos resultados obtidos, observou-se que os produtos formados tanto com  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH}$ , apresentaram difratogramas com picos característicos de magnetita, concluindo-se que todos os agentes precipitantes auxiliaram na formação predominante da

magnetita. Conclui-se também que as duas metodologias utilizadas são eficazes na formação de NPs de magnetita.

Tanto a magnetita e maghemita apresentam estruturas cristalográficas semelhantes (estrutura do tipo espinélio), podendo ser distinguida visualmente pela coloração, sendo a magnetita um sólido de coloração preta enquanto a maghemita apresenta coloração marrom. Portanto, de acordo com os dados de DRX (Figuras 22, 23, 24 e 25) e com a coloração obtida na síntese, conclui-se que a espécie predominante é a magnetita (YAMAURA et al., 2004).

Os tamanhos médios dos domínios cristalinos para os óxidos de ferro magnéticos foram obtidos pelo o pico mais intenso correspondente ao plano (311), foram calculados usando a equação de Scherrer: (Equação 4).

A Tabela 5 apresenta os valores estimados do tamanho médio dos domínios cristalinos das partículas de óxido de ferro magnético precipitada com NaOH e NH<sub>4</sub>OH. Estes valores foram calculados a partir da largura à meia altura do pico de maior intensidade ( $2\theta$ ), considerando-se o pico mais intenso de cada difratograma representado pelo índice de Miller (311) característico de magnetita.

**Tabela 5** – Estimativa dos tamanhos médios dos cristalitos das partículas de óxidos de ferro magnéticos, usando a equação de Scherrer

	<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
<b>Síntese 1</b>	NaOH (20 minutos)	3,5 ± 0,02
	NaOH (100 minutos)	11,2 ± 0,03
	NH <sub>4</sub> OH (20 minutos)	7,3 ± 0,02
	NH <sub>4</sub> OH (100 minutos)	19,4 ± 0,01
<b>Síntese 2</b>	KOH (1 hora) (síntese 2)	21,7 ± 0,02
	KOH (3 horas) (síntese 2)	20,6 ± 0,02
	NH <sub>4</sub> OH (1 hora) (síntese 2)	25,5 ± 0,02
	NH <sub>4</sub> OH (3 horas) (síntese 2)	25,2 ± 0,01

Observa-se na Tabela 5, que para as amostras sintetizadas pela síntese 1 os maiores tempos de reação produziram partículas com maior tamanho, e que a base precipitante NaOH produz partículas com tamanhos médios menores que a base NH<sub>4</sub>OH.

Nas amostras sintetizadas pela síntese 2 observa-se que menores

tempos de reação produzem partículas com maiores tamanhos e que a base precipitante KOH produz partículas menores que a base  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Observa-se também que a variação de tempo de reação na síntese 1, acarreta em resultados mais significativos em relação a síntese 2, na qual a mudança de tempo de reação não traz mudanças significativas.

#### 5.2.4 Propriedades Magnéticas das Nanopartículas

Conforme observado na Figura 26, as sínteses de obtenção de nanopartículas de magnetita, se mostraram eficientes na produção de partículas com propriedades magnéticas, isso fica evidente com a aproximação de um campo magnético externo, o qual atraiu as partículas, comprovando dessa forma a sintetização de materiais magnéticos.

**Figura 26** – Propriedades magnéticas das amostras de nanopartículas de magnetita, identificadas com a presença de um campo magnético externo



### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVA/ MAGNETITA

Com o propósito de realizar aplicações das nanopartículas magnéticas em filmes de PVA, selecionou-se as amostras que continham os menores tamanhos médios de partícula, com menores distribuições de tamanho. Segundo Badawy (2014); Tiwari et al. (2012), nanopartículas com menores tamanhos, fazem maiores interações com o polímero hospedeiro, melhorando as propriedades mecânicas, propriedades da superfície, estabilidade dimensional, estabilidade térmica, estabilidade química, propriedades antimicrobianas, propriedades fotocatalíticas, ópticas e elétricas, dos filmes.

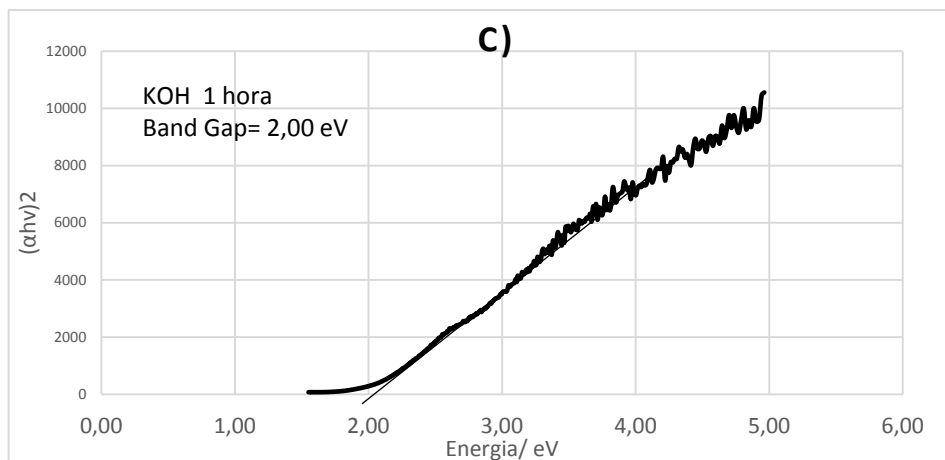
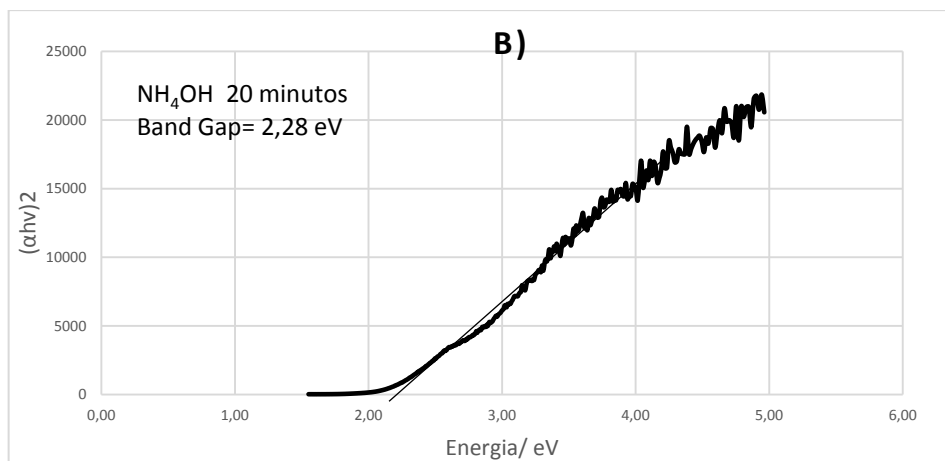
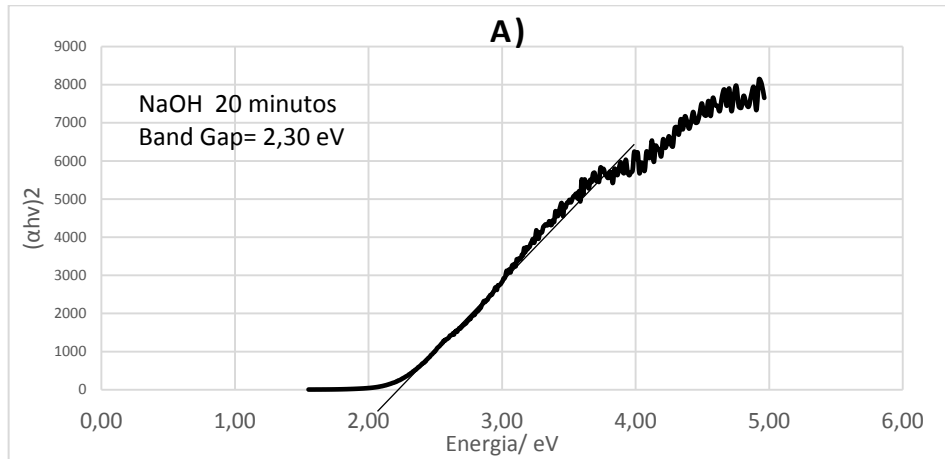
Através dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização: potencial zeta, EAA, TEM e FT-IR e DR-X, selecionou-se as amostras sintetizadas pela síntese 1 na presença de NaOH e NH<sub>4</sub>OH utilizando 20 minutos de reação e pela síntese 2 as amostras sintetizadas na presença de KOH utilizando 1 e 3 horas de reação.

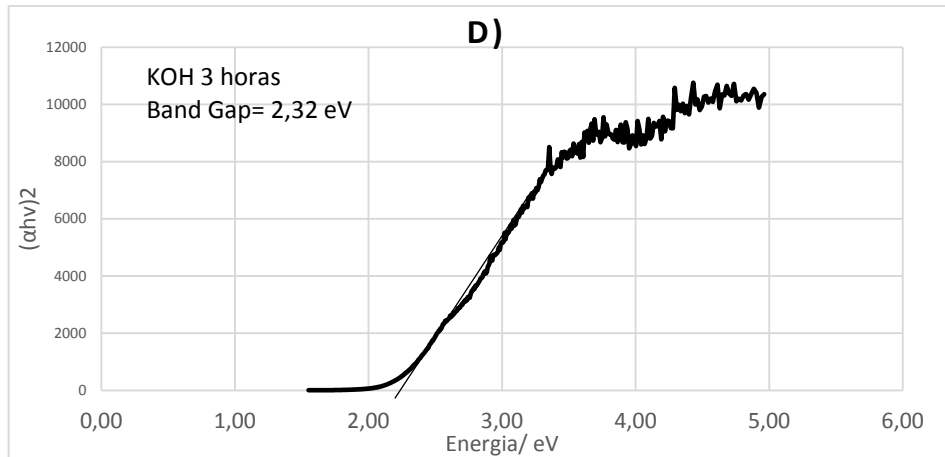
#### 5.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis das Nanopartículas de Magnetita

Através dos resultados obtidos pela técnica de caracterização por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, determinou-se a energia de band gap das nanopartículas de magnetita sintetizadas pelas sínteses 1 e 2, utilizando a equação de Kubelka-Munk, (Equação 5) para transição direta (transição eletrônica do tipo direta ocorre quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados ao mesmo momento do cristal).

Os espectros de UV- Vis das amostras de NPs de magnetita são apresentados no Apêndice A e os gráficos de Tauc das amostras de NPs de magnetita, são apresentadas na Figura 27 e no Apêndice B.

**Figura 27** – Determinação da energia de band gap para transição direta das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1: a) NaOH 20 minutos de reação, b) NH<sub>4</sub>OH 20 minutos de reação, e pela síntese 2: c) KOH 1 hora de reação; d) KOH 3 horas de reação





A caracterização óptica do material foi realizada através de medidas de refletância difusa na região do espectro visível, com o intuito de determinar a energia de band gap (menor energia necessária para que um fóton incidente sobre o material promova a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução).

Os resultados mostrados nos espectros da Figura 27 indicam que os valores da energia de band gap dos materiais são da ordem 2,30; 2,28; 2,00 e 2,32 eV, respectivamente, indicando que as nanopartículas de magnetita sintetizadas pelas sínteses 1 e 2, possuem caráter semicondutor (intervalo da banda de energia de semicondutores está entre 0 e 3 eV) (EL GHANDOOR, et al., 2012; BADAWEY, et al., 2017). Para as outras amostras observou-se comportamento semelhante, e os espectros estão apresentados no Apêndice B.

A energia de band gap das nanopartículas sintetizadas pelas sínteses 1 e 2 estão de acordo com os dados reportados por El Ghandoor, et al., (2012); Badawy, et al., (2017). Dessa forma conclui-se que as NPs sintetizadas possuem as características semicondutoras e estão no intervalo de banda de energia da magnetita (EL GHANDOOR, et al., 2012; BADAWEY, et al., 2017).

### 5.3.2 Espessuras dos Nanocompósitos Poliméricos de PVA/Magnetita

A Tabela 6 apresenta os valores da espessura média, correspondentes aos filmes produzidos com PVA/Magnetita.

**Tabela 6** – Espessura (mm) dos filmes de PVA/Magnetita, produzido com diferentes concentrações

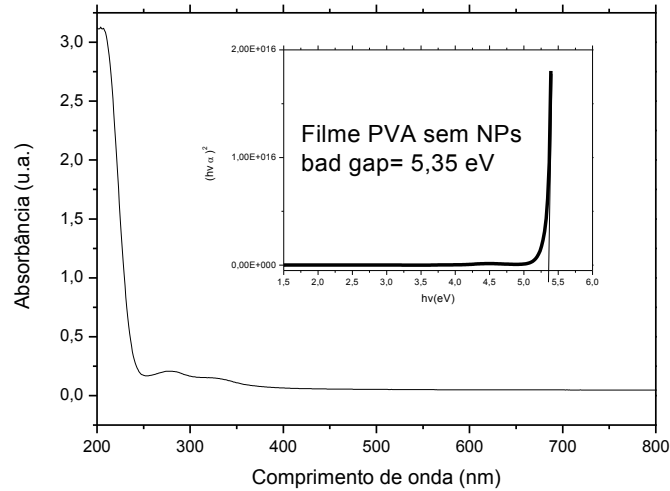
<b>Amostra</b>	<b>Porcentagem</b>	<b>Espessura média (mm)</b>
20min NaOH	1%	0,140 ± 0,03
	2%	0,140 ± 0,01
	5%	0,120 ± 0,03
20 min NH <sub>4</sub> OH	1%	0,130 ± 0,05
	2%	0,140 ± 0,04
	5%	0,160 ± 0,02
3h KOH	1%	0,160 ± 0,03
	2%	0,120 ± 0,05
	5%	0,140 ± 0,05
1h KOH	1%	0,130 ± 0,02
	2%	0,170 ± 0,03
	5%	0,150 ± 0,03
1h KOH	1%	0,050 ± 0,01
	2%	0,045 ± 0,03
	5%	0,040 ± 0,03

### 5.3.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV–Vis) para Determinação da Energia de Band Gap dos Nanocompósitos

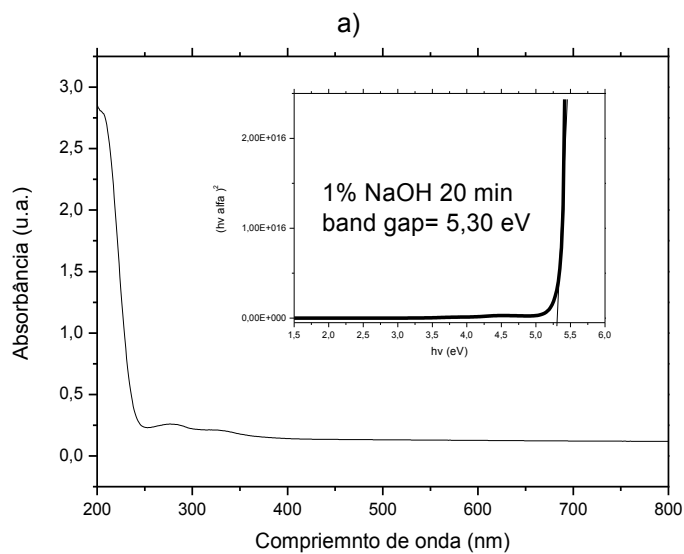
A caracterização óptica do material foi realizada através de medidas de absorção óptica na região do espectro visível, com o intuito de determinar a energia de band gap.

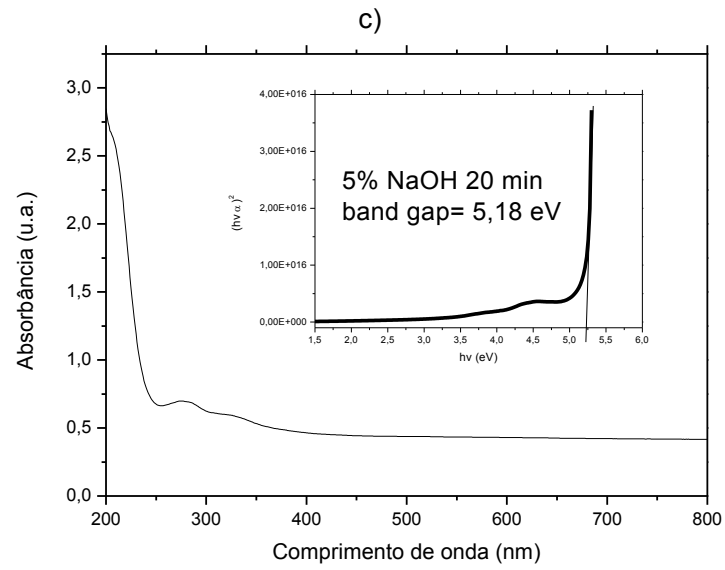
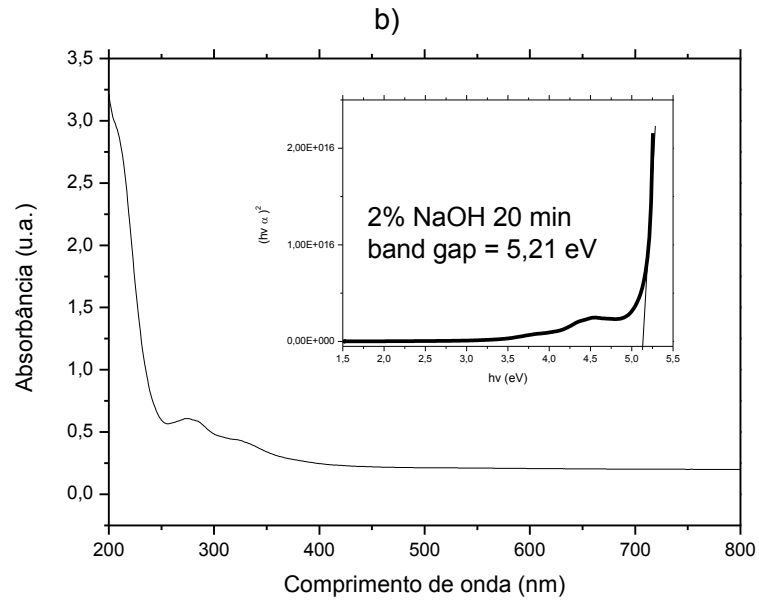
Através dos resultados obtidos pela técnica de caracterização por Espectroscopia no Ultravioleta determinou-se a energia de band gap, através da equação de Kubelka–Munk, (Equação 5), dos nanocompositos sintetizados com PVA/NPs em diferentes concentrações (SKOOG, 2002).

**Figura 28** – Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA sem a adição de NPs de magnetita. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap

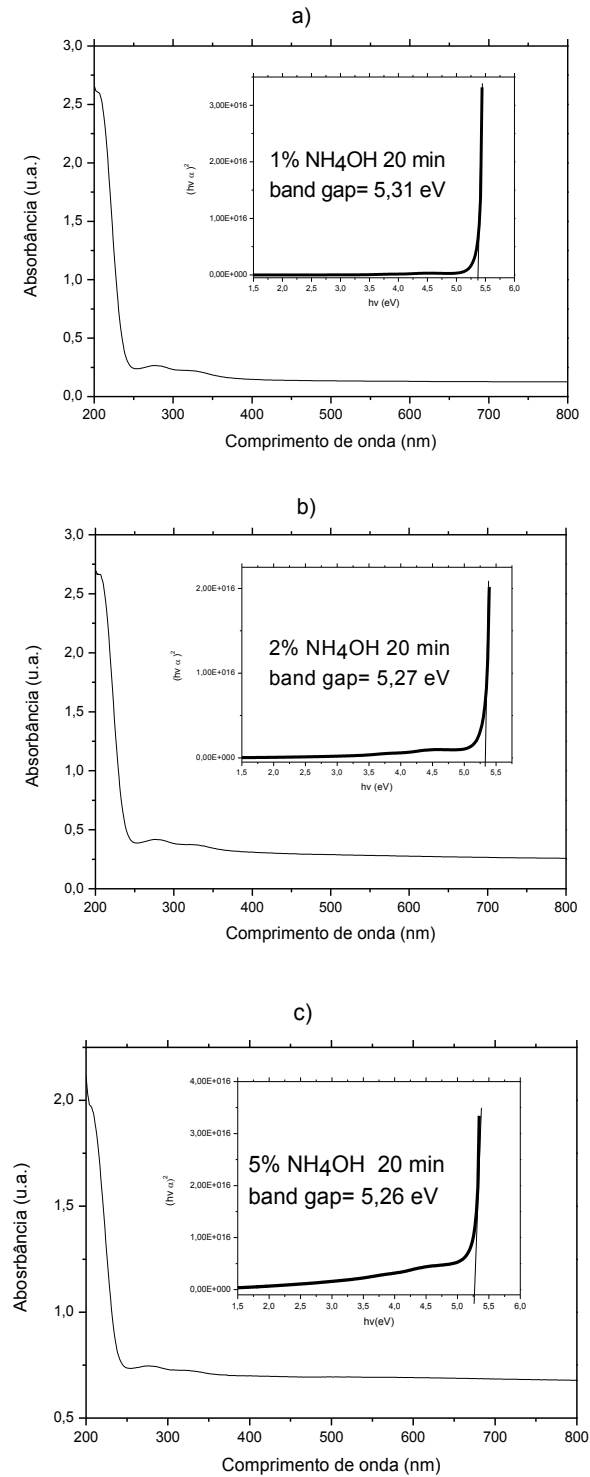


**Figura 29** – Espectro de UV–Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA, Amostras sintetizadas pela síntese (1) a 20 minutos de reação, com a base NaOH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap

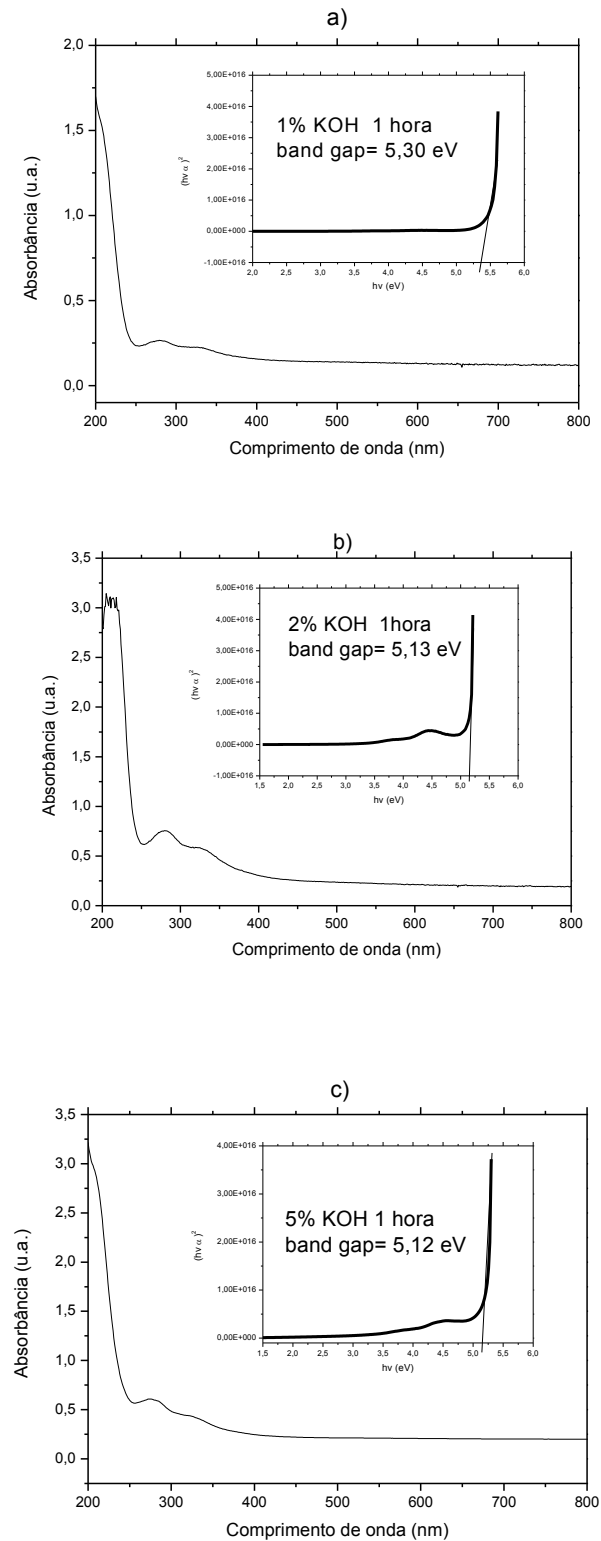




**Figura 30** – Espectro de UV-Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (1) a 20 minutos de reação, com a base  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap

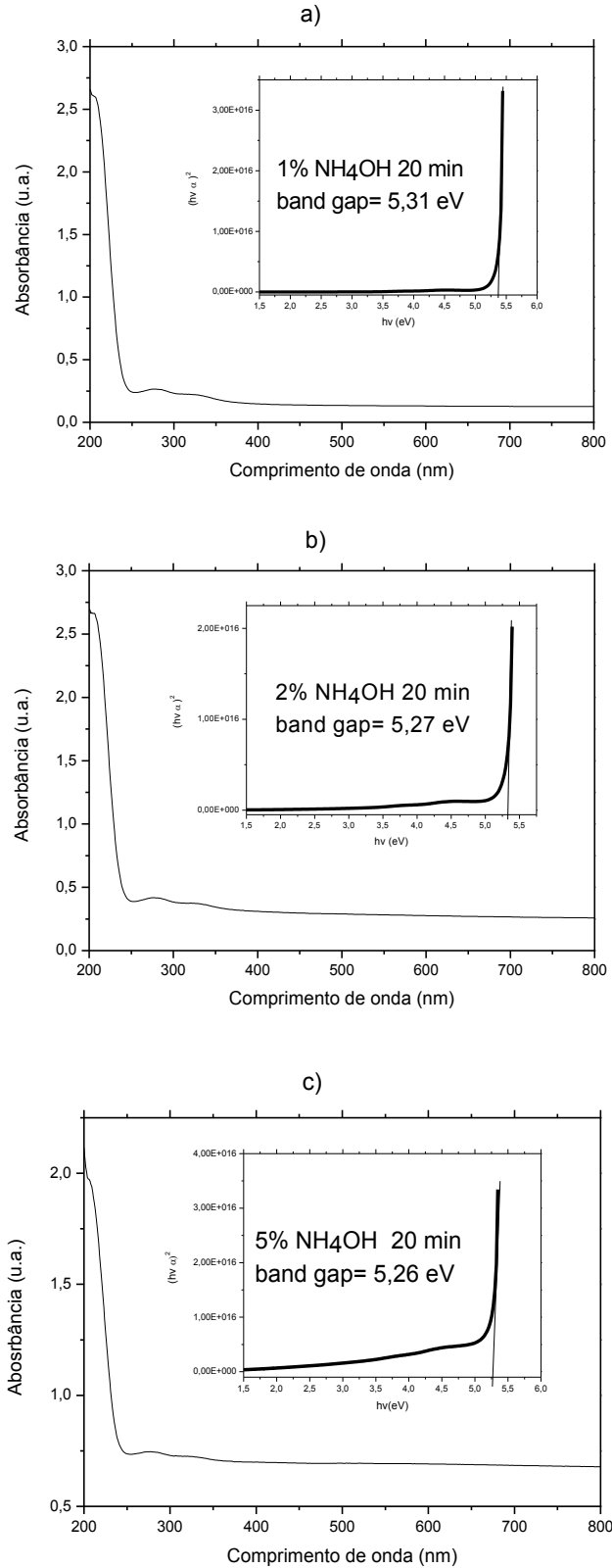


**Figura 31** – Espectro de UV-Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 1 hora de reação, com a base KOH como agente precipitante. (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap



**Figura 32** – Espectro de UV-Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 3 horas de reação, com a base KOH como agente precipitante.

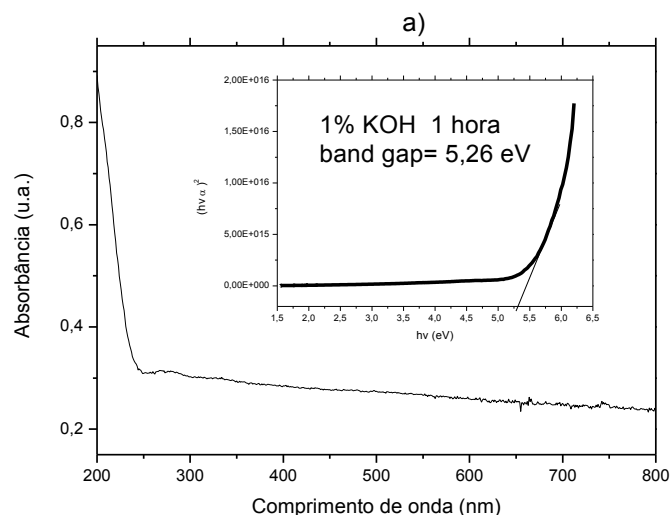
(INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap

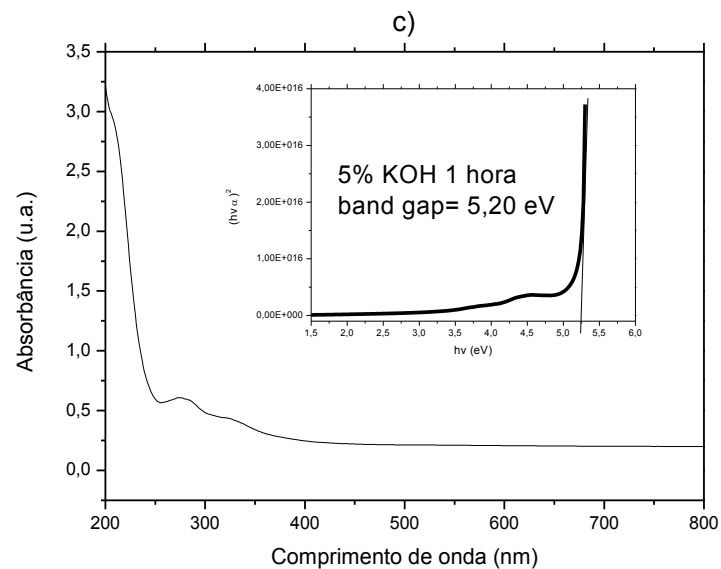
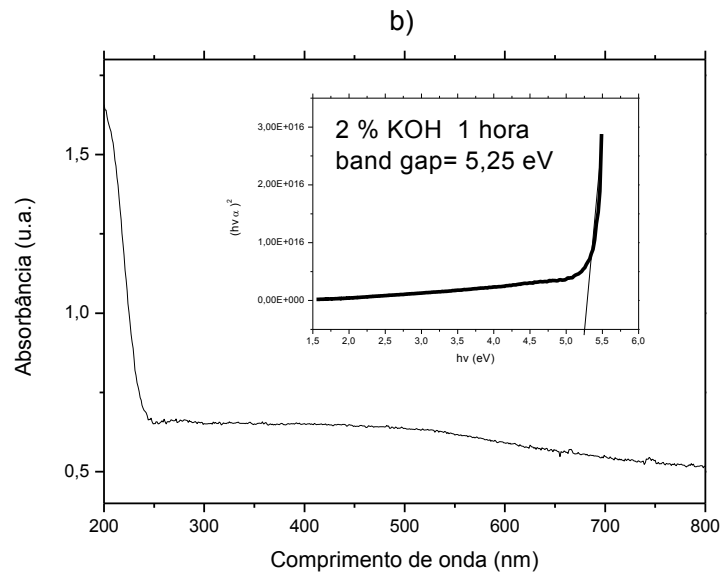


Na Figura 28, observa-se que o filme de PVA sem a presença de NPs magnéticas, apresenta um valor de energia de band gap 5,35 eV. Os resultados mostrados nas figuras 29 a 32 indicam que independente do tipo de base, do método usado para a síntese de NPs e da quantidade de NPs presentes nos filmes (1 a 5%), os valores da energia de band gap dos nanocompósitos não foram alterados. Conclui-se que a adição das NPs de magnetita, que é um material semiconductor não foi capaz de modificar a característica isolante do polímero nas condições investigadas (intervalo de banda de energia dos isolantes é superior a 3 eV) (EL GHANDOOR, et al., 2012; BADAUWY, et al., 2017).

Com o intuito de verificar a influência da espessura dos filmes na alteração da energia de band gap, sintetizou-se filmes com menores espessuras, utilizando 1%, 2% e 5% de NPs sintetizadas na presença de KOH. Dessa forma, observa-se o comportamento na Figura 33.

**Figura 33** – Espectro de UV-Vis da amostra de filme de PVA com: a) 1% de NPs de magnetita em massa de PVA, b) 2% de NPs de magnetita em massa de PVA, c) 5% de NPs de magnetita em massa de PVA. Amostras sintetizada pela síntese (2) a 1 hora de reação, com a base KOH como agente precipitante. (Amostras de nanocompósitos com menor espessura (0,040; 0,045; 0,050 mm)) (INSERTO) Curva de determinação da energia de band gap





Na figura 33 mesmo com filmes com uma menor espessura obteve-se resultados semelhantes aos filmes mais espessos, não ocorrendo uma mudança significativa nos valores das energias de band gap.

Esse fato pode ter ocorrido devido a aglomeração das NPs na matriz polimérica, ou também pela adição de partículas aglomeradas, as quais puderam ser observadas nas análises de MET, não ocorrendo dessa forma uma boa dispersão das NPs no PVA.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de magnetita por dois métodos, verificando que o tempo de reação e o tipo de base (NaOH, KOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) influenciam na estrutura, tamanho e dispersão de tamanho do material obtido. Com as NPs obtidas foi possível sintetizar nanocompósitos poliméricos utilizando o PVA como matriz e avaliar suas propriedades semicondutoras.

Através das técnicas de caracterizações, observou-se que os dois métodos de co-precipitação se mostraram eficientes para a síntese das NPs de magnetita, o que foi comprovado através da espectroscopia de infravermelho. A morfologia das nanopartículas foi evidenciada pela microscopia eletrônica de transmissão, comprovando ter partículas nanométricas e mostrando uma falta de uniformidade na morfologia das nanopartículas.

As caracterizações realizadas pela técnica de espectroscopia de atenuação acústica, comprovam que diferentes parâmetros de síntese como: tempo e agente precipitante, acarretam em nanopartículas com diferentes tamanhos e dispersões de tamanhos. Com a utilização da síntese 1, foi possível produzir as menores partículas, com a menor dispersão de tamanho e com o menor tempo de reação, desta forma, sintetizando nanopartículas com 58 nm. A confirmação do tamanho foi dada pela técnica de caracterização por difração de raios-x, (DRX).

O potencial zeta das partículas foi determinado e pode-se concluir que a grande maioria das nanopartículas sintetizadas possuem um alto valor de potencial zeta em módulo, (maiores que 30 mV ou inferiores a -30 mV), concluindo-se que ocorreu uma grande estabilidade nos sistemas, devido à alta repulsão entre as partículas.

Por fim, neste trabalho foram determinados a energia da band de gap das nanopartículas de magnetita e dos nanocompósitos, com isso, foi possível verificar que as nanopartículas de magnetita sintetizadas possuem uma energia de band gap característica de material de semicondutor (intervalo da banda de energia de semicondutores está entre 0 e 3 eV), e dos nanocompósitos a energia de band gap ficou entre 5,12 a 5,31, dessa forma, a metodologia utilizada para a síntese de nanocompósitos não foi eficiente para produzir filmes com características semicondutoras, com possíveis potenciais de aplicações tecnológicas.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Estudo prospectivo nanotecnologia**. Disponível em: < <http://www.abdi.com.br/Estudo/Estudo%20Prospectivo%20de%20Nanotecnologia.pdf>> Acesso em: 14 abr. 2016.
- ARDELEAN, L.; STOENEA, L. B. N.; FICAI, D.; FICAI, A.; TRUSCA, R.; VASILE, B. S.; NECHIFOR, G.; ANDRONESCU, E. Development of Stabilized Magnetite Nanoparticles for Medical Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 8. ed. Oxford: Oxford University Press, 2006. 1097 p.
- BABES, L.; DENIZOT, B.; TANGUY, G.; JEUNE, J. JALLET, P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. **Journal of colloid and interface science**, v. 212, n. 2, p. 474–482, 1999.
- BADAWY, S.. Magnetite nanocomposite films for radiation shielding. **Green Process Synth.** v.3, p.229, 2014.
- BADAWY, S. M.; ABD EL-LATIF, A. A. Synthesis and characterizations of magnetite nanocomposite films for radiation shielding. **Polymer Composites**, v. 38, n. 5, p. 974–980, 2017.
- BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; TEIJEIRO, A.; RIVAS, J. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. **Reports of Practical Oncology & Radiotherapy**, v. 18, n. 6, p. 397–400, 2013.
- BAUMGARTNER, J.; DEY, A.; BOMANS, P.; LE COADOU, C.; FRATZL, P. Nucleation and growth of magnetite from solution. **Nature materials**, v. 12, n. 4, p. 310, 2013.
- BELACHEW, N.; RAMA DEVI, D.; BASAVAIHAH, K. Green synthesis and characterisation of L-Serine capped magnetite nanoparticles for removal of Rhodamine B from contaminated water. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 12, n. 1, p. 114–128, 2017.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, V. S. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE UM SOLO ELETROPOSITIVO INFLUENCIADAS PELA ADIÇÃO DE DIFERENTES FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 22, p. 215–221, 1998. Disponível em: < <http://sbcs.solos.ufv.br/solos/revistas/v22n2a06.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2017.
- BERRY, C.C.; CURTIS, A.S.G. Field-induced aggregates in a bilayer ferrofluid characterized by ultrasound spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 18, n.36, p.198, 2003.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.

BROOKHAVEN, Instruments Corporation, **NanoBrook ZetaPALS Potential Analyzer Zeta Potential Analyzer using Phase Analysis Light Scattering**. Disponível em: <<https://www.brookhaveninstruments.com/nanobrook-zetapals-potential-analyzer>> Acesso em: 25 set. 2016.

BUZEA, C.; B., PACHECO, I. I.; ROBBIE, K.. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**. v.2, n.4, 2007.

CALLISTER W. D. JR **Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: R. J.: LTC, 2002.

CETENE– **Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)** Disponível em: <<http://www.cetene.gov.br/pdf/met.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.

CHEN, Y.; XIA, H.; LU, L.; XUE, J. Synthesis of porous hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beads and their applications in lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 5006–5012, 2012.

CHEREMISINOFF, N.P. **Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis**. 2. ed. New Jersey: Noyes Plublications, 1996.

COLLOIDAL, Dynamics. Electroacoustics tutorials. **The zeta potential**. Disponível em: <<http://www.colloidal-dynamics.com/docs/CDEITut1.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press Limited, 1990. 542 p.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2. ed. Canadá: Addison Wesley, 1978. 1774 p.

DAOU, T. J.; POURROY, G.; BGIN-COLIN, S.; GRENCHE, J. M.; ULHAQ-BOUILLET, C.; LAGER, P.; BERNHARDT, P.; LEUVREY, C.; ROGEZ, G. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. **Chemistry of Materials, Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4399–4404, 2006.

DE JONG, W. H.; BORM, P.J.. Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards. **International Journal of Nanomedicine**, v. 3, n. 2, p. 133, 2008.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

DISPERSION Technology Lnc. **Zeta potential, shot tutorial**. Disponível em: <<http://www.dispersion.com/zeta-potential-short-tutorial>>. Acesso em: 23 jan. 2016.

DMITROVIC, V.; LENDERS, J. J.; ZOPE, H. R.; DE WITH, G.; KROS, A.; SOMMERDIJK, N. A Library of Random Copolypeptides by Solid Phase Synthesis. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 10, p. 3687–3695, 2014.

DRESCO, P. A.; ZAITSEV V., S.; GAMBINO, R., J.; CHU, B. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. **Langmuir**, v. 15, n. 6, p. 1945–1951, 1999.

DUNNE, P. W., MUNN, A. S., STARKEY, C. L., HUDDLE, T. A., & LESTER, E. H. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 373, n. 2057, p. 2015, 2015.

EL GHANDOOR, H. ZIDAN, H., M.; KHALIL, M., H.; ISMAIL, M., I., M. Synthesis and some physical properties of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 7, n. 6, p. 5734–5745, 2012.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1242–1246, 2010.

FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. 2009, 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FUNDACENTRO Ministério do trabalho:

<<http://www.fundacentro.gov.br/conteudo.asp?D=Nano&C=1565&menuAberto=1556>>  
> Acesso em: 26 jul.2016

GASS, J.; PODDAR, P.; ALMAND, J.; SRINATH, S.; SRIKANTH, H. Superparamagnetic Polymer Nanocomposites with Uniform  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticle Dispersions. **Advanced functional materials**, v. 16, 71–75, 2006.

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, n. 1, p. 168–175, 2007.

GUO, S.; LI, D.; ZHANG, L.; LI, J.; WANG, E. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery. **Biomaterials**, v. 30, n. 10, 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.

HAHN, Horst; LOGAS, J.; AVERBACK, Robert S. Sintering characteristics of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 3, p. 609–614, 1990.

HAW, C. Y.; MOHAMED, F.; CHIA, C., H.; RADIMAN, S.; ZAKARIA, S.; HUANG, N., M.; LIM, H., N. Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. **Ceramics International**, v. 36, n. 4, p. 1417–1422, 2010.

HU, L.; PERCHERON, A.; CHAUMONT, D.; BRACHAIS, C.H. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 198, 2011.

HU, P.; YU, L.; ZUO, A.; GUO, C.; YUAN, F. Fabrication of monodisperse magnetite hollow spheres. **The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces**, v. 113, n. 3, p. 900, 2009.

HUA, C. C.; ZAKARIA, S.; FARAHYAN, R.; KHONG, L. T.; NGUYEN, K. L.; ABDULLAH, M.; AHMAD, S. Size-controlled synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by chemical coprecipitation method. **Sains Malaysiana** v. 37 n. 4, p. 389–394. 2008.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. 2. ed. Oxford: UK: Clarendon Predd, 2001. 806 p.

JAKUBOVICS J. P. **Magnetism and Magnetic Materials**. ed. 2. London: Institute of Materials, 1994, 573 p.

JHUNG, S., H.; JIN, T.; HWANG, Y., K.; CHANG, J. Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry—A European Journal**, v. 13, n. 16, p. 4410–4417, 2007.

JOLIVET, J. P.; BELLEVILLE, P.; TRONC, E.; LIVAGE, J. Influence of Fe (II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, p. 531–531, 1992.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v.8, p.279–284, 2015.

KUNG, H.; FOECKE, T. Mechanical behavior of nanostructured materials. **MRS Bull**, v. 24, n. 2, p. 14–15, 1999.

LABSPOT **Materiais magnéticos**. Disponível em:  
<[http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap2\\_new.pdf](http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap2_new.pdf)>. Acesso em 18 mar 2016.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; POCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L., L.; MULLER, R., N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.

LENDERS, J. J.; ZOPE, H. R.; YAMAGISHI, A.; BOMANS, P. H.; ARAKAKI, A.; KROS, A.; SOMMERDIJK, N. A. Bioinspired magnetite crystallization directed by random copolypeptides. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 5, p. 711–719, 2015.

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.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LU, A.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.

MA, M.; ZHANG, W., Y.; SHEN, H.; ZANG, H.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 2, 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, n. 1, p. 46–55, 2007.

MALLAKPOUR, S.; JAVADPOUR, M. Effective strategy for the production of novel magnetite poly (vinyl chloride) nanocomposite films with iron oxide nanoparticles double-capped through citric acid and vitamin C. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 23, 2015.

MATEC, Applied Sciences. **Zeta–APS Operation Manual Version 2.0 Particle Size and Zeta Potential Analysis....at High Percent Solids**. Disponível em: <[http://www.uel.br/proppg/portalnovo/pages/arquivos/arquivos\\_gerais/espec/Zeta-APS%20Operation%20Manual%2020.pdf](http://www.uel.br/proppg/portalnovo/pages/arquivos/arquivos_gerais/espec/Zeta-APS%20Operation%20Manual%2020.pdf). Acesso em: 23 abr. 2016.

MAURICIO, M. R.; BARROS, H. R.; GUILHERME, M. R.; RADOVANIC, E.; RUBIRA, A. F.; CARVALHO G. Synthesis of highly hydrophilic magnetic nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for potential use in biologic systems. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**. v.417, p.224–229, 2013.  
MILES, W.C.; GOFF, J.D.; HUFFSTETTLER, 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.

MORAES, D. A. **Nanopartículas magnéticas decoradas com nanopartículas metálicas visando aplicações em biomedicina**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

MORAIS, P. C. GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, A. M. L.; LIMA, E. C. D. Synthesis and characterization of size–controlled cobalt–ferrite–based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, n. 1, p. 37–40, 2001.

MURTHY, S. K. Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. **International journal of nanomedicine**, v. 2, n. 2, p. 129, 2007.

NATARAJAN, S.; MANDAL, S.; MAHATA, P.; RAO, V., K.; RAMASWAMY, P.; BANERJEE, A.; PAUL, A., K.; RAMYA, K., V. The use of hydrothermal methods in the synthesis of novel open–framework materials. **Journal of Chemical Sciences**, v. 118, n. 6, p. 525–536, 2006.

OH, J.K.; PARK, J.M. Iron oxide–based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. **Progress In Polymer Science**, v. 36, n.1, p. 168–189, 2011.

OSBORNE, E. A; ATKINS, T. M; GILBERT, D. A; KAUZLARICH, S. M; LIU, K.; LOUIE A. Y. Rapid microwave–assisted synthesis of dextran–coated iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging. **Nanotechnology**, v. 23, n. 21, p. 215602, 2012.

OU, P.; XU, G.; XU, C.; ZHANG, Y.; HOU, X.; HAN, G. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by a simple solvothermal method. **Materials Science–Poland**, v. 28, n. 4, 2010.

PANKHURST, Q.; CONNOLLY, J.; JONES, S., K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 36, n. 13, p. R167, 2003.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X–ray particle size determination. **Physical review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co–precipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, n. 5, p. 421–427, 2012.

RISTIĆ, M.; MUSIĆ, S.; GODEC, M. Properties of  $\gamma$ -FeOOH,  $\alpha$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles precipitated by hydrolysis of Fe<sup>3+</sup> ions in perchlorate containing aqueous solutions. **Journal of alloys and compounds**, v. 417, n. 1, p. 292–299, 2006.

RIVERA, L. M. R. **Síntese de Complexos nanoestruturados formados por óxidos de ferro e sulfato de condroitina**. 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência e nanobiotecnologia) – Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SAIKIA, C.; HUSSAIN, A.; RAMTEKE, A.; SHARMA, H., K.; MAJI, T., K. Crosslinked thiolated starch coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles: effect of montmorillonite and crosslinking density on drug delivery properties. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 7–8, p. 760–771, 2014.

SAINI, S.; FRANKEL, R. B.; STARK, D. D.; JR. FERRUCCI, J. T. Magnetism: a primer and review. **American Journal of Roentgenology**, v. 150, n. 4, p. 735–743, 1988.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p.430–432, 2008.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Nanopartículas magnéticas: o cobalto. Magnetic nanoparticles: the cobalto. **Eclética Química** v. 35, n.4, 2010.

SATO, T.; LIJIMA, T.; SEKI, M.; INAGAKI, N. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 65, n. 2–3, p. 252–256, 1987.

SCHENK, A. S.; ZOPE, H., KIM, Y. Y.; KROS, A.; SOMMERDIJK, N. A.; MELDRUM, F. C. Polymer–induced liquid precursor (PILP) phases of calcium carbonate formed in the presence of synthetic acidic polypeptides – relevance to biomineralization. **Faraday Discussions**, v. 159, n. 1, p. 327–344, 2012.

SCHERER, C.; FIGUEIREDO NETO, A. M. Ferrofluids: properties and applications. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3A, p. 718–727, 2005.

SCHULZ, P. A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia**, v. 1, n. 4, p. 53–58, 2013.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**; tradução Maar, JH. São Paulo: Edgard Blücher Ltda/EDUSP, 1975. 97 p.

SHEHA, E.; KHODER, H.; SHANAP, T. S.; EL-SHAARAWY, M. G.; EL MANSY, M. K. Structure, dielectric and optical properties of p-type (PVA/CuI) nanocomposite polymer electrolyte for photovoltaic cells. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 123, n. 13, p. 1161–1166, 2012.

SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; COSTA, G. M.; RIBEIRO, C. Insight into magnetite nanoparticle phase evolution in solvothermal synthesis through a simple method based on iron chloride and metallic iron. **RSC Advances**, v. 4, n. 95, p. 53265–53272, 2014.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T., A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2002.

SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 6, p. 453–460, 2000.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials – Fundamentals and Applications**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 210 p.

SPIEGEL, J. **Application of Magnetic Nanostructures to the Design of Microwave Circuits**. Presses univ. de Louvain, 2009.

SREEJA, V. P.A. JOY. Microwave–hydrothermal synthesis of  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v.42 p.1570–1576, 2007.

STUART, B. H. **Analytical techniques in materials conservation**. John Wiley & Sons, 2007.

STUART, B. "Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications." 2004, p. 138.

SUN, S.; ZENG, H. Size–Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8204–8205, 2002.

TARTAJ, P.; MORALES, M., P.; VEINTEMILLAS–VERDAGUER, S.; GONZÉLEZ–CARRENŌ, T.; SERNA, C. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182, 2003.

THAPA, D.; PALKAR, V., R.; KURUP, M., B.; MALIK, S., K. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2692–2694, 2004.

TIWARI, V., K.; SHRIPATHI, T.; LALLA, N., P.; MAITI, P. Nanoparticle induced piezoelectric, super toughened, radiation resistant, multi–functional nanohybrids. **Nanoscale**, v. 4, n. 1, p. 167–175, 2012.

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.

TRAN, N.; MIR, A.; MALLIK, D.; SINHA, A.; NAYAR, S.; WEBSTER, T., J. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, p. 277–283, 2010.

VAN, Vlack, L.H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4 ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1970. 224 p.

VATTA, L. L.; SANDERSON R. D; KOCH, K. R. Magnetic nanoparticles: properties and potential applications. **Pure and Applied Chemistry**, v.78, n.9, p. 1793–1801, 2006.

VINOD, M.; GOPCHANDRAN, K. G. Ag@ Au core–shell nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: Effect of plasmon coupling and their SERS performance. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 913–919, 2015.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727, 1955.

WILLARD, M. A.; KURIHARA, L., K.; CARPENTER, E., E.; CALVIN, S.; HARRIS, V., G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 3–4, p. 125–170, 2004.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. The transmission electron microscope. In: **Transmission Electron Microscopy**. Springer Us, 1996. p. 3–17.

WU, W.; XIAO, X.; ZHANG, S.; HANG, L.; ZHOU, X.; JIANG, C. One–pot reaction and subsequent annealing to synthesis hollow spherical magnetite and maghemite nanocages. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 8, p. 926, 2009.

XAVIER, C. S.; PASKOCIMAS, C. A.; MOTTA, F. V.; ARAÚJO, V. D.; ARAGÓN, M. J.; TIRADO, J. L.; LAVELA, P.; LONGO, E.; DELMONTE, M. R. B. Microwave–assisted hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles with potential use as anode in lithium ion batteries. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 1065–1070, 2014.

YAMAURA, M. CAMILO, R. L.; MOURA, E.; SANTOS, B. Z. Preparation and characterization of (3–aminopropyl) triethoxysilane–coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, n. 2, p. 210–217, 2004.

YAMAURA, M. CAMILO, R. L.; MOURA, E.; SANTOS, B. Z. Preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética. In: **international Nuclear Atlantic Conference (INAC)/VI National Meeting on Nuclear Applications (ENAC)**. 2002. p. 11–16.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.

YU, W.; TONG-LA, Z.; XIAO-JING, Q.; JIAN-GUO, Z.; LI, Y. Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 136, n. 2, p. 101–105, 2007.

ZARBIN, A. Química de (nano)materiais. **Quimica. Nova**, v.30, n.6, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, D.; XU, D.; NI, Y.; LUN, C.; XUN, Z. A facile one-pot synthesis of monodisperse ring-shaped hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres for waste water treatment. **Materials Letters**, v.123, n.15, p.116–119, 2014.

ZHOU, Y. C.; RAHAMAN, M. N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 7, p. 1680–1686, 1993.

ZHU, L.; XIAO, H.; ZHANG, W.; YANG, G.; FU, S. One-pot template-free synthesis of monodisperse and single-crystal magnetite hollow spheres by a simple solvothermal route. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 3, p. 957–963, 2008.

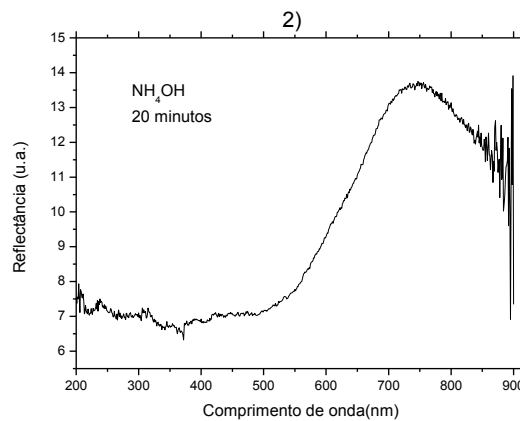
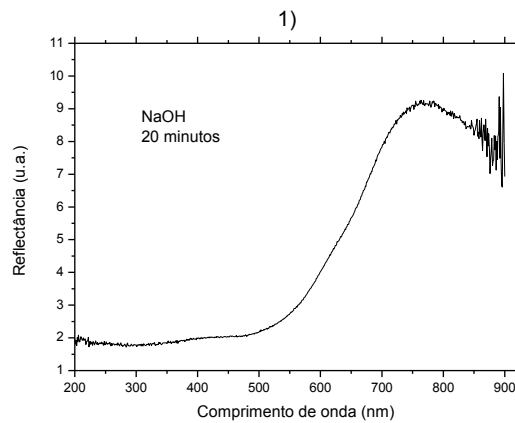
ŽIC, M.; RISTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Monitoring the hydrothermal precipitation of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from concentrated Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solutions partially neutralized with NaOH. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, n.1, p.115–119, 2011.

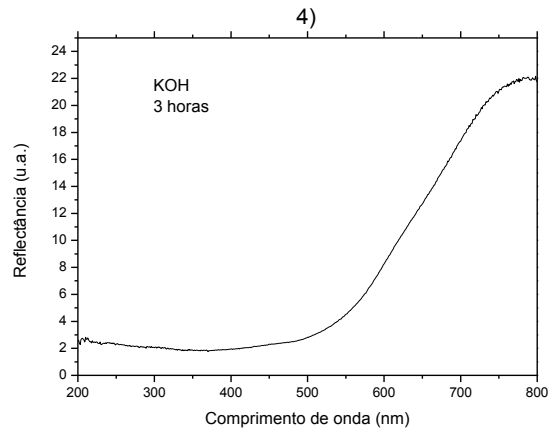
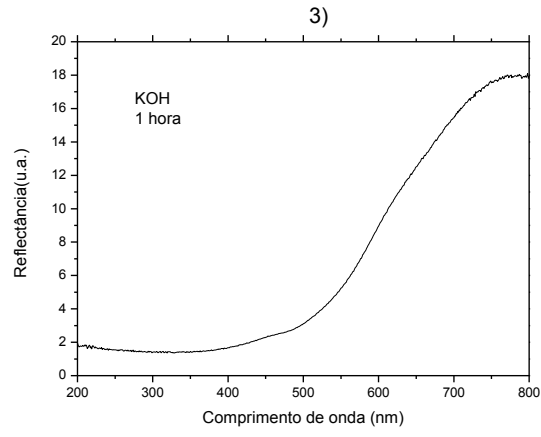
## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

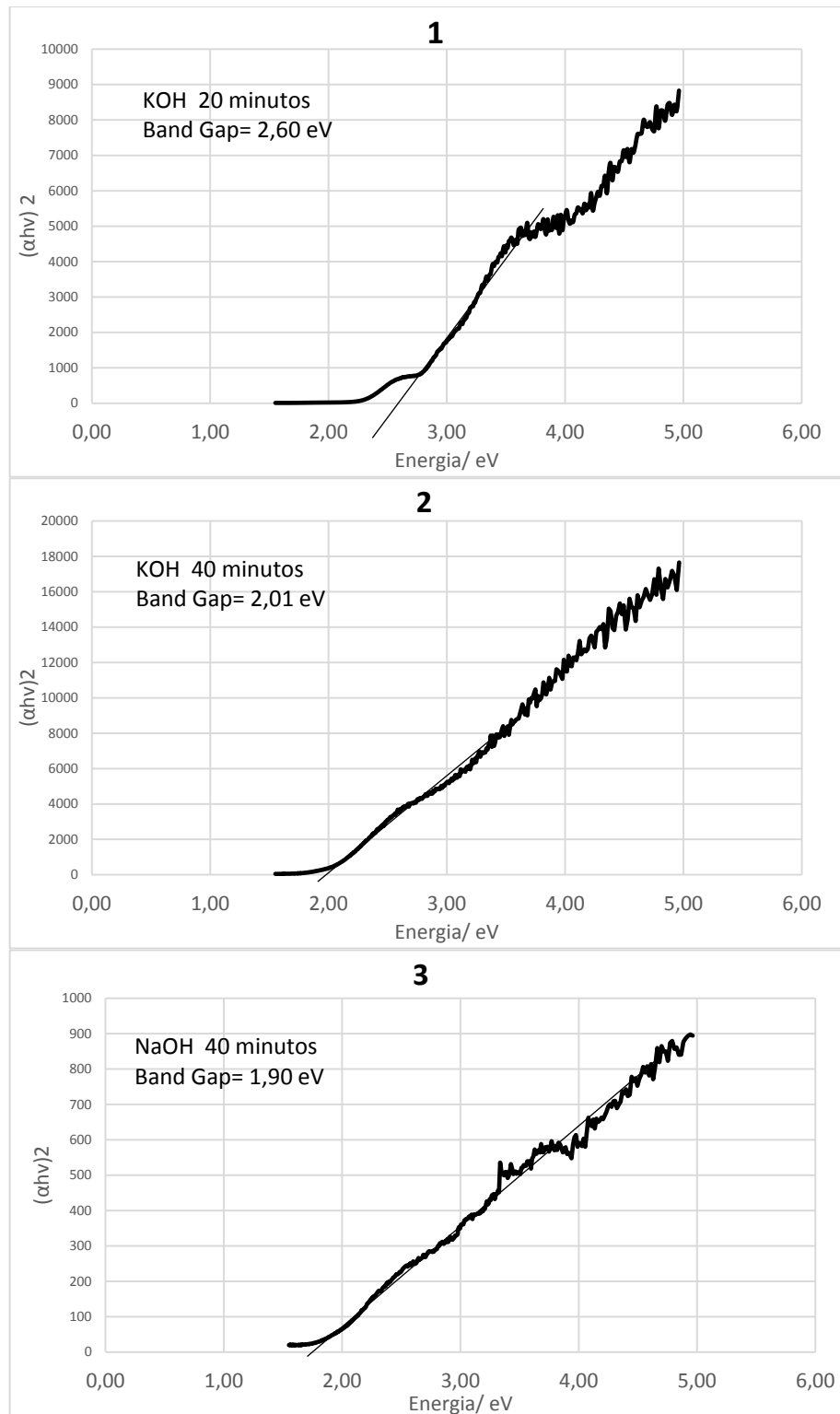
### ESPECTROS DE UV-VIS DAS AMOSTRAS DE MAGNETITA

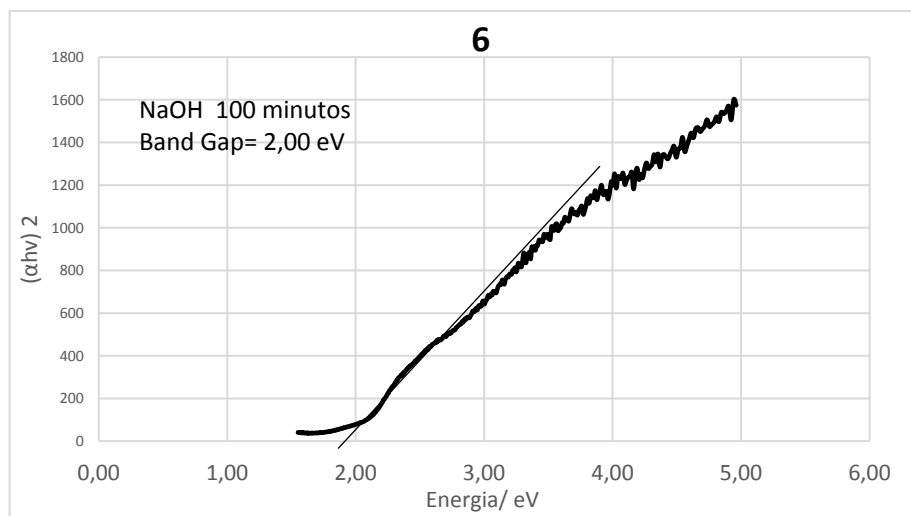
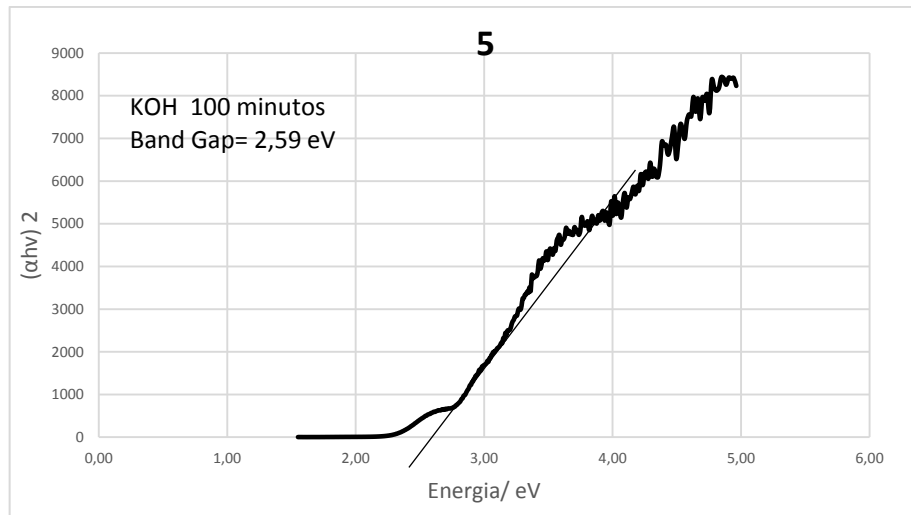
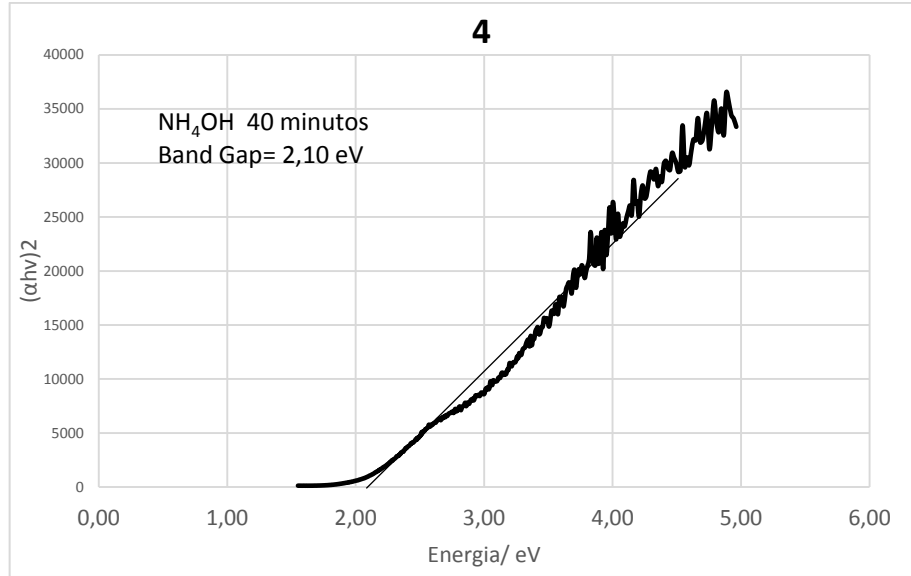
a) Espectros de UV-Vis das amostras de nanopartículas de magnetita: 1) NPs sintetizadas utilizando NaOH como precipitante a 20 minutos de reação. 2) NPs sintetizadas utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como precipitante a 20 minutos de reação. 3) NPs sintetizadas utilizando KOH como precipitante a 1 hora de reação. 4) NPs sintetizadas utilizando KOH como precipitante a 3 horas de reação.

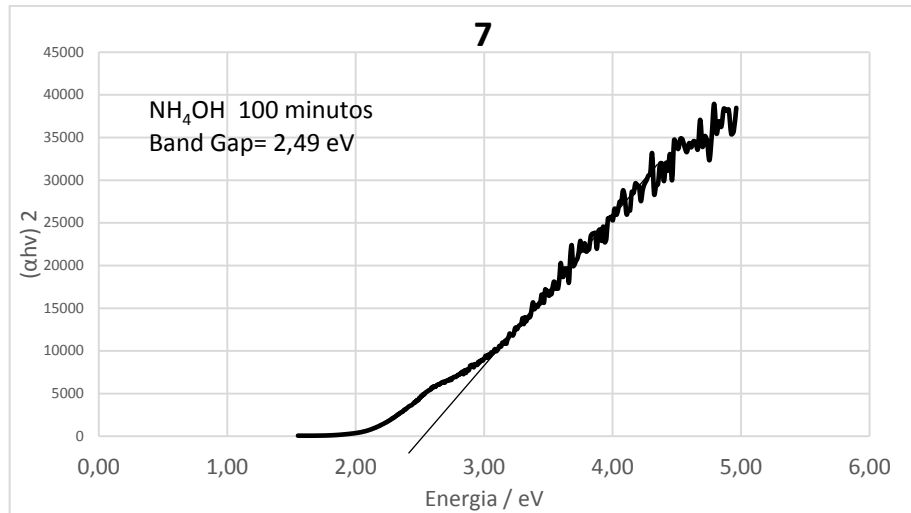




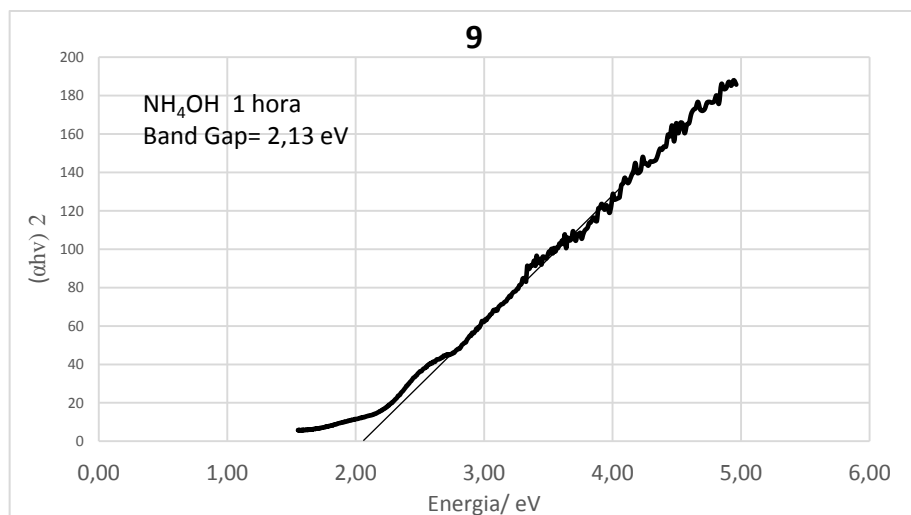
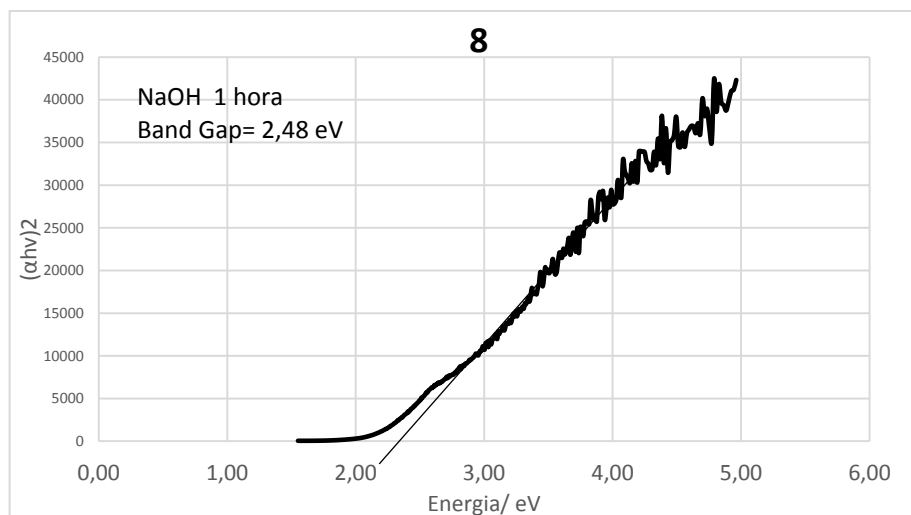
APÊNDICE B  
DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP PARA TRASIÇÃO DIRETA DAS  
AMOSTRAS DE NPS DE MAGNETITA SINTETIZADAS PELA SÍNTESE 1

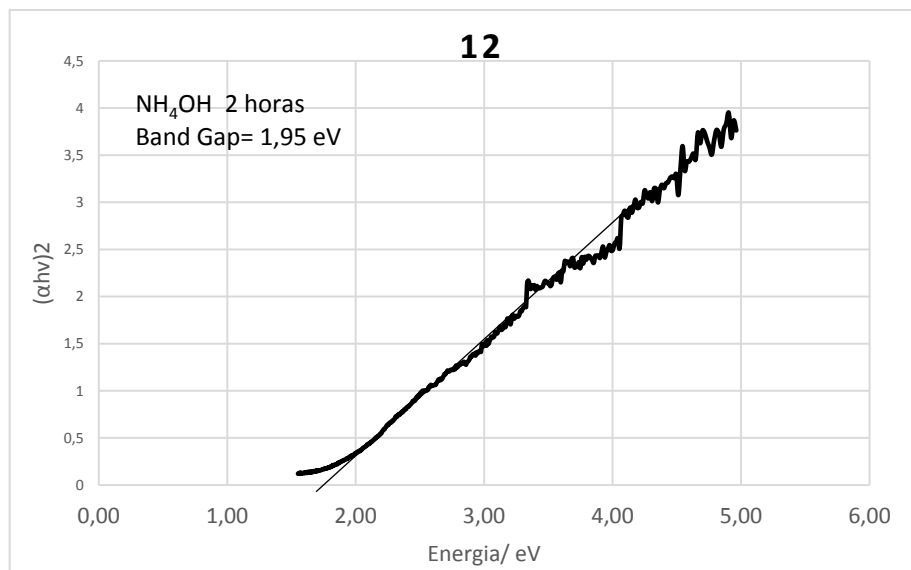
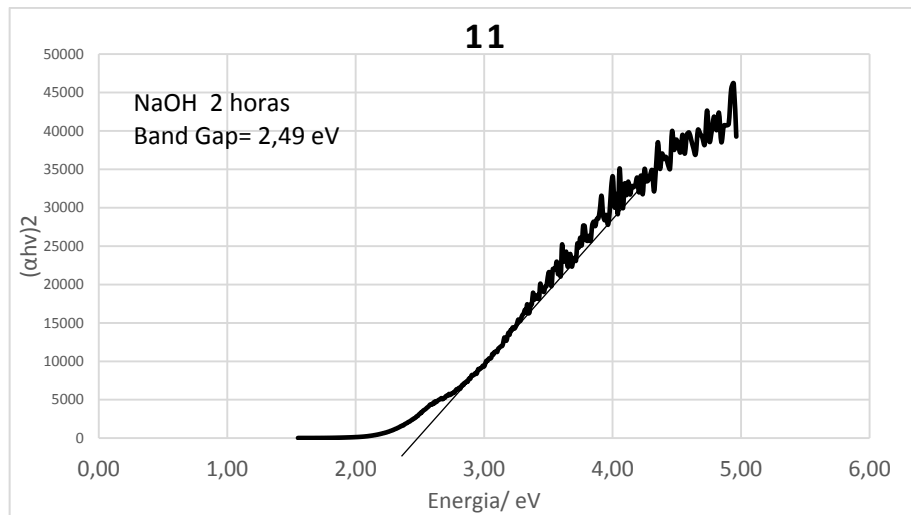
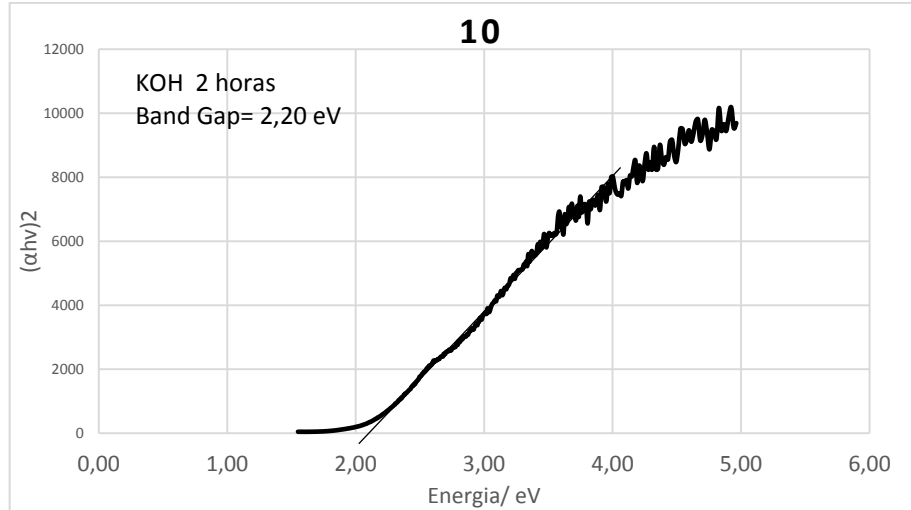


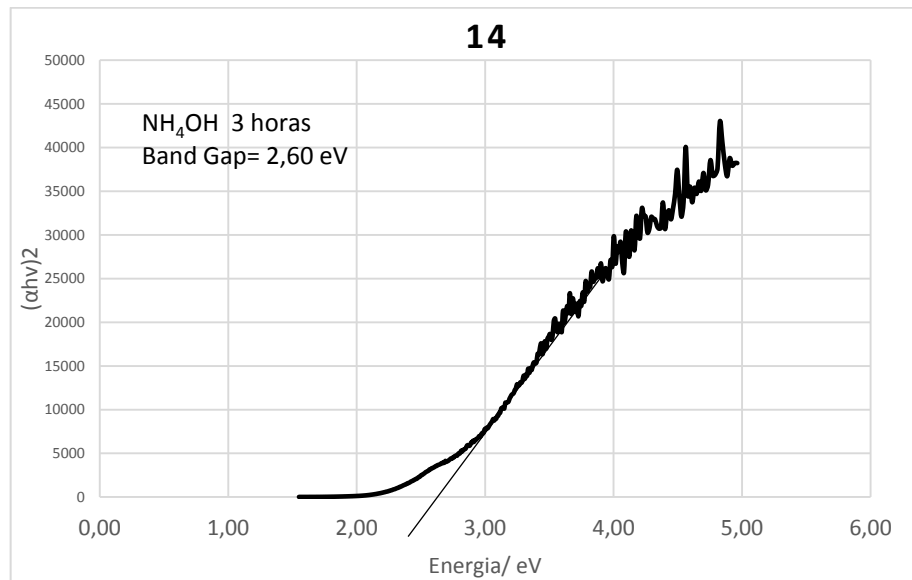
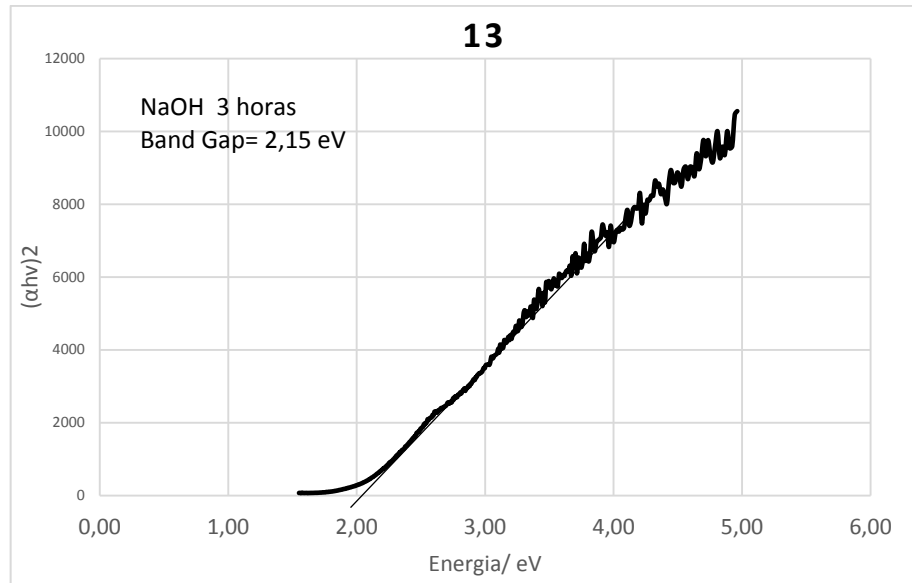




**DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP PARA TRANSIÇÃO DIRETA DAS AMOSTRAS DE NPS DE MAGNETITA SINTETIZADAS PELA SÍNTESE 2**







**Gráfico 1** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com KOH 20 minutos de reação. Band gap = 2,60 eV.

**Gráfico 2** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com KOH 40 minutos de reação. Band gap = 2,01 eV.

**Gráfico 3** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com NaOH 40 minutos de reação. Band gap = 1,90 eV.

**Gráfico 4** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com NH<sub>4</sub>OH 40 minutos de reação. Band gap = 2,10 eV.

**Gráfico 5** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com KOH 100 minutos de reação. Band gap = 2,59 eV.

**Gráfico 6** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com NaOH 100 minutos de reação. Band gap = 2,00 eV.

**Gráfico 7** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 1, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  100 minutos de reação. Band gap = 2,49 eV.

**Gráfico 8** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com NaOH 1 hora de reação. Band gap = 2,48 eV.

**Gráfico 9** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 hora de reação. Band gap = 2,13 eV.

**Gráfico 10** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com KOH 2 horas de reação. Band gap = 2,20 eV.

**Gráfico 11** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com NaOH 2 horas de reação. Band gap = 2,49 eV.

**Gráfico 12** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 horas de reação. Band gap = 1,95 eV.

**Gráfico 13** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com NaOH 3 horas de reação. Band gap = 2,15 eV.

**Gráfico 14** – Determinação da energia de band gap das amostras de NPs de magnetita sintetizadas pela síntese 2, com  $\text{NH}_4\text{OH}$  3 horas de reação. Band gap = 2,60 eV.