

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LAÍS PACHECO CAMINATA

**MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS
PELA DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE
FERRO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

LAÍS PACHECO CAMINATA

**MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS
PELA DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE
FERRO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Delia do Carmo Vieira

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS PELA DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO

Por Laís Pacheco Caminata

Monografia apresentada no dia 21 de junho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____.

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Marco Aurélio T. da Silva
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Física)

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Orientadora

Prof. Dra. Delia do Carmo Vieira
(Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais)

*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

À Vera, que me ensina todos os dias, não importando a distância.

Ao Carlos e Sueli por me motivarem a ter fé e perseverança.

Ao Caio pela amizade, exemplo e dedicação.

Ao Pedro e à Laura, que trilhem seus caminhos realizando sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelos momentos vividos, pela experiência adquirida e pela esperança que nos foi dada através de Seu amor.

Agradeço à minha família que me deu suporte e permanece comigo em todos os momentos. À minha mãe, Vera, que não mede esforços para ver meus sonhos realizados e me auxilia todos os dias a tentar ser uma pessoa melhor. Ao meu pai, Carlos, e sua esposa, Sueli, por me ensinarem a importância da perseverança, humildade e paciência. Ao meu irmão Caio pela amizade, carinho e esforços realizados. Aos meus avós, Elízia e Vicente, não há palavras que descrevam meu carinho e gratidão. Às minhas tias, tios, primas e primos, por serem quem são e estarem presentes de uma forma tão especial na minha vida. Aos meus sobrinhos, Pedro e Laura, por me fazerem sentir um amor incondicional e me trazerem uma alegria inexplicável.

Agradeço ao Marcelo pela companhia nos dias alegres e, também, nos dias difíceis, sempre com muito carinho e bom humor. Sua presença me ajudou a ultrapassar muitas barreiras e ter forças para estar aqui hoje.

Agradeço aos professores da minha graduação, aos quais guardo muito carinho, respeito e admiração. Aos professores que compõem a minha banca examinadora, Prof. Dr. Carlos Cava, Prof. Dr. Felipe La Porta, Prof. Dr. Marco Aurélio e Prof. Dr. Cleberson, por auxiliarem de diversas formas a execução deste trabalho e disposição em contribuir para a minha formação.

Em especial, agradeço a Professora Delia pela dedicação ao longo da minha graduação, pela confiança, ensinamentos e amizade; por ter sido uma orientadora presente em todos os momentos da realização deste trabalho, como professora e amiga, me ajudando a superar as dificuldades que se apresentaram ao longo do caminho. Obrigada por acreditar!

RESUMO

CAMINATA, L. P. **MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS PELA DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO**. 2017. Monografia (Bacharelado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

A proposta do presente trabalho foi iniciar o desenvolvimento da fabricação de membranas porosas a partir do vidro reciclado com superfícies funcionalizadas através da deposição de nanopartículas magnéticas, de forma a proporcionar propriedades catalíticas e magnéticas, além da sua característica básica de filtração, para ser caracterizada como uma proposta de um novo material multifuncional que possa ser aplicado em âmbito industrial e com uma metodologia de baixo custo. Dessa forma, foi reproduzida a fabricação das membranas inorgânicas porosas, utilizando o princípio de preenchimento (*filler principle*) para o seu processamento, sendo que o sal cloreto de sódio foi usado como fase não sinterizável e formadora de poros. Ainda, foram sintetizadas, por coprecipitação, nanopartículas de óxido de ferro sem e com funcionalização por íons citrato, sendo evidenciada a formação do composto magnetita através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). As nanopartículas apresentaram caráter magnético, tanto na forma de suspensões quanto na forma de pós. A deposição das nanopartículas magnéticas na estrutura porosa das membranas fabricadas foi realizada em banho ultrassônico, utilizando como parâmetros de estudo a funcionalização, a concentração das nanopartículas e o tempo de deposição. A realização da deposição foi constatada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise microquímica qualitativa por EDS.

Palavras chave: *Membranas inorgânicas porosas; nanopartículas de magnetita; deposição de nanopartículas magnéticas.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas esquemáticos dos principais tipos de membranas.....	20
Figura 2 – Faixas de aplicação dos processos de separação com membranas em comparação com processos clássicos, em função das dimensões das espécies a serem separadas.....	21
Figura 3 – Esquemas de superfícies catalíticas ativas nas membranas cerâmicas: (a) Deposição de fino filme laminar interno à estrutura porosa; (b) Deposição de nanopartículas internamente à estrutura porosa; (c) Deposição no topo dos poros da membrana; (d) Condições formadas por substâncias catalíticas a partir de CVD...	23
Figura 4 – Magnetização em função da temperatura, sendo M_s a magnetização de saturação e T_c a Temperatura de Curie.	25
Figura 5 – Representação esquemática de orientações de momento de dipolo magnético em materiais: (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.....	26
Figura 6 – Esquema da orientação dos momentos de dipolo magnéticos nos domínios magnéticos e suas orientações graduais nas paredes de domínios.	27
Figura 7 – Diagrama Magnetização (M) em função da força do campo magnético externo aplicado (H). Ciclo de histerese representado pela curva contínua e a curva tracejada indica a magnetização inicial.	28
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura cristalina da hematita. Evidencia-se em: (a) as ligações entre os cátions Fe^{3+} , em verde, e os ânions O^{2-} , em vermelho, formando estrutura romboédrica; (b) a coordenação octaédrica dos íons.	30
Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da maghemita. Sendo que as esferas em vermelho representam íons O^{2-} , em verde íons Fe^{3+} , em preto os sítios octaédricos vazios.	31
Figura 10 – Representação esquemática da estrutura cristalina da magnetita. Em vermelho os íons O^{2-} , em verde os íons Fe^{3+} ; em preto os íons Fe^{2+}	32
Figura 11 – Esquema evidenciando a origem do campo desmagnetizante. Em (a) magnetizações internas em uma partícula ferromagnética. Em (b) geração de um campo externo produzido pelas cargas magnéticas de superfície. Em (c) campo desmagnetizante produzido pelas cargas magnéticas.	33

Figura 12 – Representação esquemática da configuração dos multidomínios magnéticos em materiais em forma <i>bulk</i> , apresentando estado de menor energia o desmagnetizado, onde o momento magnético total é zero. Se o tamanho é reduzido, a energia de superfície, tal como a energia da parede de domínio, se torna progressivamente mais alta. Quando alcançadas dimensões críticas (d_c), torna-se mais favorável a formação de único domínio magnético com propriedades superparamagnéticas.....	34
Figura 13 – Representação esquemática de nanopartículas magnéticas, sendo que as setas indicam a direção de magnetização dos momentos magnéticos. Em (a) estão no estado bloqueado. Em (b) estado superparamagnético.	35
Figura 14 – Medidas de magnetização do tipo ZFC/FC em função da temperatura para dois conjuntos de nanopartículas de Fe_3O_4 em matriz orgânica: em (a) partículas com 6 nm de diâmetro e estreita largura de distribuição com temperatura de bloqueio a 15 K, onde a magnetização decai drasticamente em temperaturas superiores, indicando o estado superparamagnético; em (b) partículas com tamanho da ordem de 40 nm e alto valor de largura de distribuição com temperatura de bloqueio a 185 K, evidenciando a dependência da temperatura de bloqueio com as dimensões das partículas.....	36
Figura 15 – Exemplos de curvas de magnetização em função de um campo magnético externo aplicado. Em (a) nanopartículas em estado superparamagnético, onde evidencia-se a não existência de histerese. Em (b) comportamento de materiais <i>bulk</i> ferromagnéticos e quando nanopartículas encontram-se em estado bloqueado.	37
Figura 16 – Diagrama do comportamento qualitativo da coercividade em função do diâmetro das partículas.	38
Figura 17 – Exemplos de funcionalização de nanopartículas magnéticas: (a) enxertos de compostos orgânicos de baixa massa molecular, (b) polímeros enxertados nas nanopartículas, (c) polímeros bifuncionais (PEG, por exemplo), (d) Hidro/Nanogéis estimulados, (e) clusters magnéticos, (f) grânulos de polímeros porosos com inserção de nanopartículas, (g) magnetolipossomos, (h) micelas, (i) “shell” (cascas), (j) nano-híbridos inorgânicos núcleo magnético, (k) nano-híbridos inorgânicos com recobrimento magnético.....	42
Figura 18 – Rota de processamento das membranas vítreas inertes.	47

Figura 19 – Fluxograma exemplificando as programações de moagem utilizadas para o processamento dos pós de vidro. Após a realização de cada classificação em peneiras, os cacos de vidro que ficavam retidos na peneira de Mesh 35 retornavam ao moinho de jarros, sob nova programação de moagem.	50
Figura 20 - Relação das sínteses de nanopartículas de óxido de ferro realizadas. ..	53
Figura 21 – Exemplificação dos parâmetros utilizados para a deposição: funcionalização (com e sem citrato), concentração de nanopartículas (1 mg/mL e 5 mg/mL), tempo de deposição (1 hora e 2 horas).....	57
Figura 22 - Corpos de prova fabricados para testes de processamento das membranas porosas. CP 1 e CP 2: pós retidos no Mesh 270 e temperatura de sinterização igual a 700 °C; CP 3 e CP 4: pós retidos no Mesh 80 e temperatura de sinterização igual a 700 °C; CP 5: pós retidos no Mesh 270 e temperatura de sinterização igual a 600 °C	62
Figura 23 - (A) 9 unidades de corpos de prova obtidos após definição dos parâmetros de processamento; (B) 25 unidades de membranas vítreas porosas após corte para adequação de suas dimensões.....	64
Figura 24 – Espectro de difração de raios-X das membranas inorgânicas porosas ativadas. • Possíveis picos relacionados à presença de NaCl; ⊗ Possível localização de pico relacionado à cristobalita (SiO ₂).....	65
Figura 25 - Estrutura porosa das membranas inorgânicas (A) aumento de 100x; (B) aumento de 300x; (C) aumento de 1000x.	66
Figura 26 - Comportamento magnético dos precipitados provenientes da primeira síntese das nanopartículas de óxido de ferro.....	68
Figura 27 - Característica magnética das partículas precipitadas com rápida deposição no fundo do béquer devido à ação do campo magnético do ímã de ferrite sob o qual o béquer se encontra.	69
Figura 28 - Caráter magnético das nanopartículas, designadas como NP 1, após secagem.....	70
Figura 29 - Espectros FTIR para as amostras NP 1 (secagem em estufa), NP 2 (sem funcionalização), NP 3 (funcionalizadas com íon citrato). Os jogos de setas de mesma coloração, indicam mesmo número de onda para os picos representados.....	71
Figura 30 - Espectros de difração de raios-X para as amostras NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato), apresentando a estrutura cristalina da magnetita.....	73

Figura 31 - Espectros de difração de raios-X obtidos segundo os padrões ICSD 65338/ JCPDS-PDF 19-629, para magnetita, ICSD 44517/JCPDS-PDF 39-1346 para maghemita e ICSD 37156/ JCPDS PDF 29-713 para goetita.	74
Figura 32 - Membranas inorgânicas porosas após o procedimento de deposição, por 1 hora.. (A) Concentração de nanopartículas funcionalizadas (NP 3) igual a 1 mg/mL; (B) Concentração de nanopartículas funcionalizadas (NP 3) igual a 5 mg/mL; (C) Concentração de nanopartículas sem funcionalização (NP 2) igual a 1mg/mL.	76
Figura 33 - Suspensões utilizadas para a deposição das nanopartículas de magnetita. Imagens obtidas após término do procedimento de deposição. (A) Suspensões em repouso; (B) Suspensões sob ímã de ferrite, podendo ser observado comportamento magnético da suspensão à direita, preparada a amostra NP 2 (sem citrato) em concentração de 5 mg/mL.....	77
Figura 34 - Amostras de membranas com a deposição realizada. A ordem, da esquerda para a direita: sem funcionalização, a 1 mg/mL, 1 hora; sem funcionalização, 5 mg/mL, 1 h; sem funcionalização, 1 mg/mL, 2 h; sem funcionalização, 5 mg/mL, 2h; com funcionalização, 1 mg/mL, 1h; com funcionalização, 5 mg/mL, 1h; com funcionalização, 1 mg/mL, 2h; com funcionalização, 5 mg/mL, 2h.....	78
Figura 35 - Comparação entre os espectros das amostras (a) nanopartículas sem funcionalização; (b) membranas inorgânicas porosas sem deposição; (c) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 1 hora; (d) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 2 horas.	79
Figura 36 - Comparação entre os espectros, após realização de tratamento matemático para eliminação de ruídos. Amostras analisadas: (a) nanopartículas sem funcionalização; (b) membranas inorgânicas porosas sem deposição; (c) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 1 hora; (d) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 2 horas.	80
Figura 37 – (A) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 1 hora de deposição. (B) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 2 hora de deposição. (C) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro com funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 1 hora de deposição. (D) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de	

óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 2 hora de deposição. Todos os aumentos a 100x.....	82
Figura 38 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 1 hora. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.....	83
Figura 39 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2 horas. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.....	84
Figura 40 – Em (A) visão geral; (B) Diâmetro 1 = 8,582 μm e Diâmetro 2 = 1,637 μm ; (C) Diâmetro 1 = 4,911 μm e Diâmetro = 2,877 μm	85
Figura 41 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas funcionalizadas, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2 horas. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.....	86
Figura 42 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas funcionalizadas, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 1 hora. (B) Demarcação das regiões onde foram obtidas as análises químicas.....	87
Figura 43 - Região da membrana com deposição de nanopartículas funcionalizadas, com concentração de 5 mg/mL, durante 1 h. Aumento de 5.000x. Em (b), evidenciada a matriz vítrea constituída pelo elemento Si. Em (c), evidenciada a presença do elemento ferro.	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais tipos de processos de separação por membranas comerciais com suas principais características.....	21
Quadro 2 – Oxi-hidróxidos, hidróxidos e óxidos de ferro.....	29
Quadro 3 – Principais métodos de produção de nanopartículas de óxido de ferro e suas características.....	39
Quadro 4 – Exemplos de materiais e compostos utilizados no recobrimento e funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de confecção dos corpos de prova de testes.	49
Tabela 2 – Massas totais de pós de vidro retidos nas peneiras de 35 Mesh, 80 Mesh, 270 Mesh e prato.	50
Tabela 3 – Relação de amostras submetidas à caracterização por Difração de Raios-X.	60
Tabela 4 - Relação de amostras submetidas a caracterização por MEV e EDS.	61
Tabela 5 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 37 (B).	83
Tabela 6 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 38 (B).	84
Tabela 7 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 40 (B).	86
Tabela 8 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 41 (B).	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 JUSTIFICATIVA	18
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
4.1 Membranas.....	19
4.1.1 Membranas inorgânicas porosas.....	21
4.2 Nanopartículas magnéticas.....	23
4.2.1 Magnetismo da matéria	23
4.2.2 Óxido de ferro.....	28
4.2.3 Comportamento magnético de nanopartículas de óxido de ferro	32
4.2.4 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro	38
4.3 Funcionalização de superfícies.....	41
4.4 Separação magnética	44
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1 Processamento das membranas inorgânicas porosas	47
5.1.1 Processamento das membranas inorgânicas porosas	47
5.1.2 Ativação das membranas inorgânicas porosas	51
5.2 Síntese das nanopartículas de óxido de ferro.....	52
5.3 Deposição de nanopartículas magnéticas nas membranas inorgânicas porosas	56
5.4 Caracterização.....	59
5.4.1 Avaliação do comportamento magnético das suspensões de síntese	59

5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier	59
5.4.3 Difração de raios-X.....	60
5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	61
6 RESULTADOS	62
6.1 Membranas inorgânicas porosas	62
6.2 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	67
6.3 Deposição das nanopartículas de óxido de ferro nas membranas inorgânicas porosas	75
7 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

As membranas possuem a habilidade de controlar a taxa de permeação de espécies químicas na separação de fases, fazendo com que espécies sejam retidas enquanto outras são livremente transportadas (BAKER, 2004). Esses materiais são caracterizados por serem interfaces delgadas com estrutura e composição uniformes ou química e fisicamente heterogêneas, por exemplo, com a presença de poros e até mesmo uma estrutura em camadas. Convencionalmente, as membranas porosas têm a função de separar partículas em suspensão utilizando processos como micro, ultra e nanofiltração (BAKER, 2004; MUDLER, 1996).

As principais características das membranas inorgânicas são as elevadas resistências térmica e química, altas permeabilidade e seletividade, durabilidade, possibilidade de serem fabricadas em diferentes formatos e com tamanho de poros controlados e possibilidade de serem esterilizadas em diferentes processos (BAKER, 2004; MAIA, 2006; VIEIRA, 2002). Sendo assim, estas características fazem com que sejam de grande interesse tecnológico para utilização como membranas seletivas em reatores químicos, bioreatores, imobilização enzimática, matriz para bioremediação, biomateriais e outros (MAIA, 2006; RANGEL, 1997; VIEIRA, 2002).

Como forma de permitir associação de novas propriedades às superfícies, como molhabilidade, adesão, biocompatibilidade, atividade catalítica e outras, processos de funcionalização têm sido desenvolvidos envolvendo, principalmente, materiais nanoestruturados (ASSIS; PATERNO, 2011; BARREIRA, 2004; CASTILHO, 2014). A funcionalização da superfície destes materiais, desde escalas nanométricas à macroscópicas, ampliam as perspectivas de suas aplicações em diversas áreas, como biotecnologia, biomedicina, catálise e separação magnética (MATOS, 2016).

Os óxidos de ferro nanoparticulados são materiais que possuem uma vasta gama de propriedades, elétricas e magnéticas, elevada área superficial, alta atividade catalítica, biocompatibilidade, baixa toxicidade que viabilizam diversas aplicações tecnológicas. As aplicações mais consolidadas para estes materiais são em dispositivos eletrônicos para armazenamento de dados, catalisadores e sensores, separação magnética e biosseparação, imobilização enzimática, diagnóstico clínico e terapias (MRI – imagem de ressonância magnética e fluido magnético hipertermia),

liberação controlada de fármaco em sítios específicos, marcadores biológicos, dentre outras (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GUPTA; GUPTA, 2005; HUBER, 2005; MATOS, 2016; SILVA, 2015; WU; HE; JIANG, 2008).

Dentro deste contexto, a proposta deste trabalho é a fabricação de membranas porosas a partir do vidro reciclado e a funcionalização dessa estrutura porosa com nanopartículas de óxido de ferro. Vislumbra-se, então, o desenvolvimento de membranas porosas com características superficiais catalítica e magnética, agregando propriedades singulares ao material inorgânico poroso, além da sua característica básica de filtração. Esses materiais serão avaliados em médio prazo como filtros em separação magnética em trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Fabricação de membranas inorgânicas porosas a partir de vidro reciclado e funcionalização da estrutura porosa das membranas pela deposição de nanopartículas de óxido de ferro, sintetizadas por coprecipitação, visando obtenção de propriedades catalíticas e magnéticas para aplicação como filtros para separação magnética.

2.2 Objetivos específicos

- Reproduzir a metodologia de fabricação das membranas inorgânicas vítreas inertes a partir de vidro reciclado, descrita por Vieira (2002);
- Reproduzir, com algumas adaptações, a metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pelo método denominado coprecipitação, descrita por Souza (2011), Castilho (2014), Silva (2015) e Matos (2016);
- Depositar as nanopartículas de óxido de ferro na estrutura porosa das membranas através de interações eletrostáticas entre a superfície vítrea e a superfície da nanopartícula de óxido de ferro;
- Caracterizar as membranas inorgânicas vítreas e membranas funcionalizadas com as nanopartículas quanto à microestrutura e efetividade na deposição da camada de nanopartículas na estrutura porosa das membranas.

3 JUSTIFICATIVA

O principal objetivo apresentado neste trabalho é o início do desenvolvimento da fabricação de membranas inorgânicas porosas com superfícies funcionalizadas pela deposição de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro fundamentando-se na importância associada ao desenvolvimento de novos materiais com características seletivas que proporcionem aplicação no âmbito industrial. A associação de propriedades catalíticas, magnéticas e filtrantes caracterizam um sistema multifuncional com perspectiva para aplicação em filtros para separação magnética fabricados por uma metodologia de baixo custo.

O processo de filtração utilizando membranas poliméricas e/ou inorgânicas possui consolidação no setor industrial (BAKER, 2004; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Todavia, a abordagem de funcionalização das superfícies de materiais visa novas características superficiais específicas, como hidrofobicidade – hidrofobicidade, condutividade, ferromagnética – antiferromagnética, semicondutividade dos tipos n ou p, redutora – oxidante, piezoelétrica, características autolimpante, e outras (BAKER, 2004; BARREIRA, 2004; DIEL, 2010; MUDLER, 1996; SILVA; LIRA, 2006; VIEIRA, 2002; WU; HE; JIANG, 2008).

O estudo teórico das propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro associadas à sua utilização em separação magnética e biosseparação tem sido amplamente desenvolvido devido a sua elevada versatilidade e variadas propriedades apresentadas, sendo de grande relevância a elaboração de propostas para diversificar a sua aplicação industrial (BAGHERI; JULKAPLI, 2016; PANKHURST et al., 2003; WU et al., 2015b).

Dessa forma, ao aliar as propriedades filtrantes de membranas inorgânicas porosas com as propriedades seletivas, catalíticas e magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro para a fabricação de filtros para separação magnética, a pesquisa deste trabalho está inserida em uma área de destaque emergencial, pois os materiais poderão ser utilizados no tratamento e reaproveitamento de águas residuais. Dentro deste contexto, este trabalho de conclusão de curso tem um amplo espectro de aplicações industriais relevantes bem como aplicações comerciais inovadoras.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Membranas

Em geral, membranas podem ser definidas como barreiras seletivas que atuam entre duas fases, permitindo a permeação de determinadas espécies químicas enquanto outras são total ou parcialmente retidas (BAKER, 2004; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MUDLER, 1996).

As membranas podem ser classificadas quanto ao material as quais são fabricadas, sendo naturais ou sintéticas. Como exemplo de membranas naturais, citam-se as membranas biológicas, ou celulares, estruturadas com duas camadas, ou mais, de lipídios, sendo responsáveis pela interface das células com o meio, promovendo as características de seletividade e permeabilidade. Já as membranas sintéticas podem ser divididas, principalmente, em membranas orgânicas, fabricadas a partir de materiais poliméricos, e membranas inorgânicas, fabricadas a partir de materiais metálicos e cerâmicos (BAKER, 2004; DIEL, 2010; MUDLER, 1996).

Quanto à morfologia, existem, no geral, duas classes de membranas: densas e porosas. A estrutura das membranas está relacionada com a sua espessura, além de determinar os mecanismos de separação operantes, estando intimamente relacionada às aplicações as quais serão destinadas. A utilização de membranas densas ou porosas é definida de acordo com as características superficiais da membrana em contato com o meio o qual possui as espécies químicas a serem retidas (BAKER, 2004; DIEL, 2010; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MUDLER, 1996). A Figura 1 apresenta as principais morfologias das seções transversais de membranas. As membranas de ambas as classes, densas e porosas, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, quando não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

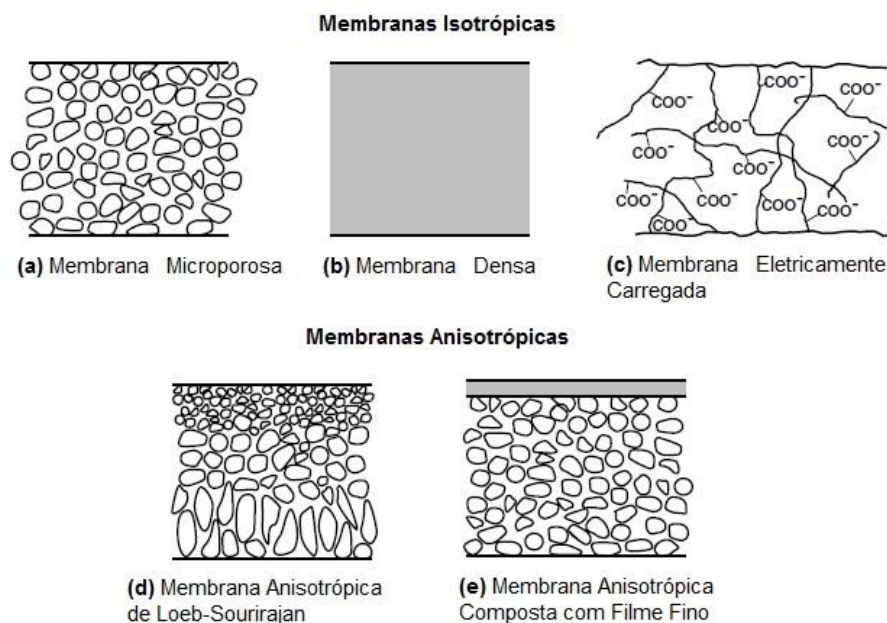


Figura 1 – Diagramas esquemáticos dos principais tipos de membranas.

Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Características relativas à morfologia, como distribuição de tamanhos de poros, porosidade superficial e espessura, bem como propriedades de transporte, tais quais seletividade e permeabilidade a gases e líquidos, são de grande relevância para a caracterização de membranas porosas. Para que haja o transporte de espécies químicas através das membranas, é necessária a ação de uma força motriz atuando sobre as mesmas. Podem ser utilizados como força motriz gradientes de pressão, de concentração química das espécies, de potencial elétrico, entre outros (DIEL, 2010; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). O Quadro 1 apresenta os principais tipos de processos de separação por membranas comerciais. De forma comparativa aos processos clássicos de separação, a Figura 2 apresenta a faixa de atuação dos diferentes tipos de processos quanto ao tamanho das espécies químicas a serem separadas.

Os processos de separação por membranas podem atuar conjuntamente com outros métodos de separação, além de serem alternativas viáveis aos processos clássicos, fazendo com que tenha alta relevância tecnológica e comercial em áreas como tratamentos de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis, químicos, entre outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; SILVA; LIRA, 2006; VIEIRA, 2002).

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração	ΔP (0,5 a 2,0 atm)	Material em suspensão, bactérias	Águas e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, concentração de células
Ultrafiltração	ΔP (1 a 7 atm)	Colóides, macromoléculas	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Recuperação de pigmentos e óleo
Nanofiltração	ΔP (5 a 25 atm)	Moléculas de massa molar média	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Bioreatores de membranas
Diálise	ΔC	Moléculas de massa molar alta	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; recuperação de NaOH
Eletrodiálise	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; purificação de águas

Quadro 1 – Principais tipos de processos de separação por membranas comerciais com suas principais características. ΔP = Diferença de Pressão; ΔC = Diferença de concentração; ΔE = Diferença de Potencial Elétrico.

Fonte: Adaptado de Habert, Borges, Nobrega (2006).

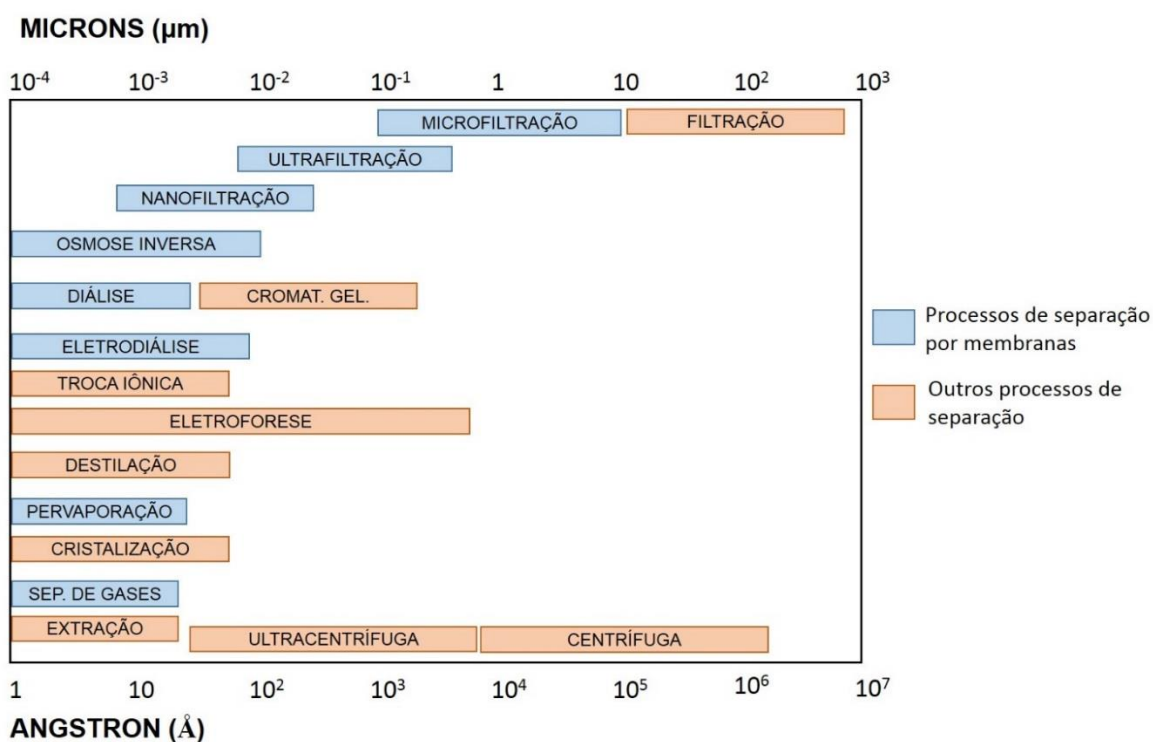


Figura 2 – Faixas de aplicação dos processos de separação com membranas em comparação com processos clássicos, em função das dimensões das espécies a serem separadas.

Fonte: Adaptado de Habert, Borges, Nobrega (2006).

4.1.1 Membranas inorgânicas porosas

As membranas inorgânicas podem ser fabricadas com diversas morfologias, tanto densas quanto porosas, utilizando-se de materiais como metais, óxidos metálicos, zeólitas, carbono e vidro. As membranas densas são, geralmente, produzidas com os metais paládio, prata, níquel e suas ligas, podendo, também, ser produzidas com cerâmicas como a zircônia estabilizada. O processo de transporte das espécies químicas através das membranas densas ocorre principalmente por difusão, são exemplos os casos das membranas de paládio que possuem permeabilidade ao hidrogênio, membranas de prata e de óxido de zircônio que possuem permeabilidade ao oxigênio. Devido ao processo de difusão ser mais lento e produzir uma vazão permeada baixa, além de seu elevado custo de fabricação, as membranas porosas são mais extensivamente comercializadas (MUDLER, 1996; RANGEL, 1997).

Algumas propriedades que tornam as membranas cerâmicas atrativas quando comparadas às poliméricas são: resistências térmica e química, estabilidade biológica, maior durabilidade, facilidade de limpeza, grande controle de distribuição de tamanho de poros e diversidade em formatos para confecção. Todavia, de acordo com a cerâmica utilizada, há diferentes graus de resistência, sendo esta propriedade dependente do pH do meio de aplicação, das fases cristalinas presentes, porosidade, tempo de contato e temperatura. Vários materiais cerâmicos têm sido utilizados na confecção de membranas, dentre eles destacam-se alumina, zircônia, titânia, cordierita e sílica (RANGEL, 1997; VIEIRA, 2002).

As membranas porosas fabricadas a partir de vidro possuem propriedades mecânicas inferiores às poliméricas e metálicas, e, em temperaturas de trabalho acima de 800 °C sofrem mudanças estruturais implicando em variações dos tamanhos de poros (RANGEL, 1997). Entretanto, as superfícies vítreas permitem funcionalização a partir de vários tipos de compostos de modo a acrescentar propriedades no processo de separação (MUDLER, 1996; RANGEL, 1997; SILVA; LIRA, 2006; VIEIRA, 2002). Dentre os modos de se obter uma superfície catalítica ativa estão deposição de um fino filme de substância catalítica sobre a membrana e/ou nos poros, deposição de nanopartículas de substância catalítica na estrutura porosa, e formação de constrições na estrutura porosa através da deposição química a vapor (CVD) (MUDLER, 1996; SILVA; LIRA, 2006), como demonstrado na Figura 3.

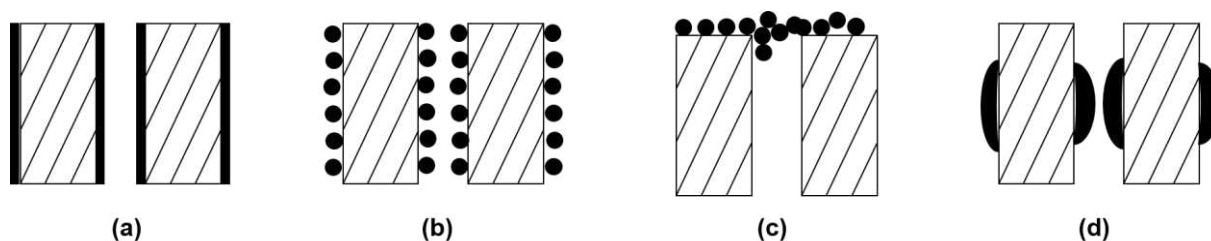


Figura 3 – Esquemas de superfícies catalíticas ativas nas membranas cerâmicas: (a) Deposição de fino filme laminar interno à estrutura porosa; (b) Deposição de nanopartículas internamente à estrutura porosa; (c) Deposição no topo dos poros da membrana; (d) Condições formadas por substâncias catalíticas a partir de CVD.

Fonte: Adaptado de Mudler (1996).

4.2 Nanopartículas magnéticas

4.2.1 Magnetismo da matéria

O magnetismo pode ser definido, de maneira simples, como um fenômeno físico onde um material interage com outro exercendo influência de atração ou repulsão, estando relacionado com o movimento de cargas elétricas no interior dos átomos (RIBEIRO, 2000).

Em um átomo, cada elétron possui um momento dipolar magnético orbital (\vec{L}) e um momento dipolar magnético de spin (\vec{S}), que ao se combinarem vetorialmente, proporcionam o momento dipolar magnético total ($\vec{L} + \vec{S}$). Assim, o momento dipolar magnético total de cada elétron se combina com os momentos dipolares magnéticos totais dos outros elétrons do átomo, denominado momento de dipolo magnético atômico ($\vec{\mu}_{at}$). O mesmo acontece para os elétrons dos outros átomos que constituem o material, fazendo com que haja interação entre todos esses momentos dipolares. Deste modo, os dipolos magnéticos são intimamente dependentes da estrutura eletrônica de cada material e da capacidade de acoplamento de seus elétrons (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HALLIDAY, 2009; SOUZA, 2011).

Para a representação do estado magnético de um material, utiliza-se a grandeza macroscópica conhecida por magnetização (\vec{M}). A magnetização ocorre quando, em resposta à aplicação de um campo magnético externo (\vec{H}), os momentos

de dipolo magnético são alinhados, adquirindo magnetização. É definida como a soma dos momentos de dipolo magnético atômicos ($\vec{\mu}_{at}$) de todos os átomos (N) dividido por unidade de volume ocupado (V), descrito na equação (1). Sua unidade no Sistema Internacional é A/m , equivalente a 10^3 emu .

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_1^N \vec{\mu}_{at} \quad (1)$$

Um campo magnético induzido é criado, então, sendo dependente da intensidade do campo magnético externo aplicado (\vec{H}) e da magnetização do material (\vec{M}). A indução magnética pode ser expressa como na equação (2), sendo μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2)$$

Ainda, pode-se definir a efetividade com que o campo magnético externo induz o dipolo magnético do material, que é conhecida por susceptibilidade magnética e é dada pela equação (3).

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (3)$$

Desse modo, os materiais podem ser classificados quanto aos diferentes tipos de respostas magnéticas que apresentam. Em geral, os principais tipos de magnetismo são diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Os materiais diamagnéticos possuem momento de dipolo magnético atômico nulo ($\vec{\mu}_{at} = 0$), ou seja, não possuem momento de dipolo magnético intrínseco. Quando submetidos a um campo magnético externo criam um campo magnético induzido de baixa intensidade contrário ao campo magnético externo aplicado, sendo extinto no momento em que o campo externo é interrompido. A susceptibilidade magnética para materiais diamagnéticos possui valores negativos e da ordem de grandeza de 10^{-5} .

Já os outros tipos de magnetismo são característicos de materiais que possuem momento de dipolo magnético atômico finito ($\vec{\mu}_{at} \neq 0$). Os materiais paramagnéticos possuem átomos com momentos de dipolo diferentes de zero, porém por encontrarem-se orientados aleatoriamente, resultam em um campo magnético intrínseco ao material nulo; todavia, quando aplicado um campo magnético externo, os momentos dipolares podem ser parcialmente alinhados criando um campo

magnético induzido no mesmo sentido do campo externo aplicado. Portanto a susceptibilidade magnética destes materiais é positiva e com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} . O estado paramagnético está sempre presente em materiais que apresentam momento de dipolo magnético atômico diferente de zero (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HALLIDAY, 2009; RIBEIRO, 2000; SOUZA, 2011).

O ferromagnetismo é observado quando um material apresenta momentos de dipolo magnéticos atômicos intrinsecamente alinhados entre si, em regiões microscópicas denominadas domínios magnéticos, mesmo sem existir um campo magnético externo aplicado. Portanto, esta característica é conhecida por uma alta magnetização espontânea, que ocorre abaixo de uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie (T_c). Quando o material ferromagnético está submetido a uma temperatura acima de T_c , os momentos de dipolo magnéticos ficam desorganizados devido à energia térmica, fazendo que o material passe a ter comportamento paramagnético (RIBEIRO, 2000; SINNECKER, 2000; SOUZA, 2011). O comportamento da magnetização de um material ferromagnético em função da temperatura está esquematizado na Figura 4.

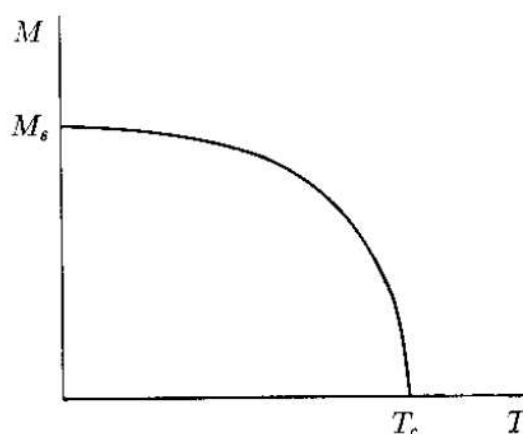


Figura 4 – Magnetização em função da temperatura, sendo \vec{M}_s a magnetização de saturação e T_c a Temperatura de Curie.

Fonte: Ribeiro (2000).

Quando um campo magnético externo é aplicado em materiais ferromagnéticos, estes exibem valores altos e positivos de susceptibilidade

magnética, além dos momentos de dipolos magnéticos se alinharem conforme a orientação do campo magnético externo.

Por outro lado, o antiferromagnetismo é originado devido à interação entre os momentos de dipolo magnéticos que se alinham em direções opostas, mas com mesmas intensidades, fazendo com que os momentos de dipolo magnéticos se cancelem mutuamente. Dessa forma, os materiais antiferromagnéticos possuem ordenamento de dipolo magnético de longo alcance, mas com magnetização nula. Este fenômeno também é dependente da temperatura, sendo que a temperatura crítica (Temperatura de Néel) define a transição de fase de antiferromagnetismo para o paramagnetismo, onde os dipolos magnéticos dessa fase encontram-se desordenados.

Já os materiais que apresentam ferrimagnetismo possuem domínios de magnetização espontânea com direções e intensidades distintas. Desse modo, os momentos de dipolo magnéticos estão alinhados paralelamente entre si, mas em direções opostas e com intensidades distintas, fazendo com que exista magnetização espontânea no material (CALLISTER, 2008; RIBEIRO, 2000; SINNECKER, 2000). A Figura 5 apresenta, esquematicamente, as orientações de momentos de dipolo magnéticos para os comportamentos ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

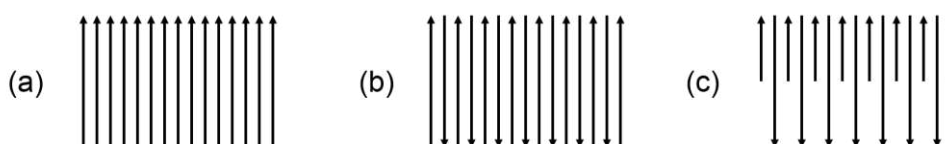


Figura 5 – Representação esquemática de orientações de momento de dipolo magnético em materiais: (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.

Fonte: Adaptado de Alves (2007).

A compreensão acerca dos domínios magnéticos é fundamental para avaliar as propriedades de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Os domínios compreendem regiões de pequeno volume com alinhamento mútuo dos momentos de dipolo magnéticos atingindo magnetização de saturação do material. Os domínios magnéticos possuem forma e tamanho determinados pelas condições de menor energia e são separados por fronteiras com orientações graduais de momentos de

dipolos magnéticos, de forma a minimizar a energia de interação entre as diferentes orientações, como pode ser esquematizado na Figura 6.

Sob ação de um campo magnético externo, as paredes de domínios podem se deslocar de modo a prevalecer as regiões que possuem uma intensidade de magnetização no sentido do campo aplicado e suprimindo as regiões que possuem magnetização em sentido oposto. Dependendo da intensidade do campo externo aplicado, alguns domínios deixarão de existir, e, quando atingir uma intensidade suficientemente grande, restará apenas um único domínio e todos os momentos de dipolo magnético estarão alinhados, devido à rotação, com a orientação do campo magnético externo, sendo atingida a saturação magnética (\vec{M}_s) (RIBEIRO, 2000).

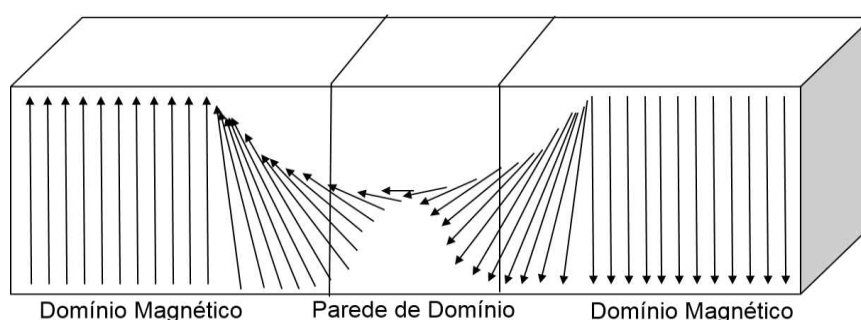


Figura 6 – Esquema da orientação dos momentos de dipolo magnéticos nos domínios magnéticos e suas orientações graduais nas paredes de domínios.

Fonte: Adaptado de Souza (2011).

O comportamento magnético desses materiais quando submetidos a um campo magnético variável, pode ser visualizado no diagrama de magnetização (\vec{M}) em função da intensidade variável do campo magnético externo aplicado (\vec{H}), mostrado na Figura 7. A partir da saturação magnética obtida pela magnetização inicial, formando um monodomínio, à medida que a intensidade do campo magnético é reduzida, o comportamento magnético do material não retorna seguindo o trajeto inicial, produzindo uma defasagem da indução magnética em função do campo aplicado, podendo ser descrito, também, como uma diminuição da indução magnética a uma taxa mais baixa. Com a redução do campo externo a zero, existe um valor residual de indução magnética chamado de remanência (\vec{M}_r), onde o material permanece magnetizado, mesmo na ausência de campo externo.

Para que a magnetização se anule, um campo de magnitude (\vec{H}_c) deve ser aplicado em direção oposta à do campo original. \vec{H}_c é chamado de coercibilidade ou força coercitiva. Mantendo-se o campo aplicado nesta orientação, atinge-se a saturação magnética em sentido oposto ao inicial \vec{M}_s' . O ciclo de histerese é completo quando, após nova inversão de orientação do campo magnético externo até o ponto de saturação inicial (CALLISTER, 2008; RIBEIRO, 2000; SINNECKER, 2000; SOUZA, 2011).

O ciclo de histerese demonstra o quanto um material se magnetiza sob influência de um campo magnético externo e o quanto permanece de magnetização após a retirada deste campo. Ainda, representa a energia dissipada e as perdas magnéticas existentes no processo do ciclo pela forma da área interna da curva de histerese (CALLISTER, 2008; SOUZA, 2011).

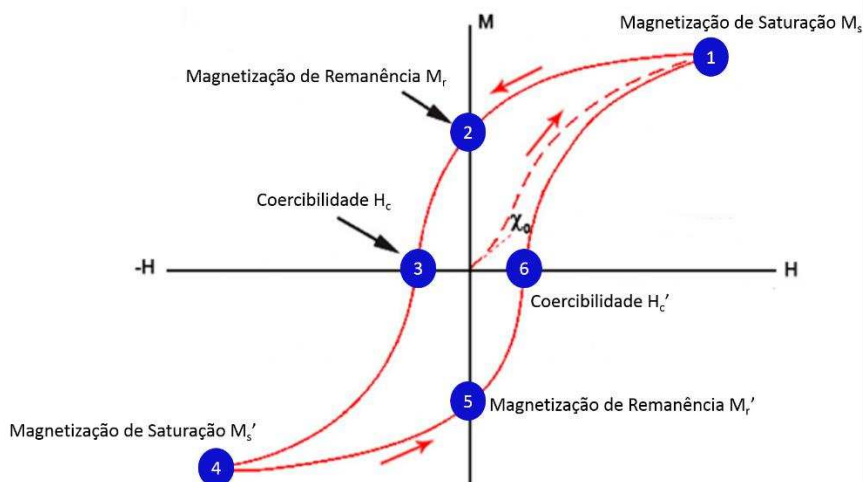


Figura 7 – Diagrama Magnetização (\vec{M}) em função da força do campo magnético externo aplicado (\vec{H}). Ciclo de histerese representado pela curva contínua e a curva tracejada indica a magnetização inicial.

Fonte: Adaptado de Wu et al. (2015a)

4.2.2 Óxido de ferro

Os compostos a base de ferro ocorrem naturalmente e em abundância na crosta terrestre e, ainda, podem ser facilmente sintetizados. São conhecidos 16 tipos

de compostos a base de ferro, podendo ser hidróxidos, oxi-hidróxidos e óxidos, como constam no Quadro 2. Na maioria dos compostos citados o ferro se encontra no seu estado trivalente, ocorrendo em estado bivalente apenas nos compostos FeO (óxido ferroso ou Wustita), Fe(OH)₂ (hidróxido ferroso) e FeO.Fe₂O₃ (Fe₃O₄ - magnetita) (BINI, 2011; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a).

Os óxidos de ferro são formados pela associação de íons de ferro e íons de oxigênio em coordenação octaédrica ou tetraédrica e possuem empacotamento, geralmente, hexagonal ou cúbico. Dentre os óxidos, destacam-se a hematita, magnetita e maghemita por suas atrativas propriedades e variadas aplicações, sendo que diferem entre si apenas no modo como as unidades estruturais estão arranjadas (BINI, 2011).

Oxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goetita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄
Akaganeita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ε -Fe ₂ O ₃
Ferroyhita δ' -FeOOH	Wustita FeO
Alta pressão FeOOH	
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

Quadro 2 – Oxi-hidróxidos, hidróxidos e óxidos de ferro.

Fonte: Adaptado de Bini (2011).

A hematita (α -Fe₂O₃) apresenta estrutura cristalina romboédrica corundum e cada célula unitária possui empacotamento hexagonal compacto quase ideal, onde estão presentes seis octaedros com dois terços dos sítios ocupados pelos íons Fe³⁺, como apresenta a Figura 8 (KÖNIG; PÖLLMANN; ANGÉLICA, 2002; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a). A hematita é fracamente ferromagnética em temperatura ambiente, sendo que as transições de fase para os estados antiferromagnético e paramagnético ocorrem em temperaturas iguais a -13 °C e 683 °C, respectivamente (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). É o óxido de ferro mais estável e semicondutor do tipo n com *band gap* no valor de 2,3 eV, sendo utilizado em catalisadores, fotocatalisadores, pigmentos, sensores a gás e como precursor na síntese de magnetita e maghemita (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). Quando em partículas menores que 40 nm, a hematita pode apresentar comportamento

superparamagnético (MAGALHÃES, 2008; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a).

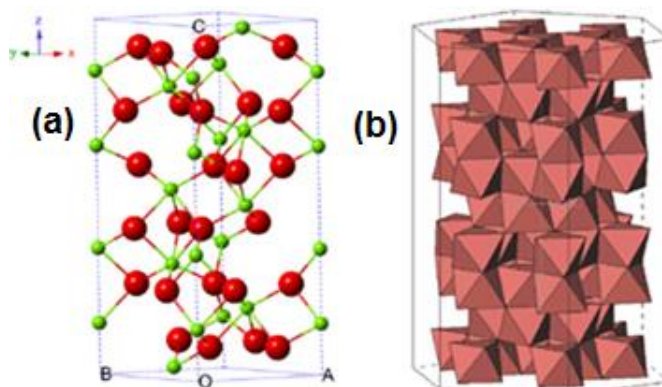


Figura 8 – Representação esquemática da estrutura cristalina da hematita. Evidencia-se em: (a) as ligações entre os cátions Fe³⁺, em verde, e os ânions O²⁻, em vermelho, formando estrutura romboédrica; (b) a coordenação octaédrica dos íons.

Fonte: Adaptado de König, Pöllmann, Angélica (2002); Wu et al. (2015a)

Assim como a hematita, a maghemita (γ -Fe₂O₃) é composta por íons ferro apenas no seu estado trivalente coordenados com íons oxigênio. Apresentam estrutura espinélio inverso e com célula unitária cúbica de face centrada com 32 íons O²⁻, 21 1/3 íons Fe³⁺ e 2 2/3 vacâncias. Os cátions preenchem oito sítios tetraédricos e dezesseis sítios octaédricos, sendo que as vacâncias ocorrem apenas em sítios octaédricos (WU et al., 2015a). Sua estrutura é representada na Figura 9. À temperatura ambiente a maghemita apresenta comportamento ferrimagnético, estando correlacionado com a presença das vacâncias em sítios octaédricos em sua estrutura que são responsáveis pelo cancelamento incompleto dos momentos de dipolo antiparalelos (MAGALHÃES, 2008; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; WU et al., 2015a). A temperatura de Curie da maghemita está dentro da faixa 547 – 713 °C (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). Além disso, a maghemita também apresenta comportamento de semicondutor do tipo n com *band gap* no valor de 2,0 eV (WU et al., 2015a). Uma aplicação de muita relevância é seu uso como fotocatalisador para a degradação de compostos orgânicos (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). Quando obtidas na forma de partículas menores que 10 nm

possuem comportamento superparamagnético (MAGALHÃES, 2008; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a).

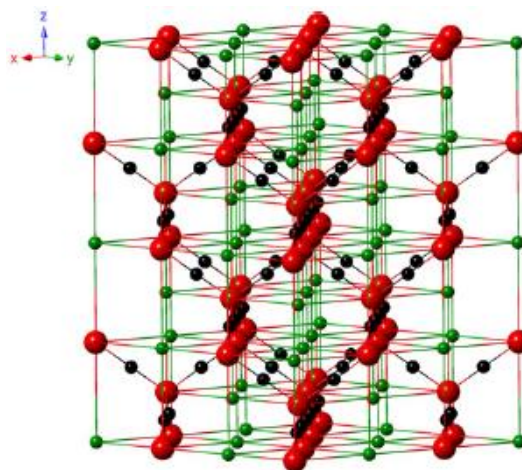
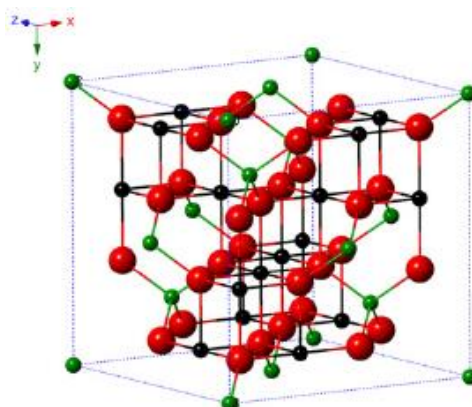


Figura 9 – Representação esquemática da estrutura da maghemita. Sendo que as esferas em vermelho representam íons O^{2-} , em verde íons Fe^{3+} , em preto os sítios octaédricos vazios.

Fonte: Adaptado de Wu et al. (2015a).

A magnetita ($FeO \cdot Fe_2O_3$ ou Fe_3O_4) possui a mesma estrutura cristalina que a maghemita, espinélio inverso com célula unitária cúbica de face centrada. Neste material, estão presentes íons ferro nos estados de oxidação bivalente (Fe^{2+}) e trivalente (Fe^{3+}). Os sítios tetraédricos são ocupados por oito íons Fe^{3+} e os sítios octaédricos são ocupados por oito íons Fe^{3+} e oito íons Fe^{2+} coordenados à trinta e dois íons O^{2-} (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a), como esquematizado na Figura 10. Esta disposição de íons ferro em sua estrutura promove um comportamento ferrimagnético apresentado pelo óxido, uma vez que os íons de estado trivalente ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos possuem momentos de dipolo antiparalelos e cancelam-se mutuamente, fazendo com que haja um momento resultante promovido apenas pelos íons de estado bivalentes ocupantes dos sítios octaédricos (BINI, 2011; MAGALHÃES, 2008; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; WU et al., 2015a). A temperatura de Curie para este material ocorre em $585\text{ }^\circ\text{C}$ (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). Quando as partículas são menores que 15 nm, apresentam comportamento superparamagnético (BINI, 2011; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; MAGALHÃES, 2008; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; WU et al., 2015a).



**Figura 10 – Representação esquemática da estrutura cristalina da magnetita. Em vermelho os íons O^{2-} , em verde os íons Fe^{3+} ; em preto os íons Fe^{2+} .
Fonte: Adaptado de Wu et al. (2015a).**

A magnetita pode apresentar comportamento de um semicondutor de ambos os tipos p e n, devido à possibilidade de substituição parcial ou completa dos íons bivalentes por outros íons bivalentes, como Co, Mn, Zn, entre outros. Entretanto, possui pequeno *band gap*, quando comparado à hematita e a maghemita, no valor de 0,1 eV (WU et al., 2015a). Ainda, devido à presença de íons ferro bivalentes, que têm importante papel para doação de elétrons, apresenta importantes características para utilização em processos catalíticos, a exemplo, o processo Fenton (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

4.2.3 Comportamento magnético de nanopartículas de óxido de ferro

As nanopartículas compreendem partículas de tamanhos na ordem de 10^{-9} m que possuem propriedades físicas e químicas diferentes daquelas observadas em materiais volumosos. Suas propriedades são totalmente dependentes do tamanho, morfologia e estrutura cristalina do material. Pode-se citar como as principais características que viabilizam suas aplicações tecnológicas a formação de monodomínios magnéticos, a elevada área superficial das partículas em relação ao

seu volume e a diversidade de possibilidades de recobrimento com ligantes para sua funcionalização (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HUBER, 2005).

Devido ao tamanho reduzido destas partículas, os átomos de superfície se encontram em estados mais energéticos do que aqueles de seu interior e em proporções muito maiores do que os materiais em sua forma *bulk*, o que acarreta em um acréscimo de reatividade às partículas e modificações em suas propriedades magnéticas, elétricas e ópticas. Ainda, as suas propriedades magnéticas são fortemente influenciadas pelo menor número de spins magnéticos (dipolos atômicos) presente nas nanopartículas quando comparado aos materiais na forma *bulk* (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012).

Nos materiais que possuem magnetização espontânea de seus momentos de dipolos magnéticos estão presentes energias concorrentes que são responsáveis pelas características magnéticas do material. As interações entre os dipolos magnéticos e o alinhamento dos mesmos ocorrem devido à energia de troca dos momentos magnéticos e a anisotropia efetiva do material, a qual determina a direção de mais fácil magnetização dos momentos de dipolo magnéticos. Ainda, existe uma energia desmagnetizante, ou magnetostática, a qual tende a inverter a magnetização espontânea devido a criação de um campo magnético externo produzido por cargas magnéticas de superfície (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; TAUXE et al., 2016). A Figura 11 traz a representação esquemática desta situação.

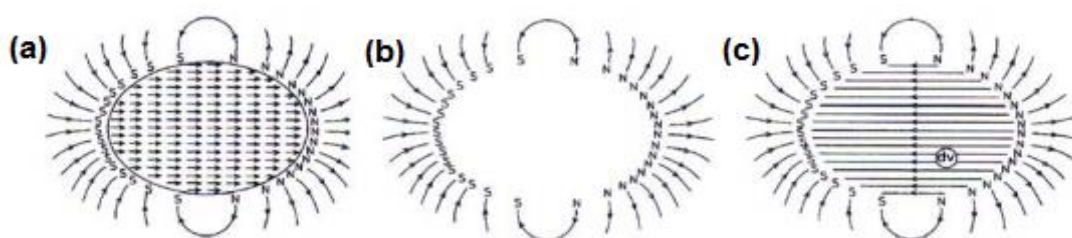


Figura 11 – Esquema evidenciando a origem do campo desmagnetizante. Em (a) magnetizações internas em uma partícula ferromagnética. Em (b) geração de um campo externo produzido pelas cargas magnéticas de superfície. Em (c) campo desmagnetizante produzido pelas cargas magnéticas.

Fonte: Adaptado de Tauxe et al. (2016).

Quanto maior o volume do material, maior é a energia desmagnetizante presente. Assim, para compensar esta alta energia, são formados os domínios magnéticos que diminuem a magnetização contínua e, conseqüentemente, a energia magnetostática. Contudo, a formação dos domínios magnéticos está associada à

energia de formação das paredes dos domínios. Desse modo, a concorrência dessas energias é uma regra fundamental para a formação de domínios magnéticos no material e seus tamanhos são definidos a partir do balanço das energias de troca e anisotrópica (magnetocristalina) (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HUBER, 2005; TAUXE et al., 2016).

Em nanopartículas magnéticas, a partir de um tamanho crítico de diâmetro da partícula ($d_{\text{domínio}}$), a formação de multidomínios é inviabilizada devido à elevada energia necessária para formação dos mesmos, sendo mais viável, energeticamente, a permanência da partícula como um único domínio, também designado como monodomínio. (ALVES, 2007; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GUPTA; GUPTA, 2005; HUBER, 2005) A Figura 12 traz a representação de estruturas multidomínios e monodomínio com os respectivos alinhamentos de momentos de dipolo magnéticos em suas estruturas.

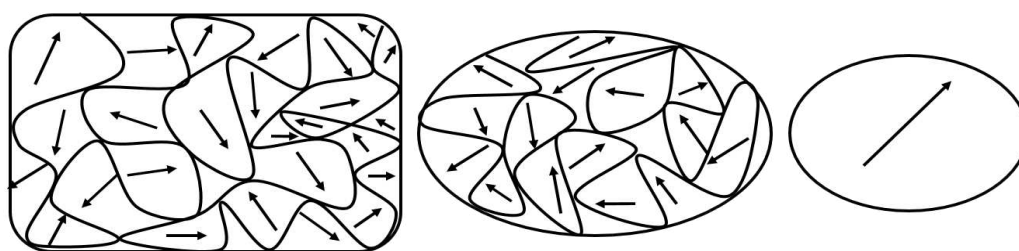


Figura 12 – Representação esquemática da configuração dos multidomínios magnéticos em materiais em forma *bulk*, apresentando estado de menor energia o desmagnetizado, onde o momento magnético total é zero. Se o tamanho é reduzido, a energia de superfície, tal como a energia da parede de domínio, se torna progressivamente mais alta. Quando alcançadas dimensões críticas (d_c), torna-se mais favorável a formação de único domínio magnético com propriedades superparamagnéticas.

Fonte: Adaptado de Francisquini, Schoenmaker, Souza (2012).

O alinhamento dos momentos magnéticos dos monodomínios também pode ser revertido através de flutuações térmicas que, ao se tornarem suficientes para superar a energia de magnetização do material, rotacionam os momentos magnéticos de spin no monodomínio de uma direção de fácil magnetização à outra. Assim, a energia de magnetização deve superar uma energia de barreira à magnetização que é proporcional à anisotropia do material e ao seu volume (KV). Portanto, a redução dos tamanhos das partículas acarreta em uma energia de magnetização menor, sendo mais facilmente superada pela energia térmica do sistema. A energia térmica das partículas tem como consequência a relaxação magnética, que é dependente da

magnetização inicial do material e do tempo característico de relaxação (τ), este é descrito como na equação (4):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_b T}\right) \quad (4)$$

Onde: τ_0 representa um tempo de relaxação característico do sistema de nanopartículas, podendo ser medido experimentalmente e varia entre 10^{-9} e 10^{-10} s, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, K representa a energia anisotrópica da nanopartícula e V o volume da nanopartículas (ALVES, 2007; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HUBER, 2005).

Quando o tempo de medida experimental de relaxação das nanopartículas é muito maior do que o tempo característico de relaxação ($\tau_m \gg \tau$), a relaxação é mais rápida do que a orientação de magnetização, atingindo o equilíbrio térmico e designa-se como estado superparamagnético e as partículas têm comportamento equivalente ao paramagnetismo, alinhando seus momentos de dipolo magnéticos apenas com a aplicação de um campo magnético externo. Já quando ocorre o inverso, ou seja, $\tau_m \ll \tau$, a relaxação do sistema ocorre muito devagar e caracteriza o estado bloqueado das nanopartículas, onde estas encontram-se presas em uma certa anisotropia característica do material, ou seja, com uma direção preferencial de magnetização. Estes dois regimes são separados a partir de uma temperatura de bloqueio (T_b) que é diretamente proporcional às dimensões das partículas, ou seja, quanto maior o volume da partícula, maior será a sua temperatura de bloqueio (ALVES, 2007; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HUBER, 2005; PANKHURST et al., 2003). Na Figura 13, tem-se a representação a direção de magnetização nas nanopartículas nos estados superparamagnético (SPM) e bloqueado.

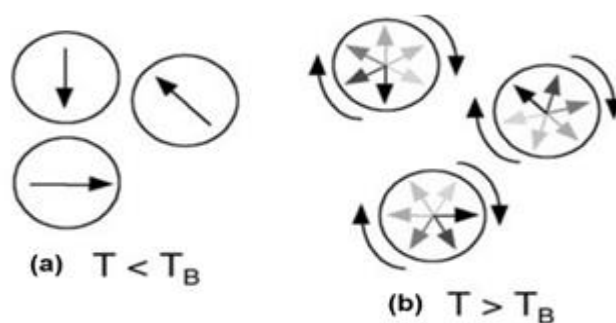


Figura 13 – Representação esquemática de nanopartículas magnéticas, sendo que as setas indicam a direção de magnetização dos momentos

magnéticos. Em (a) estão no estado bloqueado.
Em (b) estado superparamagnético.
Fonte: Adaptado de Pankhurst et al. (2003).

Já a Figura 14, representa a comparação de medidas de magnetização em função da temperatura para dois conjuntos de nanopartículas de magnetita com dimensões distintas, evidenciando a dependência das temperaturas de bloqueio com as dimensões das partículas e o comportamento da magnetização em temperaturas superiores à T_b .

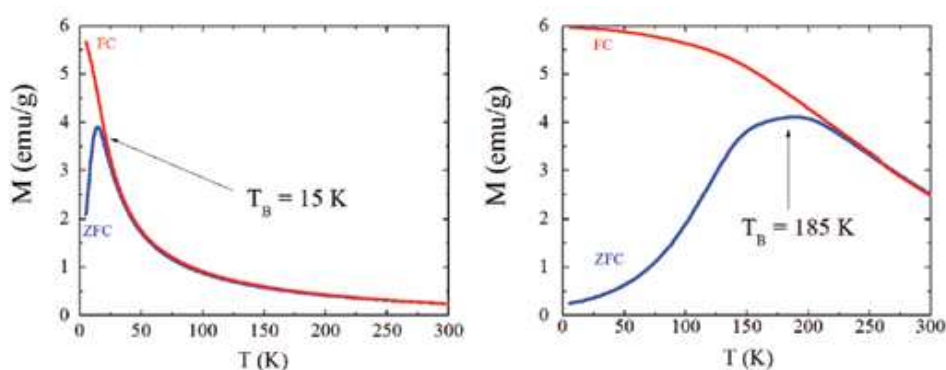


Figura 14 – Medidas de magnetização do tipo ZFC/FC em função da temperatura para dois conjuntos de nanopartículas de Fe_3O_4 em matriz orgânica: em (a) partículas com 6 nm de diâmetro e estreita largura de distribuição com temperatura de bloqueio em 15 K, onde a magnetização decai drasticamente em temperaturas superiores, indicando o estado superparamagnético; em (b) partículas com tamanho da ordem de 40 nm e alto valor de largura de distribuição com temperatura de bloqueio em 185 K, evidenciando a dependência da temperatura de bloqueio com as dimensões das partículas.

Fonte: Francisquini, Schoenmaker, Souza (2012).

O comportamento magnético de nanopartículas em estado superparamagnético pode ser analisado na Figura 15 (a), a qual contém a representação do diagrama magnetização em função da força do campo magnético externo. Verifica-se que, diferentemente dos materiais *bulk* ferromagnéticos, estes materiais não apresentam coercividade (\vec{H}_c) e remanência (\vec{M}_r), devido ao alinhamento dos momentos de dipolos magnéticos ser inexistente após a remoção do campo magnético externo, não havendo a formação de histerese. Já para nanopartículas em estado bloqueado, ao atingirem sua temperatura de bloqueio, não possuem relaxação magnética, apresentando alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos em orientação preferencial dependente da anisotropia efetiva da

nanopartícula mesmo na ausência de campo magnético externo, por consequência, apresentam curva de histerese como os materiais *bulk* ferromagnéticos e seu comportamento pode ser evidenciado na Figura 15 (b).

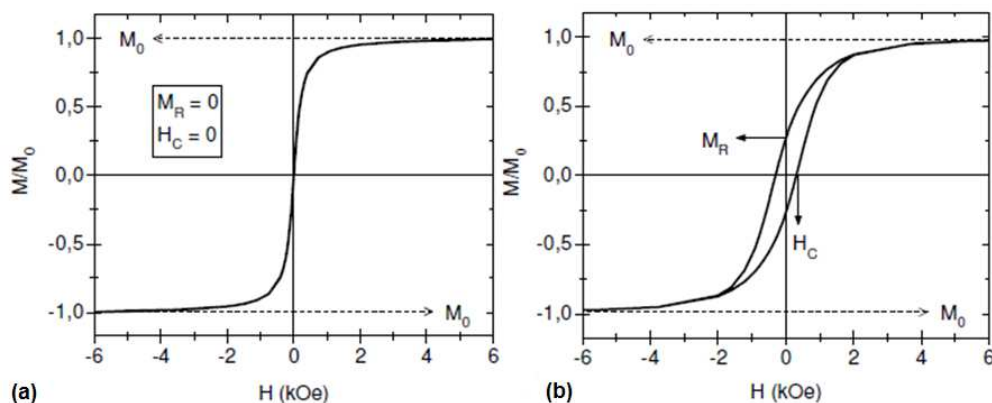


Figura 15 – Exemplos de curvas de magnetização em função de um campo magnético externo aplicado. Em (a) nanopartículas em estado superparamagnético, onde evidencia-se a não existência de histerese. Em (b) comportamento de materiais *bulk* ferromagnéticos e quando nanopartículas encontram-se em estado bloqueado.

Fonte: Adaptado de Alves (2007).

A Figura 16 apresenta um diagrama com o comportamento das medidas de coercividade em função dos tamanhos dos diâmetros das nanopartículas. É evidenciado, também, as regiões de comportamentos característicos de nanopartículas em estados superparamagnético e ferromagnético e, ainda, regiões que representam a presença de multi e monodomínios magnéticos nas nanopartículas (BINI, 2011; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GUPTA; GUPTA, 2005; HUBER, 2005; PANKHURST et al., 2003).

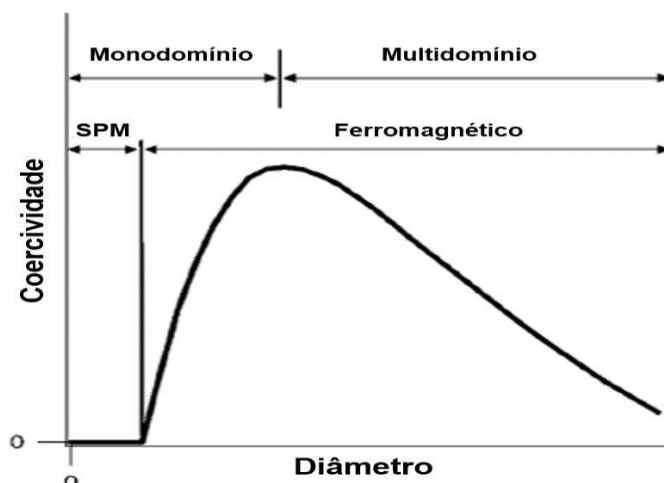


Figura 16 – Diagrama do comportamento qualitativo da coercividade em função do diâmetro das partículas. Onde SPM = superparamagnético.
Fonte: Adaptado de Huber (2005).

Desse modo, pode-se inferir que há um diâmetro crítico para as nanopartículas magnéticas a partir do qual a formação de multidomínios é inviabilizada, fazendo com que se tenha partículas com apenas um domínio magnético. Estes monodomínios podem ter comportamento ferromagnético, quando há o alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos em uma direção ou, quando abaixo do valor de diâmetro crítico ($d_{\text{csuperparamagnético}}$), passa a apresentar comportamento superparamagnético e, portanto, apresentam campo coercivo nulo (ALVES, 2007; BINI, 2011; FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GUPTA; GUPTA, 2005; HUBER, 2005; PANKHURST et al., 2003; WU et al., 2015a).

4.2.4 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

Nos últimos anos, vários estudos envolvendo a síntese de nanopartículas de óxido de ferro têm sido desenvolvidos, avaliando tanto a eficiência dos procedimentos como o formato e a distribuição de tamanho de partículas, estabilidade, biocompatibilidade e monodispersibilidade. Os métodos mais comuns para a síntese destas nanopartículas magnéticas incluem coprecipitação, decomposição térmica, hidrotérmica, microemulsão, sonoquímica e eletroquímica, técnicas de pirólise a laser, a partir de microorganismos, dentre outros (BINI, 2011; FRANCISQUINI;

SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GUPTA; GUPTA, 2005; HUBER, 2005; ROSSI; GARCIA; VONO, 2012; WU et al., 2015a; WU; HE; JIANG, 2008). O Quadro 3 apresenta os principais métodos de produção destas nanopartículas e suas principais características.

O método mais utilizado para obtenção de nanopartículas de óxido de ferro, magnetita e maghemita, é a coprecipitação, por ser um método de fácil reprodução, flexível e com elevada produção, no qual se faz a mistura de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , com uma proporção molar predeterminada, em uma solução altamente básica, podendo ocorrer em temperaturas elevadas ou à ambiente, sendo designado como processo Massart (ROTH et al., 2015).

Método	Dificuldade	T (°C)	Tempo	Distrib. de tamanho	Controle de forma	Produção
Coprecipitação	Simples	20-150	Min.	Relativamente estreita	Não é bom	Alta
Decomposição térmica	Complicada	100-350	Horas/dias	Muito estreita	Muito boa	Alta
Hidro ou Solvothermal	Simples (altas pressões)	150-220	Horas/dias	Muito estreita	Muito boa	Alta
Sol-gel	Complicada	25-200	Horas	Estreita	Boa	Média
Microemulsão	Complicada	20-80	Horas	Estreita	Boa	Baixa
Sonoquímica	Simples	20-50	Minutos	Estreita	Ruim	Média
Biossíntese	Complicada	Ambiente	Horas/dias	Ampla	Ruim	Baixa
Eletroquímica	Complicada	Ambiente	Horas/dias	Média	Média	Média

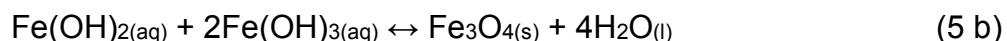
Quadro 3 – Principais métodos de produção de nanopartículas de óxido de ferro e suas características.

Fonte: Adaptado de Wu et al. (2015a).

O tamanho e forma das nanopartículas de óxido de ferro podem ser controlados através da temperatura, pH da solução, força iônica do meio, a razão molar de íons (Fe^{2+} e Fe^{3+}), taxa de agitação, velocidade da adição de solução básica, além de serem dependentes do tipo de sal utilizado (sulfatos, nitratos, cloretos, percloratos, entre outros) (GUPTA; GUPTA, 2005; WU et al., 2015a, 2015b; WU; HE; JIANG, 2008; ZHU; WU, 1999).

O mecanismo de reação simplificado pode ser descrito como nas equações (5 a) e (5 b):





Segundo Wu, et al (2015), a nucleação de Fe_3O_4 é facilitada quando o pH da solução está abaixo de 11, enquanto que o crescimento dos núcleos é facilitado quando o pH está acima de 11. Ainda, Gupta e Gupta, (2005) descrevem que as melhores condições para a formação completa das nanopartículas estão na faixa de pH entre 9 e 14, a 60°C , mantendo uma relação molar de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em 1:2, respectivamente, em um ambiente livre de oxigênio. Isso se deve à tendência das nanopartículas de óxido de ferro, a temperatura ambiente, em oxidarem e a formarem aglomerados para reduzir sua energia livre de superfície uma vez que possuem superfície hidrofóbica e elevada área superficial. Desse modo, torna-se importante a utilização de surfactantes ou polímeros, quando não se tem um ambiente anaeróbico, para garantir a dispersão das nanopartículas e para evitar a oxidação das mesmas.

Sayar, Güen e Piskin (2006) estudaram os tamanhos das nanopartículas de magnetita através dos parâmetros de síntese no método de coprecipitação, variando a fração molar de íons $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, a taxa de agitação, temperatura de reação e a concentração de reagente ácido, chegando às seguintes conclusões: (i) conforme aumenta-se a fração molar de íons $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, promove-se a formação do composto hidróxido FeOOH pela oxidação dos íons Fe^{2+} ; (ii) Quando a oxidação dos íons Fe^{2+} não é promovida, a partir da desoxigenação do meio por atmosfera de N_2 , são formadas nanopartículas com tamanhos maiores e aglomerados conforme aumenta-se a fração molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, além de alargar a distribuição de tamanhos de partículas; (iii) conforme aumenta-se a taxa de agitação do meio da síntese, promove-se a nucleação de mais partículas e com tamanhos menores, fazendo com que se tenha distribuição de tamanhos de partículas mais estreitas; (iv) com a variação da temperatura no processo de síntese, percebe-se um ligeiro aumento nos tamanhos das nanopartículas conforme aumenta-se a temperatura, havendo rápida formação das partículas, porém as principais diferenças estão na mudança de morfologia promovida pelo aumento de temperatura, sendo que é recomendado não ultrapassar 80°C para não afetar negativamente as propriedades das nanopartículas; (v) o aumento na concentração de base na reação promove uma diminuição do tamanho de partícula não muito significativa, todavia, as propriedades magnéticas das mesmas podem ser alteradas (aumento na magnetização de saturação) conforme o tipo de

base utilizada (NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH); (vi) conforme o valor do pH é aumentado, o tamanho das nanopartículas é drasticamente diminuído, confirmando as premissas de que o ponto ótimo de pH para síntese das nanopartículas está entre 10-14.

4.3 Funcionalização de superfícies

O termo funcionalização designa o fornecimento de novas propriedades aos materiais a partir da inserção ou indução de grupos funcionais em sua superfície proporcionando capacidade de interação com espécies específicas como moléculas, íons e partículas (DUŠAK, 2015). A funcionalização visa, principalmente, a mudança de propriedades superficiais tais quais molhabilidade, adesão, biocompatibilidade, resistência à abrasão, passivação, dentre outras (ASSIS; PATERNO, 2011).

Materiais inorgânicos possuem ligações estáveis, fazendo com que para a funcionalização de suas superfícies sejam necessários procedimentos agressivos, como a utilização de reações com enxofre para a funcionalização de superfícies metálicas e, para superfícies cerâmicas, processos de oxidação anódica e deposição de vapor (ASSIS; PATERNO, 2011).

Para materiais vítreos, são convencionais processos envolvendo reações em meios ácidos aquecidos e com peróxidos de hidrogênio, podendo utilizar ou não ultrassom, sendo denominada como “técnica-piranha”. Neste método, são promovidas propriedades como hidrofiliabilidade e biocompatibilidade a partir de aumento da densidade de grupos silanois e siloxanos na superfície vítrea (ASSIS; PATERNO, 2011; VIEIRA, 2002). Ainda, pode-se citar exemplos de tratamentos como: utilização de técnicas como o plasma a frio para promover a interação da superfície vítrea com reagentes orgânicos (ASSIS; PATERNO, 2011); reação dos sítios hidroxilas da superfície do vidro com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano e, também, 3-aminopropiltrimetoxisilano formando uma monocamada superficial capaz de interagir com nanopartículas de prata (PALLAVICINI et al., 2009, 2010).

Além de materiais em sua forma *bulk*, a funcionalização é uma importante etapa na utilização de diversos nanomateriais como nanotubos de carbono, grafeno, fulerenos, nanopartículas de metais e de óxidos. Para as nanopartículas de óxido de

ferro, a modificação da superfície além de promover propriedades de interação com espécies químicas específicas, garante a dispersividade das mesmas em solução, previne a oxidação da magnetita em maghemita e permite uma resposta controlada de pH e toxicidade global (BAGHERI, JULKAPLI, 2016; GUPTA; GUPTA, 2005; HOLA et al., 2015; WU; HE; JIANG, 2008).

A funcionalização das superfícies de nanopartículas pode ser descrita como engenharia de superfície, existindo diversas maneiras e compostos a serem utilizados para a arquitetura das mesmas (BAGHERI; JULKAPLI, 2016; HOLA et al., 2015). A Figura 17 esquematiza alguns dos métodos de funcionalização das nanopartículas magnéticas, por exemplo, “enxertos” de compostos orgânicos moleculares e poliméricos, *clusters* magnéticos, micelas, *core-shell* (núcleos de nanopartículas magnéticas com recobrimento como uma casca) de compostos orgânicos ou inorgânicos, hidrogéis, dentre outros.

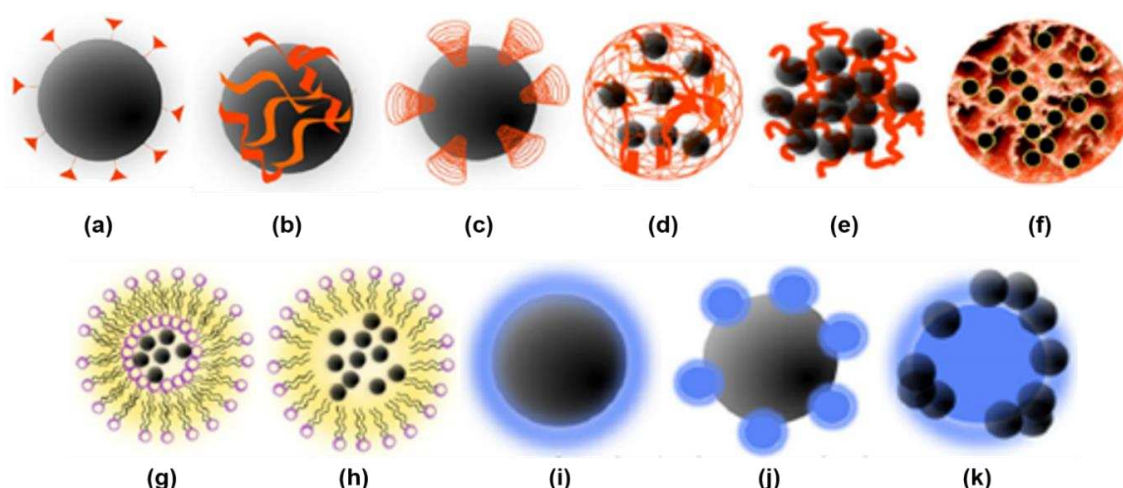


Figura 17 – Exemplos de funcionalização de nanopartículas magnéticas: (a) enxertos de compostos orgânicos de baixa massa molecular, (b) polímeros enxertados nas nanopartículas, (c) polímeros bifuncionais (PEG, por exemplo), (d) Hidro/Nanogéis estimulados, (e) clusters magnéticos, (f) grânulos de polímeros porosos com inserção de nanopartículas, (g) magnetolipossomos, (h) micelas, (i) “shell” (cascas), (j) nano-híbridos inorgânicos núcleo magnético, (k) nano-híbridos inorgânicos com recobrimento magnético.

Fonte: Adaptado de HOLA, et al. (2015).

O modo como as substâncias, grupos funcionais ou nanomateriais são imobilizados na superfície das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro é de extrema importância para a sua função e aplicação (BAGHERI; JULKAPLI, 2016; GUPTA; GUPTA, 2005; HOLA et al., 2015; WU; HE; JIANG, 2008). O Quadro 4

apresenta os principais compostos utilizados para a funcionalização de nanopartículas de óxido de ferro e suas aplicações.

Tipo	Composto	Vantagens e uso
Grupos funcionais	Amino ($C_2NH_4O_2R$)	Empregados em conjugação com moléculas biológicas, imobilização de enzimas, em liberação controlada de fármacos. Há ligação covalente com a superfície da nanopartícula, conferindo uma forte ligação.
	Silano (SiH_4) (mercaptopropiltriethoxisilano)	Biocompatibilidade, elevada estabilidade em luz fluorescente, promove facilidade de ligação com outros metais, polímeros e biomoléculas.
	Carboxil ($COOH$)	Promove estabilidade das nanopartículas. Possui melhor dispersividade em solventes orgânicos e ácidos oleicos. Utilizado para isolamento de fragmentos de DNA e provável uso na identificação de bactérias patogênicas na indústria alimentícia.

Quadro 4 – Exemplos de materiais e compostos utilizados no recobrimento e funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. (Continua)

Tipo	Composto	Vantagens de uso
Grupos Funcionais	Citrato	Ligação covalente com a nanopartícula através do grupo funcional carboxilato. Promove estabilidade, dispersividade e biocompatibilidade
Polimérico – Natural	Dextran	Promove ótimas interações polares com a superfície de óxido de ferro, estabilidade e biocompatibilidade.
	Gelatina	Agente formador de gel, emulsificador hidrofílico, biocompatível.
	Quitosana	Recobrimento das nanopartículas com moléculas de quitosana. Não tóxico, alcalino, hidrofílico, biocompatível. Utilizado em imobilização de enzimas e liberação controlada de fármacos.
Polimérico – Sintético	Poli(etileno glicol) (PEG)	Ocorre a imobilização não covalente na superfície da nanopartícula pelo polímero. Promove hidrofiliabilidade, solubilidade em água, estabilização da solução, biocompatibilidade.
	Poli(metil-metacrilato) (PMMA)	Funciona como um estabilizante durante a síntese e faz o recobrimento das nanopartículas. Excelente absorvente para enriquecimento de peptídeos e proteínas, usado em liberação controlada de fármacos e separação de células.
	Poli(vinil-álcool) (PVA)	Previne aglomeração das nanopartículas.
	Poli(ácido acrílico) (PAA)	Promove estabilidade, biocompatibilidade e conjugação com moléculas biológicas.
Orgânico	Óxido de Grafeno (GO)	Promove atividade catalítica devido ao grande sinergismo entre a nanopartícula e o componente de recobrimento, podendo, ainda, ser funcionalizado com grupos funcionais orgânicos. Aplicação em catálise na redução de nitrobenzeno e oxidação de cisteína e metil laranja; liberação controlada de fármacos; hipertermia, para contraste em imagem de ressonância magnética; remoção de contaminantes de águas residuais, dentre outros.
Inorgânicos	Zircônia (ZrO_2)	Promove boa dispersividade e não há problemas de biodegradação. Suas aplicações incluem imobilização enzimática e adsorventes para remoção de íons cromo em diversos ambientes biológicos e em água.

	Sílica (SiO ₂)	O recobrimento das nanopartículas com sílica permite a fácil funcionalização da superfície da sílica para aplicações diversas em catálise e separação magnética, além de fornecer estabilidade às nanopartículas e biocompatibilidade.
Metálicos	Platina (Pt)	Nanopartículas em forma de halteres com propriedades ópticas, catalíticas e magnéticas. Suas aplicações incluem catálise na redução de H ₂ O ₂ , imunossensores para detecção de anticorpos, eletrodos vítreos, transistores e liberação controlada de fármacos.
	Ouro (Au)	Promove a estabilização das nanopartículas. Aplicação em detecção de biomoléculas em biossensores, nanocatálise, diversas aplicações biomédicas, além de resposta óptica de ressonância plasmônica.
	Prata (Ag)	Aplicação em separação magnética de bactérias e micróbios. Grande sinergismo entre os materiais da nanopartícula e do recobrimento, promovendo estabilidade, dispersividade,

Quadro 4 – Exemplos de materiais e compostos utilizados no recobrimento e funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. (Conclusão)

Fonte: Adaptado de Bagheri, Julkapli (2016); Gupta, Gupta (2005); HOLA, et al. (2015); Wu, He, Jiang (2008).

4.4 Separação magnética

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro possuem diversas aplicações como no armazenamento de dados por gravação magnética, em ferrofluidos, liberação controlada de fármacos em pacientes, tratamentos de tumores por hipertermia, como contrastes em imagens para ressonância magnética nuclear, aplicações catalíticas, além de processos de separação magnética em tratamentos de água residuais, remoção de metais pesados e biosseparação, que é o processo onde há a separação magnética de materiais biológicos (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; HOLA et al., 2015; HUBER, 2005).

A separação magnética ocorre quando, em um fluido, as nanopartículas magnéticas são “arrastadas” devido a presença de um campo magnético aplicado e, a partir da interação das nanopartículas com as espécies químicas presentes, ocorre a separação de elementos específicos (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012). Ainda, as nanopartículas superparamagnéticas não possuem memória magnética, permitindo que suas propriedades magnéticas, físicas e químicas não sejam modificadas no processo de separação, sendo possível a reutilização em diversos ciclos (ROSSI; GARCIA; VONO, 2012).

Para a separação magnética de materiais biológicos, são utilizadas nanopartículas magnéticas modificadas quimicamente pela funcionalização de suas superfícies, fazendo com que se tenha interação com compostos biológicos específicos (ácidos nucleicos, proteínas, células, anticorpos, vírus e bactérias) para sua separação, isolamento e, também, imobilização enzimática (HOLA et al., 2015; PANKHURST et al., 2003; ROSSI; GARCIA; VONO, 2012; WU et al., 2015a).

HOLA et al. (2015) e ROSSI; GARCIA; VONO (2012) elencam as principais vantagens da separação magnética: (i) evita a utilização de solventes e reagentes dispendiosos e, conseqüentemente, evita a perda de massa intrínseca a técnicas que fazem uso destes produtos citados; (ii) a espécie química a ser separada pode ser isolada diretamente em seus ambientes, como sangue, alimentos, solos e outros fluidos complexos, evitando etapas laboriosas para pré-tratamento das mesmas; (iii) baixa toxicidade; elevada versatilidade, rapidez e fácil metodologia. Ainda, como principal característica, consegue-se obter uma elevada seletividade a partir da funcionalização das superfícies das nanopartículas.

Na separação magnética e biosseparação, a funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas é dependente do tipo de espécie química a ser separada. Desse modo, alguns exemplos que podem ser citados são: utilização de grupos funcionais de ácidos carboxílicos para separação do DNA genômica; polímeros hidrofílicos como celulose, agarose ou poli(vinil-álcool) para separação de proteínas (HOLA et al., 2015); utilização de quitosana para a remoção de urânio de águas residuais (YAMAURA, 2009); utilização de recobrimento de sílica ativa para separação de íons de cromo, cobre e chumbo (SULEIMAN et al., 2009). Ainda, interações eletrostáticas e a elevada área superficial são utilizadas para a adsorção não-específica de íons de metais pesados e corantes, mesmo sem um recobrimento utilizado para funcionalizar a superfície (HOLA et al., 2015; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

O desempenho da separação magnética está intimamente relacionado com as características da nanopartícula, como sua capacidade seletiva, formato, tamanho e distribuição de tamanhos, e também com o campo magnético gerado por ímãs ou eletroímãs responsável pelo alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos das nanopartículas (ROSSI; GARCIA; VONO, 2012).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Processamento das membranas inorgânicas porosas

O processamento das membranas inorgânicas vítreas porosas foi realizado seguindo as diretrizes descritas por VIEIRA (2002), utilizando o princípio de preenchimento (*filler principle*) sendo dividido em seis etapas distintas, como exemplificado na rota de processamento da Figura 18.

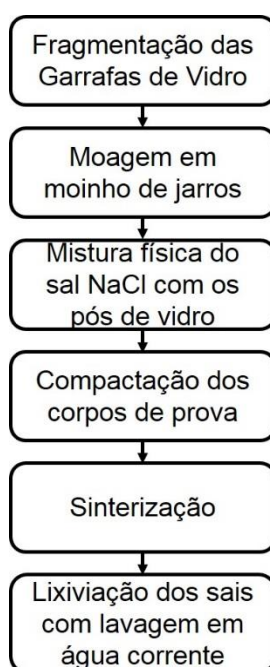


Figura 18 – Rota de processamento das membranas vítreas inertes.

Fonte: Adaptado de VIEIRA (2002).

5.1.1 Processamento das membranas inorgânicas porosas

Para a fabricação das membranas foram utilizados pós de vidro reciclado obtidos a partir de garrafas transparentes previamente limpas com água e álcool etílico.

Inicialmente, as garrafas foram fragmentadas, utilizando um martelo, até serem obtidos cacos de vidro com tamanhos razoavelmente pequenos que pudessem ser cominuídos em moinho de jarros de porcelana da marca SOLAB e modelo SL 34 pertencente ao Laboratório de Cerâmicas do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) – UTFPR/Londrina.

Inicialmente, os cacos de vidro foram colocados no moinho de jarros, utilizando como meio de moagem quarenta e quatro esferas de porcelana, com massa média de 15,6585 g, com programação de 4h de moagem a uma velocidade de 130 rpm. Ao término da programação, fez-se a classificação dos pós em peneiras Bertel modelo Tamis com aro rígido em latão e 8"x2" de diâmetro com as seguintes malhas: 35 Mesh (abertura 425 mm/ μ m), 80 Mesh (abertura 180 mm/ μ m), 270 Mesh (abertura 53 mm/ μ m).

Assim, verificou-se a necessidade de realizar a cominuição dos cacos de vidro por mais tempo, uma vez que a massa de pós com granulometria inferior ao Mesh 35 não era suficiente para confecção dos corpos de prova. Dessa forma, foi realizada nova programação com 24h de moagem a velocidade de 130 rpm, e, ao término, nova classificação dos pós de vidro.

Ao visualizar a granulometria dos pós provenientes da moagem, foi decidido realizar testes para o processamento das membranas inorgânicas porosas, para serem analisados parâmetros da moagem, definição da granulometria dos pós para confecção dos corpos de prova e parâmetros de sinterização.

Portanto, foram confeccionados corpos de prova com os pós retidos na peneira de Mesh 80 e pós retidos na peneira de Mesh 270. Então, foi realizada a mistura física do sal escolhido para ser a fase não sinterizável e geradora de poros, o cloreto de sódio, com pós de vidro de duas granulometrias distintas, e acréscimo de duas gotas de água. A mistura foi realizada manualmente, com uso de espátulas e de um frasco limpo e com tampa. A proporção de sal adicionado foi de 10%, em massa, em relação aos pós de vidro.

As misturas de pós foram moldadas em formato retangular, de placas, com dimensionamento igual a 7,10 cm x 2,00 cm. Foram fabricados dois corpos de prova com pós retidos na peneira de Mesh 80 e três corpos de prova com os pós retidos na peneira de Mesh 270. A massa média dos corpos de prova é de 10,5212 g.

Posteriormente, os pós foram compactados utilizando uma prensa hidráulica de 15 ton, da marca SKAY, do Laboratório de Cerâmicas do DAEMA – UTFPR/Londrina, utilizando, para todos os corpos de prova, força de compactação equivalente à 5 toneladas mantida por 2 min.

Após a compactação dos corpos de prova, estes foram submetidos à sinterização em forno do Laboratório de Materiais Cerâmicos do DAEMA – UTFPR/Londrina. O primeiro ciclo térmico foi realizado para dois corpos de prova de pós do Mesh 270, colocados no forno sobre um suporte de cerâmica refratária e uma “cama” de alumina em pó. As condições do ciclo foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de resfriamento não controlado dentro do forno. Já o segundo ciclo térmico, foi realizado seguindo as mesmas condições descritas anteriormente, porém, sem a alumina em pó sobre a placa refratária, e com dois corpos de prova confeccionados com os pós do Mesh 80. O terceiro ciclo térmico foi realizado para um corpo de prova cujos pós eram do Mesh 270, porém as condições do ciclo foram 10 °C/min até 600 °C, permanecendo 1 hora nesta temperatura.

A Tabela 1 apresenta as informações resumidas da confecção dos corpos de prova de teste.

Tabela 1 – Condições de confecção dos corpos de prova de testes.

Corpo de Prova	Pós de vidro	Massa de pós (vidro + sal)	Força - compactação	Taxa de aquecimento	Temperatura de sinterização	Tempo de permanência
CP 1	Mesh 270	10,504 g	5 ton	10 °C/min	700 °C	1h
CP 2	Mesh 270	10,515 g	5 ton	10 °C/min	700 °C	1h
CP 3	Mesh 80	10,509 g	5 ton	10 °C/min	700 °C	1h
CP 4	Mesh 80	10,568 g	5 ton	10 °C/min	700 °C	1h
CP 5	Mesh 270	10,510 g	5 ton	10 °C/min	600 °C	1h

Após o resfriamento dos corpos de prova, estes foram lavados, por 10 minutos, em água corrente e colocados em um recipiente com água, completando o processo de lixiviação dos sais.

Com a definição das melhores condições para o processamento das membranas, iniciou-se o novo processo de cominuição, sendo realizadas cinco programações de moagem. A cada término de uma programação, realizava-se a

classificação dos pós, com o intuito de serem separados os pós retidos nas peneiras de Mesh 80, 270 e prato, e aqueles retidos na peneira de Mesh 35 retornavam ao moinho para novo programa de cominuição. As programações de moagem ocorreram até que fosse obtida quantidade de pós, em massa, suficiente para a confecção de 9 corpos de prova. A exemplificação dos programas de moagem, bem como as massas de vidro obtidas em cada etapa da programação estão dispostas no fluxograma da Figura 19 e as massas totais de pó de vidro retidas em cada Mesh encontram-se na Tabela 2.

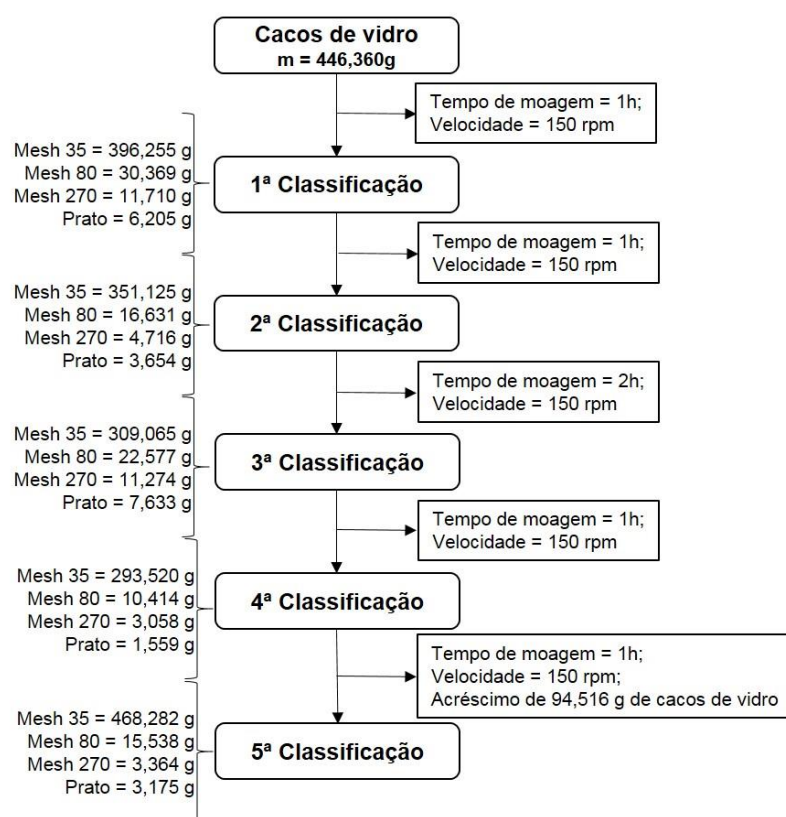


Figura 19 – Fluxograma exemplificando as programações de moagem utilizadas para o processamento dos pós de vidro. Após a realização de cada classificação em peneiras, os cacos de vidro que ficavam retidos na peneira de Mesh 35 retornavam ao moinho de jarros, sob nova programação de moagem.

Tabela 2 – Massas totais de pós de vidro retidos nas peneiras de 35 Mesh, 80 Mesh, 270 Mesh e prato.

Mesh	35	80	270	Prato
Massa	468,282 g	95,529 g	34,122 g	22,226 g

Após a realização da quarta programação de moagem, como consta no fluxograma da Figura 19, foi acrescentado 94,516 g de cacos de vidro para que fosse mantida proporção adequada entre meios de moagem e material a ser moído. As quantidades de pós apresentadas na Tabela 2 foram dispostas em recipientes fechados distintos, sendo separados para a confecção das membranas apenas a fração contida na peneira de 80 Mesh.

Então, para a confecção dos corpos de prova, fez-se a mistura física dos pós de vidro com o cloreto de sódio, em proporção de 20% em massa, e acréscimo de duas gotas de água para cada corpo de prova. Os pós dessa mistura foram moldados em formato retangular, de placas, com dimensionamento igual a 7,10 cm x 2,00 cm. A compactação ocorreu na mesma prensa hidráulica anteriormente descrita e com as condições de aplicação de 6 toneladas de força para compactação durante 2 minutos, para cada corpo de prova. O ciclo térmico utilizado para a sinterização dos nove corpos de prova consistiu em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C, onde permaneceu nesta temperatura por 1 hora, e resfriamento não controlado dentro do forno.

Após a sinterização, os corpos de prova foram lavados por 10 minutos em água corrente e colocados em um recipiente com água, promovendo a lixiviação do sal.

O dimensionamento médio dos corpos de prova é de 69,51 mm x 19,48 mm x 4,74 mm. Para que fossem obtidas membranas de dimensionamento médio igual a 13,96 mm x 19,48 mm x 4,74 mm, realizou-se o procedimento de corte de cinco corpos de prova com uma micro retífica da marca Eccofer, equipamento do Laboratório de Apoio a Preparação de Amostras do DAEMA – UTFPR/Londrina, obtendo 25 membranas vítreas porosas.

5.1.2 Ativação das membranas inorgânicas porosas

O procedimento de ativação das membranas inorgânicas porosas iniciou-se a partir do preparo de duas soluções oxidantes, uma básica e uma ácida, conforme descrito por Ballesteros (2012). A solução oxidante básica foi preparada utilizando a

proporção de 1:1:5 dos reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de amônio (NH_4OH) e água ultrapura (H_2O), respectivamente. Já a solução oxidante ácida foi preparada utilizando a proporção de 1:1:5 dos reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl) e água ultrapura (H_2O), respectivamente.

Primeiramente, colocou-se as membranas porosas dentro do recipiente com a solução oxidante básica, onde permaneceu por 30 minutos em aquecimento, a temperatura de $70^\circ C$, sendo utilizada uma placa aquecedora, marca Fisatom – modelo 752A. Decorrido este tempo, as membranas foram lavadas com água ultrapura e transferidas para o recipiente com a solução oxidante ácida, repetindo a permanência sob aquecimento a $70^\circ C$ por 30 minutos. O procedimento de lavagem com água ultrapura foi repetido e, então, realizou-se a imersão das membranas em álcool isopropílico durante 10 minutos, seguida por lavagem. As membranas foram mantidas em um béquer com água ultrapura, utilizando filme plástico de PVC para tampá-lo, até ser realizado o procedimento posterior de deposição das nanopartículas de óxido de ferro.

5.2 Síntese das nanopartículas de óxido de ferro

A metodologia reproduzida para a síntese das nanopartículas de óxido de ferro é detalhada por Matos (2016), Souza (2011), Castilho (2014) e Silva (2015), sendo que o método fundamenta-se na coprecipitação da magnetita. Porém, foram realizadas algumas modificações para viabilização da síntese no Laboratório de Nanomateriais Aplicados – UTFPR/Londrina. A Figura 20 apresenta a relação das sínteses de nanopartículas de óxido de ferro realizadas e descritas nos parágrafos abaixo.

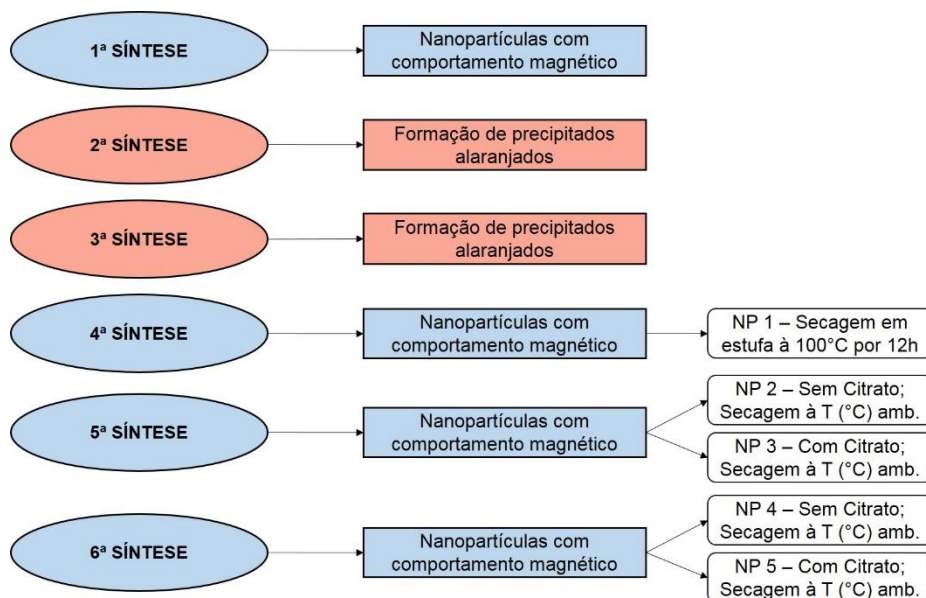


Figura 20 - Relação das sínteses de nanopartículas de óxido de ferro realizadas.

Inicialmente, foi executada uma síntese com intuito de servir como teste para as posteriores etapas. A síntese foi realizada pela reação entre as soluções, preparadas com água destilada, de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0,1 mol/L), de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (0,05 mol/L) e hidróxido de amônio (NH_4OH) (0,4 M), que foram preparadas no dia anterior à realização do procedimento de síntese.

Primeiramente, foi feita a mistura das soluções de íons ferro em um béquer. Então, utilizando agitador magnético, da marca Fisatom 752A, em velocidade de rotação de, aproximadamente, 550 rpm, e uma barra magnética cilíndrica lisa em teflon, de dimensões 3,0 x 10 mm, acrescentou-se a solução básica a uma velocidade de 14 gotas/min. Porém, foi percebido que, ao passar do tempo, essa velocidade de titulação foi diminuída devido ao controle não exato proporcionado pela bureta, ficando com uma velocidade muito mais lenta conforme o volume de solução básica, na bureta, diminuía. Ao atingir 15,00 mL de solução de hidróxido de amônio adicionado à solução de íons ferro, formou-se uma solução com coloração preta, e a adição de hidróxido de amônio foi interrompida, o pH foi verificado com papel indicador e se encontrava entre a faixa de 9,0 a 10,0. Esta etapa teve duração de, aproximadamente, 3 horas. Então, a solução foi deixada sob agitação por mais 1 hora.

Decorrido este tempo, foi verificado o caráter magnético dos precipitados da suspensão, colocando um ímã de ferrite embaixo do béquer. Dessa forma, pela

separação das nanopartículas do sobrenadante, promovida pelo campo magnético, foi possível realizar a etapa de lavagem das nanopartículas de óxido de ferro, sendo que este procedimento foi repetido seis vezes seguidas utilizando água destilada para a lavagem e completa remoção de íons como SO_4^{2+} , Cl^- , NH_3 . As nanopartículas de óxido de ferro foram mantidas em suspensão com água destilada.

Ainda, posteriormente, foram realizados outros dois procedimentos para a síntese de nanopartículas que não apresentaram resultados positivos. No primeiro procedimento, não houve mudanças procedimentais durante a execução, com exceção do acompanhamento com papel indicador de pH a cada 5,0 mL de solução de hidróxido de amônio acrescentada. O volume total de hidróxido de amônio acrescentado à solução de íons ferro foi de 35,0 mL, quando a adição foi interrompida e o pH apresentado estava próximo de 9,0, com formações de precipitados alaranjados. Foram utilizadas as mesmas soluções preparadas anteriormente, que ficaram alocadas em capela por sete dias. Já para o segundo procedimento errôneo, a adição da solução de hidróxido de amônio foi interrompida após 15,0 mL acrescentados, quando se verificou a formação de precipitados alaranjados.

Dessa forma, foi realizado mais um experimento para a síntese das nanopartículas de óxido de ferro, sendo que as soluções foram preparadas no mesmo dia da execução da síntese, para evitar repetir os erros descritos. As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura, seguindo as concentrações de 0,1 mol/L para o cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,05 mol/L para o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o hidróxido de amônio foi utilizado conforme concentração do fabricante (7,27 M).

Foi utilizado agitador magnético da marca SOLAB – Modelo SL-91A, com velocidade de agitação igual a 600 rpm, para promover a mistura entre as soluções de íons ferro, durante 10 minutos. Logo em seguida, iniciou-se o processo de adição da solução de hidróxido de amônio, a uma velocidade de 7 gotas/min, sendo aproximadamente equivalente a 0,4 mL/min. O pH foi acompanhado com papel indicador a cada 1,00 mL de solução básica acrescentada. Após o acréscimo de 15,00 mL, ocorreu a formação de precipitados pretos e o pH apresentado estava entre a faixa de 9,0 e 10,0. Assim, foi deixado sob agitação por 1 hora.

Decorrido o tempo de agitação, foi realizada lavagem com água ultrapura por seis vezes seguidas, utilizando o ímã de ferrite para realizar a separação da fase

precipitada do sobrenadante. Após o procedimento de lavagem, os precipitados foram colocados em um béquer limpo e com a menor quantidade possível de água, sendo mantido em estufa por 12h à 100 °C, servindo de teste para verificar o comportamento do processo de secagem das nanopartículas. Estas amostras foram designadas como NP 1. Ao retirar o béquer da estufa, uma pequena quantidade dos pós de nanopartículas foi macerada em almofariz e pistilo de ágata e ressuspensa, para verificar se o comportamento magnético era mantido.

Nova síntese de nanopartículas foi realizada, seguindo estritamente todas as etapas descritas no procedimento anterior, porém, foi acrescentada a etapa de funcionalização das nanopartículas com moléculas de citrato, posteriormente à etapa de lavagem. Foram preparadas novas soluções de cloreto férrico e sulfato ferroso, conforme as concentrações já utilizadas, solução de hidróxido de amônio conforme concentração proveniente do fabricante, e solução de ácido cítrico, em concentração de 0,05 mol/L. O procedimento de precipitação das nanopartículas em suspensão ocorreu, dessa vez, após o acréscimo de 9,00 mL de hidróxido de amônio, e o pH verificado estava na faixa entre 9,0 e 10,0. Foi mantido sob agitação de 600 rpm durante 1 hora. Decorrido esse tempo estipulado, foi realizada a lavagem dos precipitados com água ultrapura, por seis vezes seguidas, a partir da separação com auxílio do ímã de ferrite.

Após a lavagem, foi separado 1/3 da quantidade de precipitados e colocado em uma placa de Petri para secagem à temperatura ambiente, sendo que a placa foi tampada com filme plástico de PVC com furos, para eliminação da água evaporada. Esta amostra foi designada como NP 2 (sem citrato). Aos outros 2/3 de precipitados pretos foi acrescentada, sob agitação de 600 rpm, a solução de ácido cítrico, permanecendo assim por 2 horas. Finalizado o tempo de agitação, o sobrenadante foi removido através de lavagem, utilizando a mesma técnica de separação com ímã de ferrite descrito anteriormente. As nanopartículas foram colocadas em um béquer limpo, com a menor quantidade possível de água para secagem à temperatura ambiente, também utilizando filme plástico de PVC com furos para tampar o recipiente. Esta amostra foi designada como NP 3 (com citrato). Foram separadas alíquotas dos dois tipos de nanopartículas distintos para realização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), e realização de testes preliminares de deposição nas matrizes das membranas vítreas porosas.

Uma última síntese de nanopartículas foi realizada, seguindo os mesmos procedimentos supracitados. O preparo das soluções foi realizado instantes antes do início da síntese, e mantidas as mesmas concentrações para todas as soluções: 0,10 mol/L de cloreto férrico, 0,05 mol/L de sulfato ferroso, 7,27 M (28%) de hidróxido de amônio e 0,05 mol/L de ácido cítrico. A agitação foi mantida em 600 rpm e a velocidade de adição da solução básica foi de 7 gotas/min, aproximadamente, 0,4 mL/min. Foi verificada, dessa vez, a formação de precipitados pretos a partir da adição de 3,00 mL de hidróxido de amônio, com o pH da suspensão equivalente a 10,0. A suspensão foi mantida sob agitação por 1 hora. Conforme a última síntese descrita, foi realizada a lavagem dos precipitados com água ultrapura, agora por oito vezes seguidas, com auxílio do ímã de ferrite para a separação do sobrenadante e precipitados. Foram separados 3,012 g de precipitados, com pequena quantidade de água, em uma placa de Petri para secagem à temperatura ambiente, tampada com filme plástico de PVC com furos, sendo esta amostra designada como NP 4 (sem citrato).

Para a funcionalização das nanopartículas de magnetita, foi acrescentada à outra fração mássica (4,231 g) de nanopartículas, a solução de ácido cítrico, permanecendo sob agitação por 2 horas. Após o término da agitação, foi realizada a lavagem, por oito vezes seguida, e, após a separação do precipitado, este foi colocado em uma placa de Petri para secagem à temperatura ambiente, tampada com filme plástico de PVC com furos, sendo esta amostra designada como NP 5 (com citrato). Foram separadas alíquotas dos dois tipos de nanopartículas distintos para realização da técnica de difração de raios-x (DRX), e realização da deposição nas matrizes das membranas vítreas porosas.

5.3 Deposição de nanopartículas magnéticas nas membranas inorgânicas porosas

A metodologia é baseada nos trabalhos de Ballesteros (2012); Carrillo; Dobrynin (2011); Castilho (2014), porém, com significativas modificações na execução. A deposição das nanopartículas magnéticas na estrutura porosa das membranas vítreas foi realizada considerando três parâmetros distintos:

funcionalização, concentração de nanopartículas e tempo de procedimento para a deposição. A Figura 21 exemplifica os parâmetros estudados para a deposição.

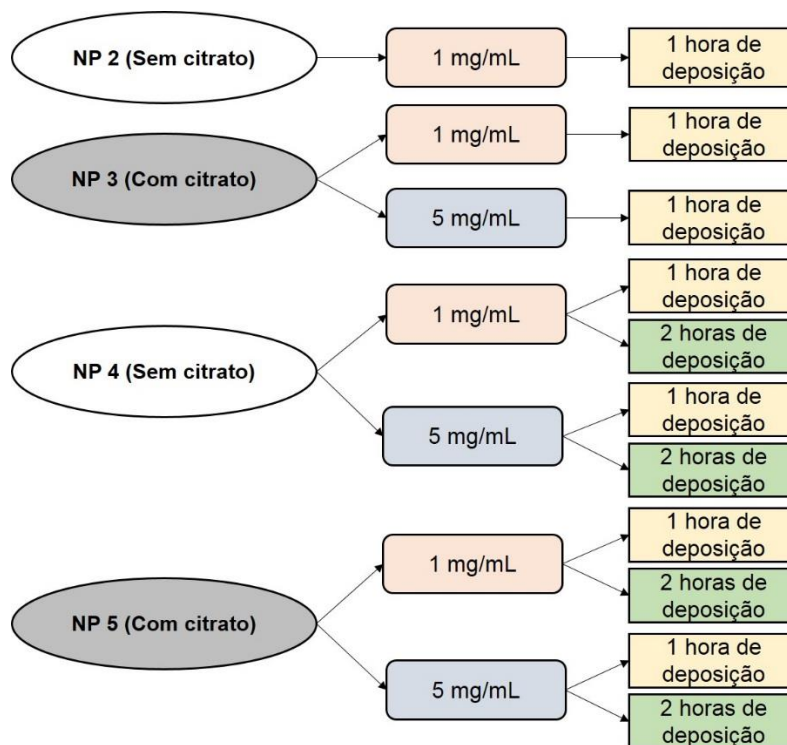


Figura 21 – Exemplificação dos parâmetros utilizados para a deposição: funcionalização (com e sem citrato), concentração de nanopartículas (1 mg/mL e 5 mg/mL), tempo de deposição (1 hora e 2 horas).

Primeiramente, foram utilizadas as nanopartículas designadas como NP 3 (com citrato) para a preparação de uma suspensão de 1 mg/mL e outra de 5 mg/mL de nanopartículas em água ultrapura. As suspensões de nanopartículas NP 3 permaneceram em banho ultrassônico por 40 minutos para completa ressuspensão. Os dois balões de fundo redondo, cada um com uma concentração distinta de nanopartículas, foram colocados ao mesmo tempo no banho ultrassônico. Ao término deste tempo, foram colocadas 2 membranas ativadas em cada balão de fundo redondo, e que permaneceram em banho ultrassônico por mais 1 hora, para ocorrer a deposição das nanopartículas na superfície porosa das membranas. Terminado o período de deposição, as membranas foram retiradas do balão de fundo redondo e colocadas em uma placa de Petri para que ocorresse a secagem. As suspensões de concentrações diferentes foram colocadas em flaconetes de vidro, com tampa e

identificação, sendo que o comportamento magnético foi avaliado utilizando o ímã de ferrite.

Posteriormente, foi executada a ressuspensão das nanopartículas designadas como NP 2 (sem citrato), em concentração de 1 mg/mL, sendo que a suspensão ocorreu quase que instantaneamente, permanecendo em banho ultrassônico por apenas 5 minutos. Após a ressuspensão, foi adicionada 1 membrana ativada no balão de fundo redondo contendo a suspensão com as nanopartículas, permanecendo em banho ultrassônico por 15 minutos. Terminado o período de deposição, a membrana foi retirada do balão de fundo redondo e colocada em uma placa de Petri para que ocorresse a secagem. A solução foi colocada em flaconete de vidro, com tampa e identificação, e o comportamento magnético foi avaliado utilizando o ímã de ferrite.

Após a avaliação inicial proporcionada pelas deposições supracitadas, foram realizados dois novos processos de deposição de nanopartículas nas membranas porosas, utilizando as nanopartículas identificadas como NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato), em dois tempos de duração da deposição distintos, 1 e 2 horas.

Primeiramente, foi realizado o procedimento cuja duração de deposição era de 1 hora, concomitantemente para as suspensões de 1 mg/mL e 5 mg/mL, tanto para as nanopartículas NP 4 (sem citrato) quanto para NP 5 (com citrato), totalizando quatro suspensões, em quatro balões de fundo redondo distintos. As quatro suspensões foram colocadas em banho ultrassônico por 45 minutos, sendo que aos 15 minutos iniciais, foi realizada pausa para verificar as suspensões. Decorridos 45 minutos, foram colocadas 2 membranas vítreas porosas em cada balão de fundo redondo, permanecendo em banho ultrassônico por mais 1 hora. Terminado o período de deposição, as membranas foram retiradas dos balões de fundo redondo e colocadas em placas de Petri para que ocorresse a secagem. As suspensões foram colocadas em flaconetes de vidro, com tampa e identificação, e os comportamentos magnéticos foram avaliados utilizando o ímã de ferrite.

O procedimento de deposição das nanopartículas na matriz vítrea das membranas utilizando período de 2 horas de deposição foi realizado seguindo os mesmos passos descritos acima, exceto pelo tempo de deposição que passou de 1 para 2 horas. Ao término deste tempo estipulado, também foi realizada a secagem das membranas em placas de Petri, e as suspensões utilizadas foram colocadas em

flaconetes de vidro, com tampa e identificação, para avaliar os comportamentos magnéticos utilizando o ímã de ferrite.

5.4 Caracterização

5.4.1 Avaliação do comportamento magnético das suspensões de síntese

Após todas as etapas de síntese das nanopartículas de óxido de ferro realizadas, foi executado um teste simples para verificar a existência de característica magnética das mesmas, a partir do uso de um ímã de ferrite. Simplesmente, o ímã foi colocado embaixo dos béqueres que continham as suspensões e verificada a atração das nanopartículas de magnetita ao fundo do béquer, sendo esta uma resposta promovida devido à atração do campo magnético do ímã com as partículas magnéticas.

Ainda, foi executado o mesmo teste descrito acima para as suspensões utilizadas nas deposições das nanopartículas nas superfícies das membranas porosas, com intuito de verificar alteração do comportamento magnético após o processo de deposição em banho ultrassônico.

5.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

Como forma de avaliar qualitativamente as ligações químicas das amostras, foi utilizada a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, equipamento PerkinElmer, modelo Spectrum Two, do Laboratório de Caracterização de Materiais do DAEMA – UTFPR/Londrina.

Para a execução desta técnica, foram confeccionadas pastilhas de KBr, com 1%, em massa, de pós de nanopartículas. O procedimento foi executado com as

seguintes amostras: NP 1 (após secagem em estufa), NP 2 (sem citrato) e NP 3 (com citrato).

5.4.3 Difração de raios-X

A caracterização estrutural das membranas vítreas porosas, das nanopartículas de óxido de ferro e das membranas com superfícies modificadas pela deposição de nanopartículas de óxido de ferro foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X, sendo que as amostras que foram caracterizadas estão relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Relação de amostras submetidas à caracterização por Difração de Raios-X.

Amostra	Material	Condição do Material	Característica do Material
1	Membrana Vítreá Porosa	Pastilhas	Ativada
2	Membrana Vítreá Porosa com superfície modificada pela deposição de nanopartículas	Pastilhas	Deposição Sem citrato; 5 mg/mL; 2h
3	Membrana Vítreá Porosa com superfície modificada pela deposição de nanopartículas	Pastilhas	Deposição Com citrato; 5 mg/mL; 2h
4	Nanopartículas – NP 4	Pós	Sem citrato
5	Nanopartículas – NP 5	Pós	Com citrato

As medidas de Difração de Raios-X (XRD) 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 θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 10 a 100 °, com passo angular de 0,05 °. O tempo de contagem por ponto foi de 1,0 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.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV e medidas de EDS foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-Curitiba. Foi realizada a preparação das amostras, com o corte do material em tamanho adequado para encaixe no *stub*, recobrimento utilizando vaporizador de ouro e carbono do CMCM, microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss / EVO MA 15 equipado com: detectores de elétrons secundários (SE) de alto vácuo (HV) e de pressão variável (VP) e de elétrons retroespalhados (BSE); detector EDS Oxford X-Max de 20 mm².

Foram submetidas para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) as amostras descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação de amostras submetidas a caracterização por MEV e EDS.

Amostra	Material	Características do Material
1	Membrana vítrea porosa	Ativada
2	Membrana vítrea porosa com deposição	NP 5; 5 mg/mL; 1 hora de deposição
3	Membrana vítrea porosa com deposição	NP 4; 5 mg/mL; 1 hora de deposição
4	Membrana vítrea porosa com deposição	NP 4; 5 mg/mL; 2 horas de deposição
5	Membrana vítrea porosa com deposição	NP 5; 5 mg/mL; 2 horas de deposição

6 RESULTADOS

6.1 Membranas inorgânicas porosas

A execução do processamento das membranas inorgânicas porosas, foi iniciada com a cominuição dos cacos de vidro provenientes de garrafas de vidro comerciais. Ao final da primeira moagem e classificação dos pós de vidro em jogo de peneiras, verificou-se que os pós retidos na peneira de Mesh 270, fração a qual Vieira (2002) estipulou ser a ideal para a fabricação das membranas vítreas porosas, possuíam uma granulometria muito fina e baixa fluidez, fazendo com que fosse promovido um processo de sinterização mais reativo, gerando corpos de prova mais densos e com superfícies vitrificadas.

Dessa forma, foram fabricados corpos de prova de testes para verificação das melhores condições para a reprodutibilidade de tais membranas. A Figura 22 apresenta os cinco corpos de prova fabricados para testes, cujas condições de processamento estão descritas na Tabela 1.

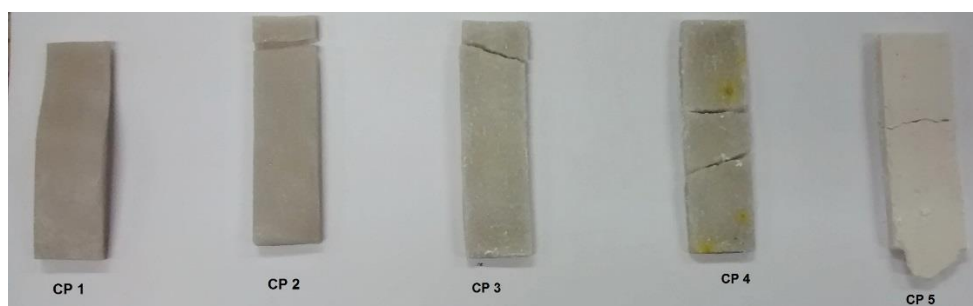


Figura 22 - Corpos de prova fabricados para testes de processamento das membranas porosas. CP 1 e CP 2: pós retidos no Mesh 270 e temperatura de sinterização igual a 700 °C; CP 3 e CP 4: pós retidos no Mesh 80 e temperatura de sinterização igual a 700 °C; CP 5: pós retidos no Mesh 270 e temperatura de sinterização igual a 600 °C

As principais diferenças encontradas nos corpos de prova foram a porosidade aparente apresentada. Os corpos de prova CP 1 e CP 2 apresentaram superfícies mais lisas e com aspecto vitrificado, proveniente de uma densificação mais efetiva, que está diretamente associada ao tamanho das partículas do pó utilizado para sua confecção. Todavia, mesmo que tenham apresentado uma maior densificação do que

a esperada, estes materiais ainda exibiram presença de poros interconectados, uma vez que foi realizado um teste pingando gotas de água sob uma de suas superfícies secas e, após alguns instantes, o anteparo de papel sulfite em que se encontravam, ficou úmido.

Já os corpos de prova CP 3 e CP 4, apresentaram superfície áspera e visivelmente porosa, e, a partir do aspecto mecânico, características frágeis, similares ao relatado por Vieira (2002). Para estes corpos de prova também foi realizado o teste pingando as gotas de água sob uma de suas superfícies, concomitantemente ao descrito anteriormente, com o intuito de promover uma comparação. Para esses corpos de prova, verificou-se que o anteparo de papel sulfite ficou úmido muito mais rápido do que para o CP 1 e o CP 2, podendo comprovar que há presença de mais poros tanto nas suas superfícies quanto poros interconectados em seu interior.

Para o corpo de prova CP 5, a sinterização não foi realizada, evidenciando que a temperatura para o processamento dos corpos de prova deve ser mais elevada do que 600 °C, isso para que seja promovida a ativação do fluxo viscoso e de difusão inter-partículas.

Os corpos de prova apresentados na Figura 22 encontram-se fraturados devido a alguns fatores: a “cama” de alumina em pó sobre a placa de refratário promoveu deformação dos corpos de prova durante a sinterização, como evidenciado no CP 1, proporcionando, até mesmo, a fratura do CP 2; já para CP 3 e CP 4, a utilização de força de compactação de 5 ton não foi tão efetiva para a modelagem dos corpos de prova, sendo que estes quebraram após a desmoldagem e anteriormente ao processo de sinterização; por fim, o CP 5 apresentou fratura devido a não existência de sinterização em seu ciclo térmico.

Assim, foi estipulado que as condições ótimas para o processamento das membranas vítreas porosas seriam: utilização dos pós retidos na peneira de Mesh 80; reprodução de força de compactação de 6 toneladas para cada corpo de prova; temperatura de patamar do ciclo térmico mantida em 700 °C.

Como foi definido que seria usado apenas os pós retidos na peneira de Mesh 80, o procedimento de moagem foi modificado de forma a otimizar o tempo para obtenção dos pós com a granulometria estipulada. Portanto, tornou-se dispensável a confecção de curvas de distribuição granulométrica para esse procedimento de moagem.

As nove unidades de corpos de prova obtidos a partir dos parâmetros escolhidos para o processamento das membranas vítreas porosas encontram-se na Figura 23 (A), exibindo características aparentes, como cor, fragilidade e porosidade, conforme descrito por Vieira (2002). As membranas foram submetidas ao procedimento de corte para adequação do número de corpos de prova para a realização das etapas posteriores de deposição e caracterização, e de seu dimensionamento, podendo ser visualizadas, na Figura 23 (B).

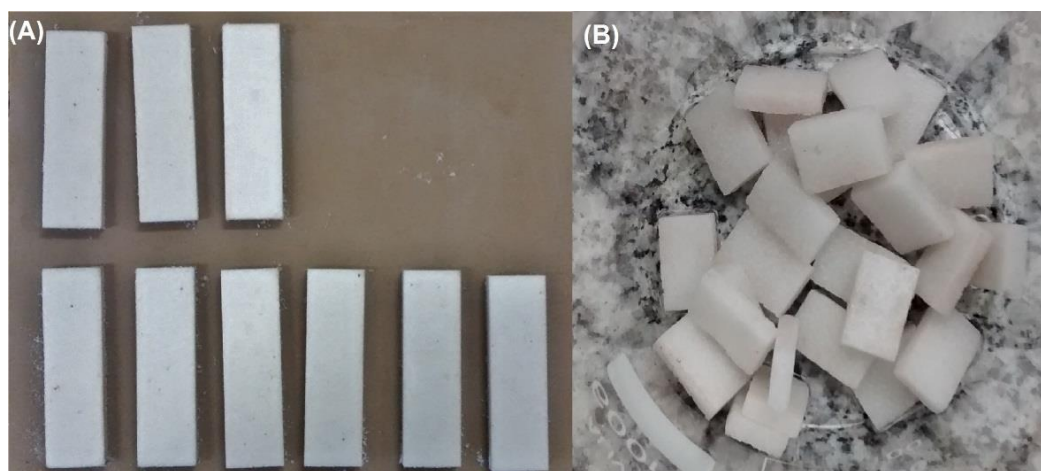


Figura 23 - (A) 9 unidades de corpos de prova obtidos após definição dos parâmetros de processamento; (B) 25 unidades de membranas vítreas porosas após corte para adequação de suas dimensões.

As membranas, então, foram caracterizadas quanto à sua estrutura a partir da técnica de difração de raios-X, cujo espectro encontra-se na Figura 24, e sua porosidade foi avaliada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, presentes na Figura 25.

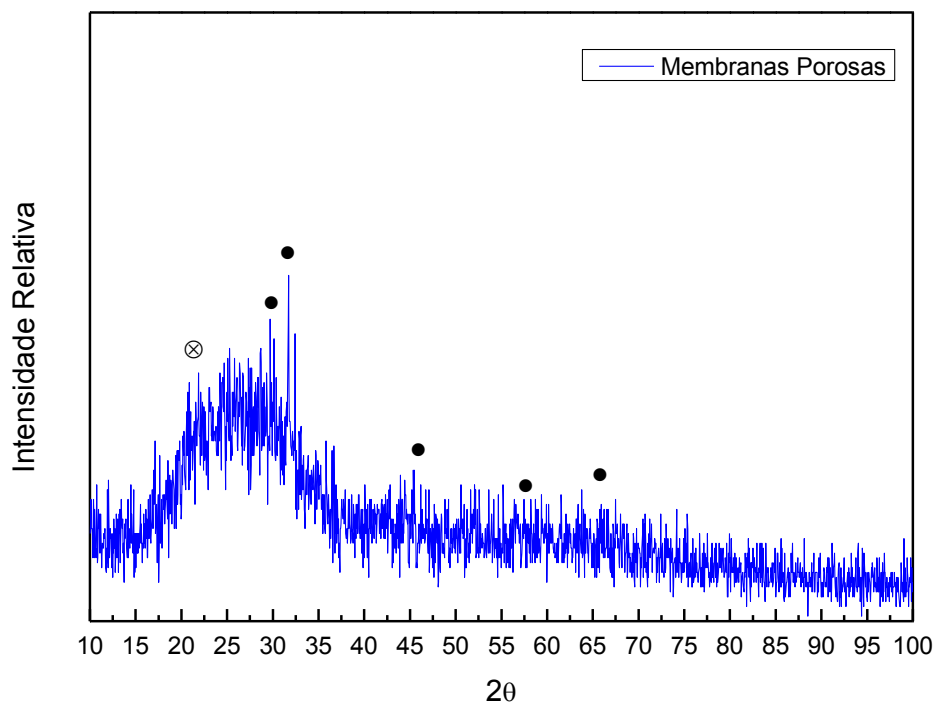


Figura 24 – Espectro de difração de raios-X das membranas inorgânicas porosas ativadas. • Possíveis picos relacionados à presença de NaCl; ⊗ Possível localização de pico relacionado à cristobalita (SiO_2).

A partir do espectro de raios-X obtidos, é possível verificar o caráter amorfo das membranas inorgânicas porosas, podendo inferir que sua estrutura é condizente o retratado por Vieira (2002). Como as membranas foram processadas utilizando o sal cloreto de sódio como fase não sinterizável e formadora de poros, pode haver a presença do mesmo na estrutura da membrana e os picos característicos de difração para o sal estão apresentados no espectro. Mesmo com muitos ruídos no espectro, as regiões em que 2θ é igual a 30° e 32° , podem ser assumidas como decorrentes da presença do sal. Isso pode ter ocorrido devido à incompleta lixiviação do sal na etapa de lavagem. Ainda, Vieira, Assis (2000) e Vieira (2002), demonstram que em 2θ é igual a 21° seria possível identificar a fase cristobalita, porém, através do espectro obtido não é possível determinar a presença desta fase, devido aos ruídos, mas indicar que há um comportamento da curva similar a formação de um pico.

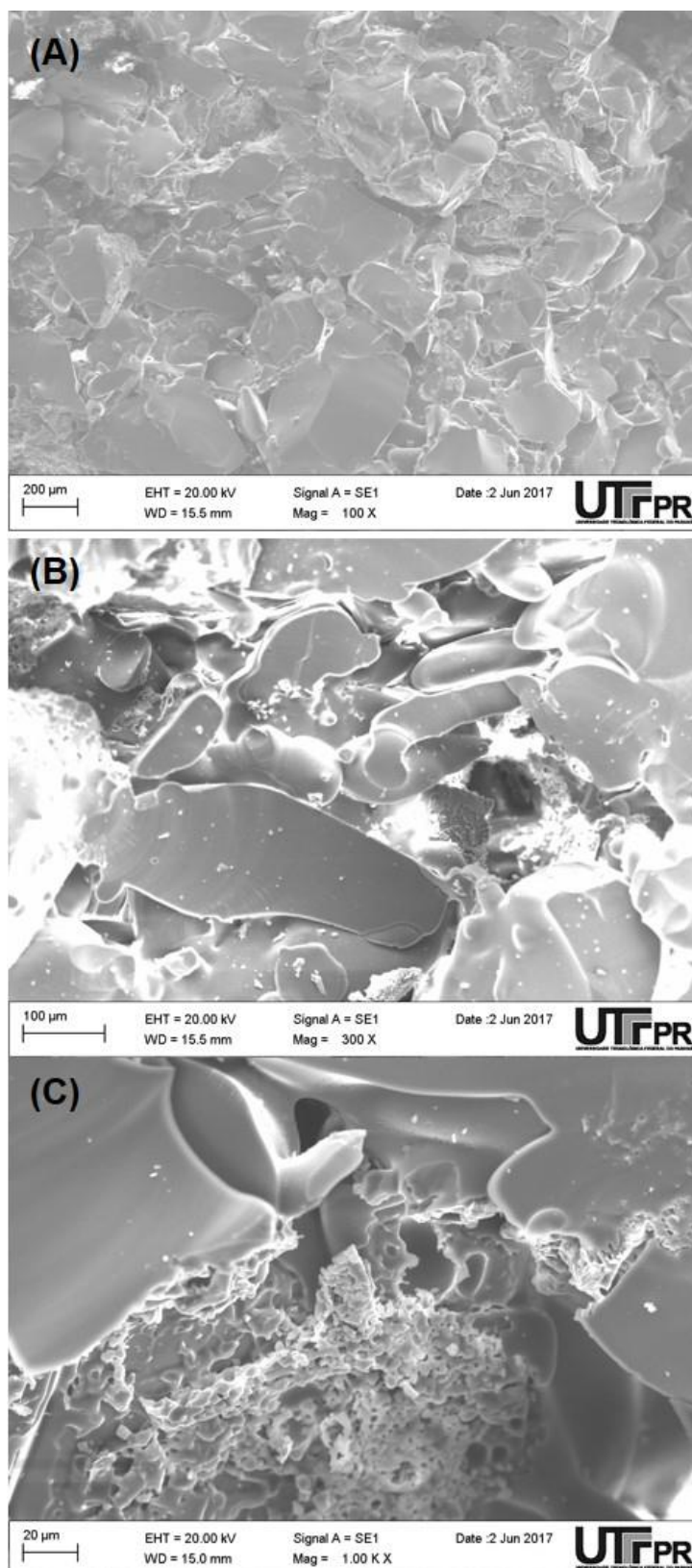


Figura 25 - Estrutura porosa das membranas inorgânicas (A) aumento de 100x; (B) aumento de 300x; (C) aumento de 1000x.

A partir das imagens obtidas por MEV, apresentadas na Figura 25, é possível identificar a estrutura porosa das membranas. Em (A), com um aumento de 100x, é verificado que a presença dos poros encontra-se distribuída ao longo da membrana, além de não existir uma morfologia predominante. Isto ocorre devido a presença do sal para a formação dos poros, sendo que o mecanismo de fluxo viscoso do vidro tem a ação de envolver as partículas do sal sem que elas sejam ativas na sinterização, além de combinação de diferentes processos de geração de poros intrínsecos à sinterização, como presença de gases, empacotamento não uniforme entre partículas, difusão atômica não ativada, entre outros (VIEIRA; ASSIS, 2000; VIEIRA, 2002). Em (B) e em (C) é possível verificar a presença de poros interconectados e regiões corrugadas, provenientes de formação de poros intrínsecos à sinterização.

6.2 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

A execução da primeira síntese de nanopartículas de óxido de ferro serviu de parâmetro para tentar adequar um método eficaz e com reprodutibilidade nos laboratórios da UTFPR/Londrina.

Os parâmetros utilizados na primeira síntese, como baixa velocidade de adição da solução básica à solução de íons ferro, velocidade de agitação próximo a 600 rpm e pH na faixa entre 9,0 e 10,0 são condizentes com a literatura, conforme descrito por Gupta e Gupta (2005); Utkan, et al. (2011); Wu, et al. (2015a), sendo condições propícias para a precipitação das nanopartículas de óxido de ferro. Além disso, o precipitado proveniente desta síntese apresentou propriedades magnéticas, conforme ilustrado na Figura 26.

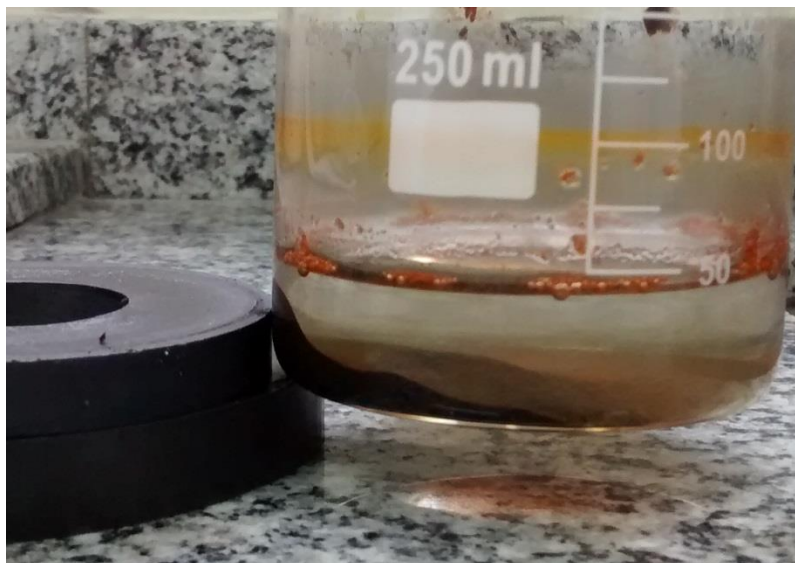


Figura 26 - Comportamento magnético dos precipitados provenientes da primeira síntese das nanopartículas de óxido de ferro.

Todavia, verificou-se a formação de precipitados alaranjados, principalmente na camada superficial da solução, podendo ser inferido que, pela síntese não ter ocorrido em atmosfera inerte e o tempo de duração ter sido bastante lento, é provável que tenha sido promovida, parcialmente, a oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} , formando compostos como FeOOH (goethita), de coloração marrom-alaranjada (SAYAR; GÜEN; PIŞKIN, 2006; WU et al., 2015a; WU; HE; JIANG, 2008). A suspensão desta síntese foi mantida em um béquer, e seu caráter magnético tem prevalecido mesmo após terem decorridos quatro meses, apesar de ser notado, a olho nu, a formação de aglomerados de partículas e mudança de coloração, deixando o aspecto preto e se tornando amarronzado, também proveniente da oxidação dos íons Fe^{2+} .

Para os procedimentos das sínteses que não resultaram em precipitados magnéticos, alguns fatores podem ser alegados para a sua não conformidade: (i) a utilização de soluções preparadas há alguns dias antes de serem utilizadas, o que pode ter favorecido a evaporação de íons NH_3 , na solução básica, por exemplo, fazendo com que a concentração da solução estivesse menor do que a esperada, sendo necessário um volume muito maior para a ocorrência da reação de formação das nanopartículas de óxido de ferro; (ii) escolha inadequada do conjunto béquer e barra magnética cilíndrica lisa em teflon, fazendo com que a altura da solução dentro

do béquer estivesse muito baixa e, com a velocidade de agitação utilizada, formasse vórtices na solução e propiciasse a incorporação de ar, promovendo a oxidação.

O quarto procedimento realizado, resultou em precipitados de coloração mais escuras do que aquele encontrado na primeira síntese, além de também ter sido evidenciado o caráter magnético das nanopartículas ao ser aproximado o ímã de ferrite, como demonstra a Figura 27.

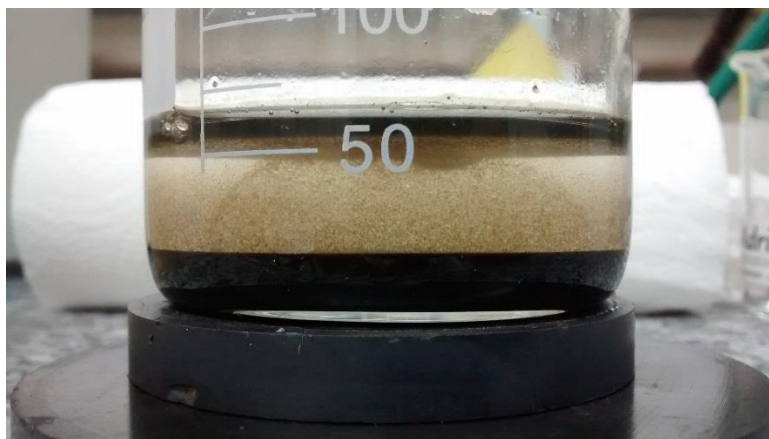


Figura 27 - Característica magnética das partículas precipitadas com rápida deposição no fundo do béquer devido à ação do campo magnético do ímã de ferrite sob o qual o béquer se encontra.

Com a realização deste procedimento, foi possível promover uma padronização dos fatores envolvidos da síntese, como: concentração da solução básica conforme proveniente do fabricante (título de 28%), velocidade de adição da solução básica em 0,40 mL/min (7 gotas/min), velocidade de agitação em 600 rpm, pH propício para a precipitação das nanopartículas entre 9,0 e 10,0.

De forma que pudessem ser obtidos pós das nanopartículas sintetizadas, foi avaliada a secagem em estufa, à 100 °C, por 12 h. Ao serem retiradas da estufa, visualizou-se uma coloração alaranjada, mas não muito pronunciada, das partículas que ficaram aderidas ao fundo do béquer. A Figura 28 indica o comportamento magnético das partículas após secagem. Assim, uma alíquota do material foi macerado em almorariz e pistilo de ágata, sendo que a coloração dos pós tornou-se intensamente alaranjada. Ao realizar a suspensão desses pós macerados, em água, foi possível avaliar que o caráter magnético foi mantido. Logo, pode-se sugerir que as condições de secagem utilizadas proporcionaram oxidação do composto, sendo que, para a temperatura de 100 °C, o tempo de 12h foi inadequado. Além disso, sugere-se

uma condição mais adequada para a secagem seria em estufa à vácuo, não ultrapassando a temperatura de 80°C e permanência de 6h, pois nessas condições é possível a eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas, o que pode proporcionar um aumento da magnetização saturada do material (HE et al., 2007).



Figura 28 - Caráter magnético das nanopartículas, designadas como NP 1, após secagem.

A execução dos outros dois procedimentos para a obtenção de nanopartículas de magnetita foram realizados similarmente, onde foi possível obter nanopartículas sem funcionalização e com íons de citrato adsorvidos nas suas superfícies, NP 2 (sem citrato) e NP 3 (com citrato), respectivamente para o primeiro procedimento, e NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato), respectivamente para o segundo procedimento. Todas as nanopartículas mostraram características magnéticas, seguindo a mesma tendência relatada. Para a obtenção dos pós, foi realizada a secagem à temperatura ambiente, o que proporcionou um aspecto muito mais fino dos pós quando comparada à secagem em estufa, isso devido à tendência de aglomeração das nanopartículas quando submetidas a um procedimento térmico. Ainda, a secagem à temperatura ambiente proporciona maior uniformidade das características morfológicas e restringe a aglomeração, quando comparado com o processo térmico (HE et al., 2007).

Dessa forma, todas as etapas de síntese executadas foram de extrema importância para que fosse gerado conhecimento através dos fatores de influência no procedimento.

Para a caracterização qualitativa das nanopartículas, de forma a evidenciar a existência das ligações Fe-O, foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, para as amostras NP 1 (secagem em estufa), NP 2 (sem funcionalização) e NP 3 (funcionalizada com íons citrato). A Figura 29 apresenta os espectros obtidos.

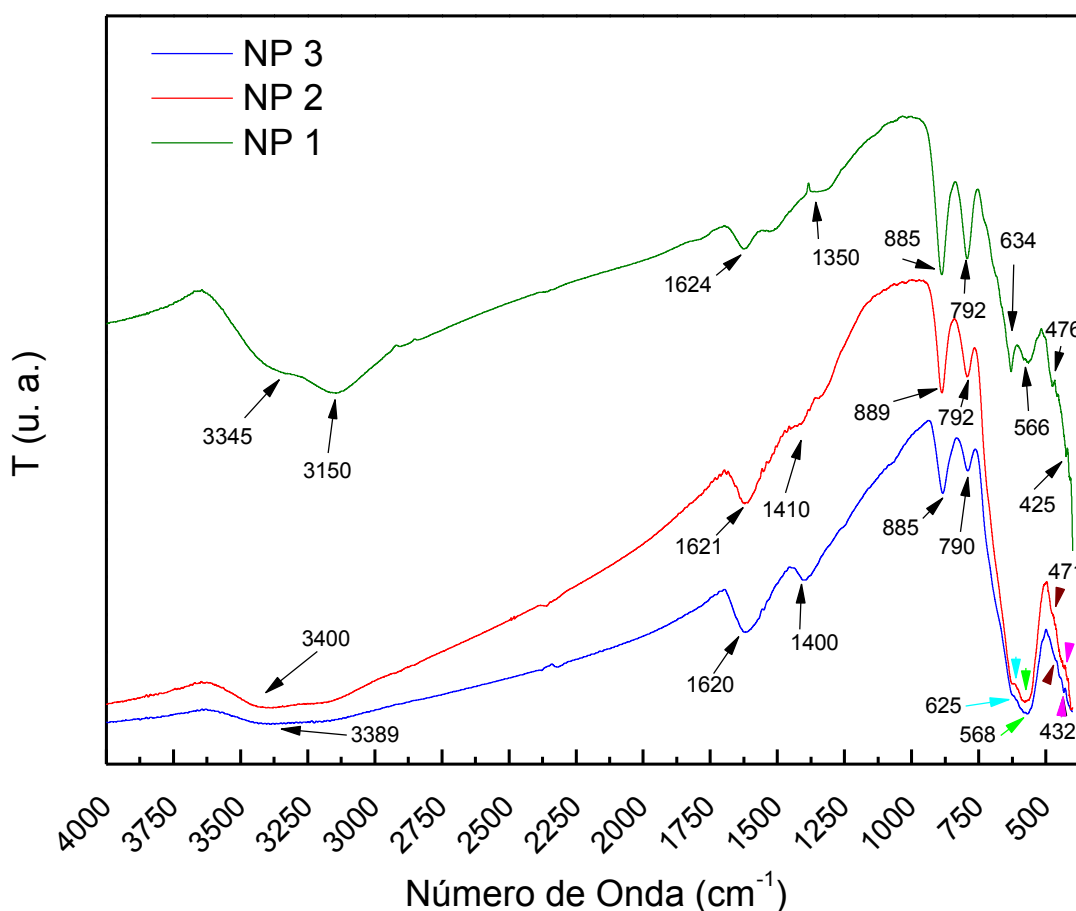


Figura 29 - Espectros FTIR para as amostras NP 1 (secagem em estufa), NP 2 (sem funcionalização), NP 3 (funcionalizadas com íon citrato). Os jogos de setas de mesma coloração, indicam mesmo número de onda para os picos representados.

Com a análise dos espectros, é possível inferir a presença da ligação Fe-O nas três amostras sintetizadas, devido a presença das bandas de absorção em 425, 476, 566, 634 cm^{-1} para a amostra NP 1, e 432, 471, 568, 625 cm^{-1} para as amostras NP 2 e NP 3. As bandas absorção, em partículas de Fe_3O_4 , ocorrem em 570 e 375 cm^{-1} , sendo atribuídas às vibrações de estiramento das ligações $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$, presentes

em sítios octaédricos e tetraédricos, e $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$, presentes em sítios octaédricos, respectivamente. Todavia, decorrente à diminuição das dimensões das partículas para nanômetros, existe o deslocamento dessas bandas de absorção para 600 e 440 cm^{-1} , respectivamente. Ainda, a banda em 600 cm^{-1} pode estar desdobrada em duas bandas próximas à 640 e 580 cm^{-1} (BINI, 2011; KWON; WILSON; SAMMYNAIKEN, 2014; MATOS, 2016) O deslocamento das bandas de absorção está associado ao aumento da constante de força de ligação química na superfície, uma consequência do balanço de energia de formação de nanopartículas (BINI, 2011).

As bandas de absorção em 790 e 885 cm^{-1} , presentes nos três espectros podem estar associadas a três eventos distintos: (i) estiramento da ligação Fe-O do composto oxihidróxido de ferro, goetita (FeOOH) (KALSKA-SZOSTKO et al., 2015). Dessa forma, pode-se sugerir a formação do composto óxi-hidróxido goetita, que também apresenta comportamento magnético à temperatura ambiente, como impurezas nas nanopartículas. Ainda, a absorção com uma banda mais intensa nessa região para a amostra NP 1, com secagem em forno, pode indicar que o procedimento térmico executado favoreceu a oxidação e à formação desse composto; (ii) em conjunto com a banda de absorção em 1620 cm^{-1} procedente da deformação da ligação do grupo NH_3 , podendo ser sugerido a presença livre deste composto, proveniente da solução básica de síntese (BINI, 2011); (iii) estiramentos simétricos e assimétricos da ligação S-O decorrente da solução precursora das nanopartículas (HOLLAND; YAMAMURA, 2012).

Ainda, as bandas de absorção na faixa entre 3350 – 3400 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} são provenientes do estiramento e deformação da ligação O-H, respectivamente (BINI, 2011; KALSKA-SZOSTKO et al., 2015; KWON; WILSON; SAMMYNAIKEN, 2014; MATOS, 2016; PANTA, 2013). Por isso, para a amostra NP 1, a intensidade do pico não é tão pronunciada, uma vez que o procedimento térmico favoreceu maior eliminação de água adsorvida na superfície das nanopartículas. Além disso, a banda de absorção em 1620 cm^{-1} também pode estar associada à deformação da ligação C-O, como visto no espectro da amostra NP 3, com uma intensidade de absorção maior do que para as demais amostras indicando a complexação do íon citrato com o óxido de ferro (MATOS, 2016).

A banda de absorção em 3150 cm^{-1} são atribuídas a ligações H intramoleculares, e as bandas em 1400 e 1350 cm^{-1} podem estar relacionadas à

proporções residuais de FeCl_3 e FeSO_4 (HOLLAND; YAMAMURA, 2012; KWON; WILSON; SAMMYNAIKEN, 2014; MATOS, 2016).

Para a caracterização estrutural das nanopartículas sintetizadas, foram obtidos os espectros de difração de raios-X das amostras NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato), apresentados na Figura 30, que foram comparados com os espectros de difração de raios-X obtidos segundo os padrões ICSD 65338/ JCPDS-PDF 19-629, para magnetita, ICSD 44517/JCPDS-PDF 39-1346 para maghemita e ICSD 37156/ JCPDS PDF 29-713 para goetita, presentes na Figura 31.

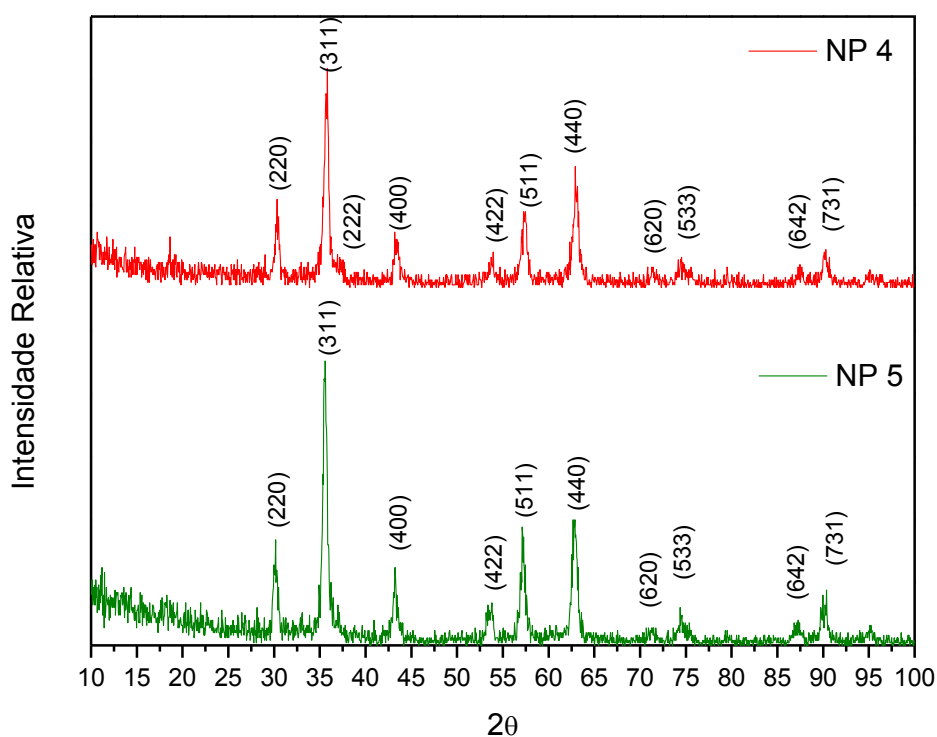


Figura 30 - Espectros de difração de raios-X para as amostras NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato), apresentando a estrutura cristalina da magnetita.

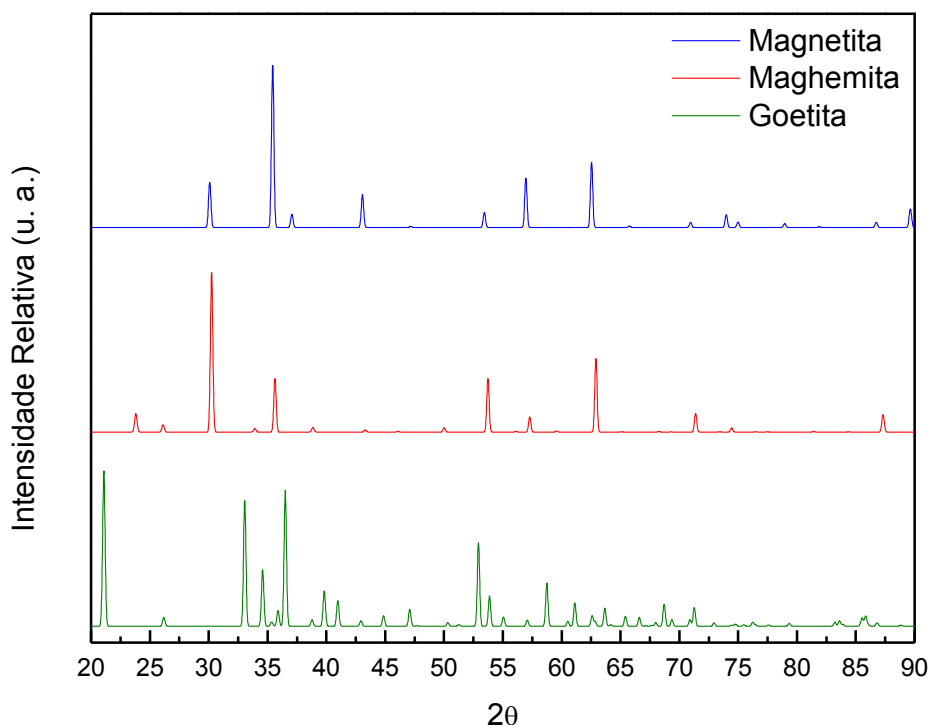


Figura 31 - Espectros de difração de raios-X obtidos segundo os padrões ICSD 65338/ JCPDS-PDF 19-629, para magnetita, ICSD 44517/JCPDS-PDF 39-1346 para maghemita e ICSD 37156/ JCPDS PDF 29-713 para goetita.

Os espectros de DRX apresentados confirmam a formação da estrutura da magnetita, uma vez que coincidem com os padrões de difração segundo ICSD 65338/ JCPDS-PDF 19-629 (FLEET, 1986; HOLLAND; YAMAMURA, 2012; PANTA, 2013), onde os principais picos característicos da magnetita são observados em 2θ igual a $30,08^\circ$; $35,44^\circ$; $43,06^\circ$; $53,42^\circ$; $56,96^\circ$ e $62,54^\circ$, enquanto que os principais picos medidos ocorreram em 2θ igual a $30,33^\circ$; $35,83^\circ$; $43,18^\circ$; $53,98^\circ$; $57,48^\circ$ e $62,93^\circ$. Dessa forma, foram atribuídos aos picos os planos cristalográficos demonstrados, conforme o padrão. Ainda, através da Figura 30, é possível verificar que não há mudanças significativas entre os espectros das amostras NP 4 (sem citrato) e NP 5 (com citrato).

Também é possível inferir, comparando as Figuras 30 e 31, que não são demonstradas evidências da presença do composto goetita, cujos picos mais pronunciados encontram-se em 2θ igual a $21,10^\circ$; $33,06^\circ$; $34,58^\circ$; $36,5^\circ$; $39,84^\circ$; $52,92^\circ$ e $58,74^\circ$, segundo ICSD 37156/ JCPDS PDF 29-713 (MAITI et al., 2013).

Portanto, para que fosse possível determinar com maior precisão a existência do composto de ferro oxi-hidróxido goetita nas amostras sintetizadas, seria importante a realização da caracterização através da Espectroscopia Mössbauer.

Além disso, para a reação de coprecipitação realizada poderia ser formado o composto de ferro maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cuja estrutura cristalina é a mesma que a da magnetita, espinélio inverso com célula unitária cúbica de face centrada. Para a maghemita os picos característicos mais intensos da espectroscopia de difração de raios-X ocorrem em 2θ igual a $23,8^\circ$; $26,12^\circ$; $30,24^\circ$; $35,62^\circ$; $53,76^\circ$; $57,28^\circ$; $62,92^\circ$; $71,38^\circ$; $87,32^\circ$, segundo ICSD 44517/JCPDS-PDF 39-1346 (MAITI et al., 2013). Verifica-se que existe uma sobreposição para os picos característicos da magnetita e da maghemita, devido à similaridade da estrutura cristalina. Entretanto, podem ser diferidos pela inexistência dos picos em 2θ igual a $23,8^\circ$; $26,12^\circ$ pela magnetita, além da diferença entre as intensidades dos picos em $30,24^\circ$; $35,62^\circ$, onde o primeiro é mais intenso para a maghemita e o segundo para a magnetita. Portanto, ao realizar a comparação entre as Figuras 28 e 29, é possível ponderar que a presença do composto maghemita não é descartada, porém em níveis de impurezas e não como fase predominante.

6.3 Deposição das nanopartículas de óxido de ferro nas membranas inorgânicas porosas

As superfícies dos materiais apresentam imperfeições, discordâncias, defeitos e falhas estruturais atômicas relacionadas com a inexistência de algumas ligações dos átomos de superfície, fazendo com que haja uma descompensação energética e, conseqüentemente, tornando esta região mais reativa do que o interior (*bulk*) (CALLISTER, 2008). Ainda, a ocorrência de reações químicas de superfície promovida pela reatividade da mesma, é capaz de gerar cargas superficiais no material (ASSIS; PATERNO, 2011; VIEIRA, 2002).

Para o vidro, que é constituído principalmente por dióxido de silício (SiO_2), a carga superficial está intimamente relacionada com o pH do meio a qual está inserido, podendo desenvolver cargas superficiais positivas, quando em pH abaixo de 2, e

cargas superficiais negativas, quando em pH acima de 2 (ASSIS; PATERNO, 2011; VIEIRA, 2002). Isto é explicado através do comportamento de transferência de prótons dos grupos silanóis (Si-OH) que compõem a superfície do material, sendo que estes grupos reagem facilmente com moléculas polares através da ligação de hidrogênio. Desse modo, tem-se que à superfície dos materiais vítreos, moléculas de gases e outras espécies químicas são adsorvidos como impurezas (ASSIS; PATERNO, 2011; BALLESTEROS, 2012; VIEIRA, 2002).

Portanto, o processo de ativação realizado torna-se fundamental para a dissociação entre a superfície vítrea e moléculas adsorvidas, além de promover maior número de sítios silanóis ativos para realização de ligações com as espécies de interesse em serem depositadas (ASSIS; PATERNO, 2011; BALLESTEROS, 2012; VIEIRA, 2002).

Os dois primeiros procedimentos de deposição das nanopartículas nas membranas inorgânicas porosas foram realizados com intuito de servirem de testes para as etapas seguintes. As membranas com deposição oriundas desses procedimentos são apresentadas na Figura 32.

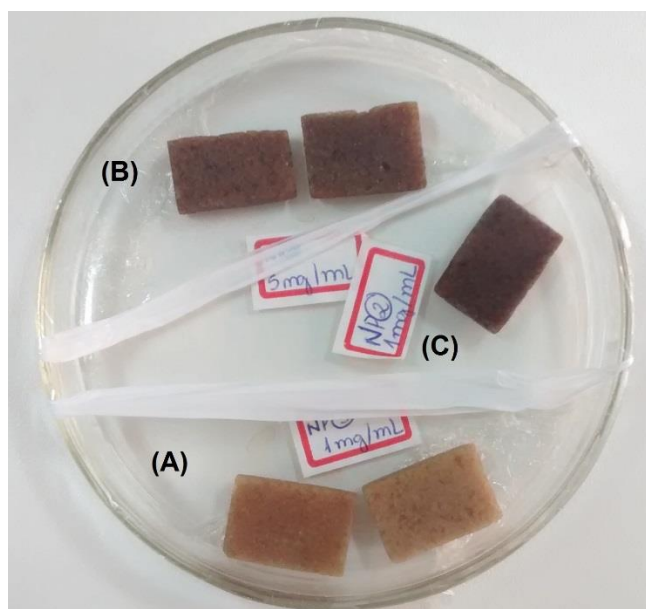


Figura 32 - Membranas inorgânicas porosas após o procedimento de deposição, por 1 hora..
(A) Concentração de nanopartículas funcionalizadas (NP 3) igual a 1 mg/mL;
(B) Concentração de nanopartículas funcionalizadas (NP 3) igual a 5 mg/mL;
(C) Concentração de nanopartículas sem funcionalização (NP 2) igual a 1mg/mL.

Aparentemente, o processo de deposição mais efetivo foi aquele realizado com a amostra NP 2 (sem citrato), uma vez que a coloração da matriz vítrea ficou mais escura, conforme a coloração apresentada pelas nanopartículas. A diferença do comportamento de deposição está relacionada à presença do grupo funcional do íon citrato que, por apresentar cargas superficiais negativas, não promoveu interações eletrostáticas tão efetivas com a superfície dos poros da matriz, apesar de promover uma maior homogeneidade e estabilização das suspensões das nanopartículas, que estão representadas na Figura 33.

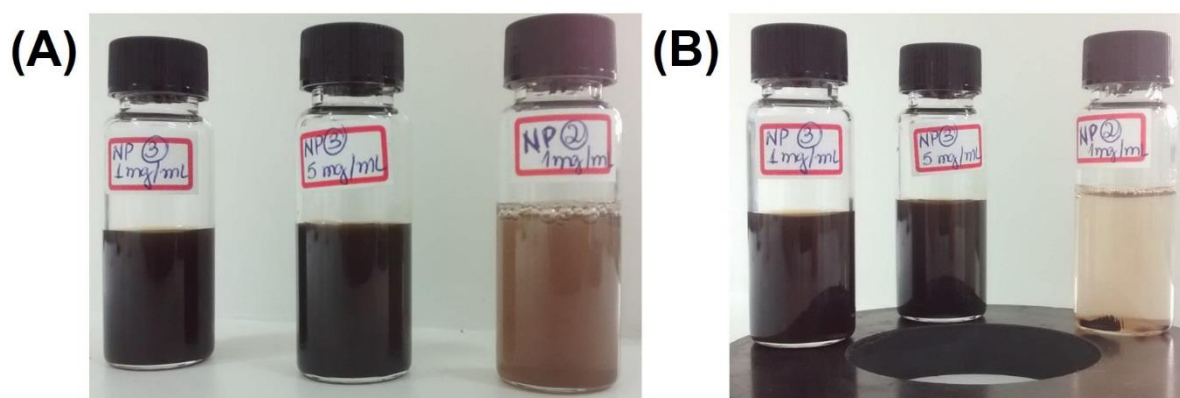


Figura 33 - Suspensões utilizadas para a deposição das nanopartículas de magnetita. Imagens obtidas após término do procedimento de deposição. (A) Suspensões em repouso; (B) Suspensões sob ímã de ferrite, podendo ser observado comportamento magnético da suspensão à direita, preparada a amostra NP 2 (sem citrato) em concentração de 5 mg/mL.

Ao realizar o preparo das suspensões utilizando as amostras NP 2 (sem citrato) e NP 3 (com citrato) percebeu-se dois comportamentos distintos, onde a amostra NP 2 foi ressuspenida em menor tempo e com maior facilidade quando comparada à amostra NP 3. Após a realização do procedimento de deposição das nanopartículas nas membranas porosas, as suspensões também apresentaram comportamentos distintos, sendo que as suspensões da amostra NP 3 permaneceram mais estáveis por período de aproximadamente 15 dias, sem que houvesse a decantação das nanopartículas, enquanto que a suspensão da amostra NP 2 apresentou decantação, sem a interferência de campo magnético, em um período aproximado de 1 hora. O comportamento dessas suspensões em repouso, é observado na Figura 33 (A).

Todavia, ao realizar o teste para verificar o caráter magnético da suspensão utilizando o ímã de ferrite, as suspensões com nanopartículas funcionalizadas não apresentaram comportamento magnético aparente, somente após decorrido período de 7 dias que ele pode ser observado, ainda não muito pronunciado. Porém, após 15 dias pode ser observada a interação das nanopartículas, que aparentavam um aspecto mais fino, com o campo magnético do ímã. Já a suspensão com nanopartículas sem funcionalização, apresentou interação com o campo magnético do ímã instantaneamente. Pode-se alegar que a funcionalização conjuntamente com o período utilizado para que houvesse a ressuspensão dos pós das nanopartículas em banho ultrassônico, permitiu que não houvesse a agregação das nanopartículas em suspensão, evitando a decantação através da repulsão eletrostática promovida pelas cargas superficiais.

Através das observações realizadas, foram definidos mais parâmetros a serem estudados, além das concentrações diferentes das suspensões, como a deposição das nanopartículas com e sem funcionalização e tempos distintos de deposição. Dessa forma, foram realizados mais oito procedimentos de deposição, os quais as membranas modificadas decorrentes desses procedimentos encontram-se na Figura 34.



Figura 34 - Amostras de membranas com a deposição realizada. A ordem, da esquerda para a direita: sem funcionalização, a 1 mg/mL, 1 hora; sem funcionalização, 5 mg/mL, 1 h; sem funcionalização, 1 mg/mL, 2 h; sem funcionalização, 5 mg/mL, 2h; com funcionalização, 1 mg/mL, 1h; com funcionalização, 5 mg/mL, 1h; com funcionalização, 1 mg/mL, 2h; com funcionalização, 5 mg/mL, 2h.

Para as suspensões utilizadas nos procedimentos de deposição, novamente foi realizado o teste com o ímã de ferrite, dessa vez, também antes das membranas serem colocadas nas suspensões, e o comportamento apresentado pelas nanopartículas foi o mesmo encontrado anteriormente, onde as suspensões com

nanopartículas funcionalizadas não apresentaram, aparentemente, interação com o campo magnético nos primeiros 7 dias decorridos da deposição, enquanto que as suspensões com nanopartículas sem funcionalização apresentaram interação instantaneamente. Com isso, pode-se inferir que, no processo de deposição, a presença das membranas não modificou o caráter magnético das nanopartículas em suspensão, fazendo com que seja uma etapa de fácil reprodutibilidade com os parâmetros, concentração e tempo de deposição, controlados.

A presença das nanopartículas na estrutura porosa das membranas vítreas não pode ser determinada através da obtenção dos espectros de difração de raios-X, como observado na Figura 35, onde tem-se a comparação entre os espectros das amostras (a) nanopartículas sem funcionalização; (b) membranas inorgânicas porosas sem deposição; (c) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 1 hora; (d) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 2 horas.

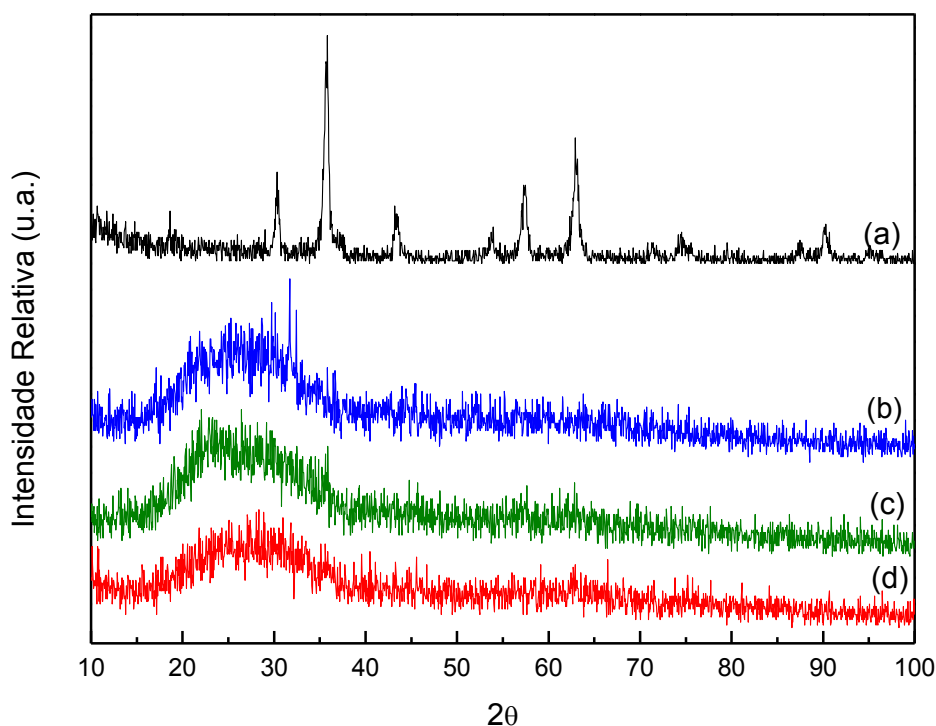


Figura 35 - Comparação entre os espectros das amostras (a) nanopartículas sem funcionalização; (b) membranas inorgânicas porosas sem deposição; (c) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 1 hora; (d) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 2 horas.

Devido a elevada presença de ruídos e a não existência de picos intensos característicos das nanopartículas de magnetita, a determinação da efetividade da deposição não pode ser eficaz através desta técnica. Apenas é visualizada o alargamento das bandas, tanto para (c) e (d). Ainda, para tentar definir um pouco melhor as curvas dos espectros da Figura 35, foi realizado um tratamento matemático para eliminação parcial de ruídos e tentativa de estipular a presença de picos nos espectros, apresentado na Figura 36.

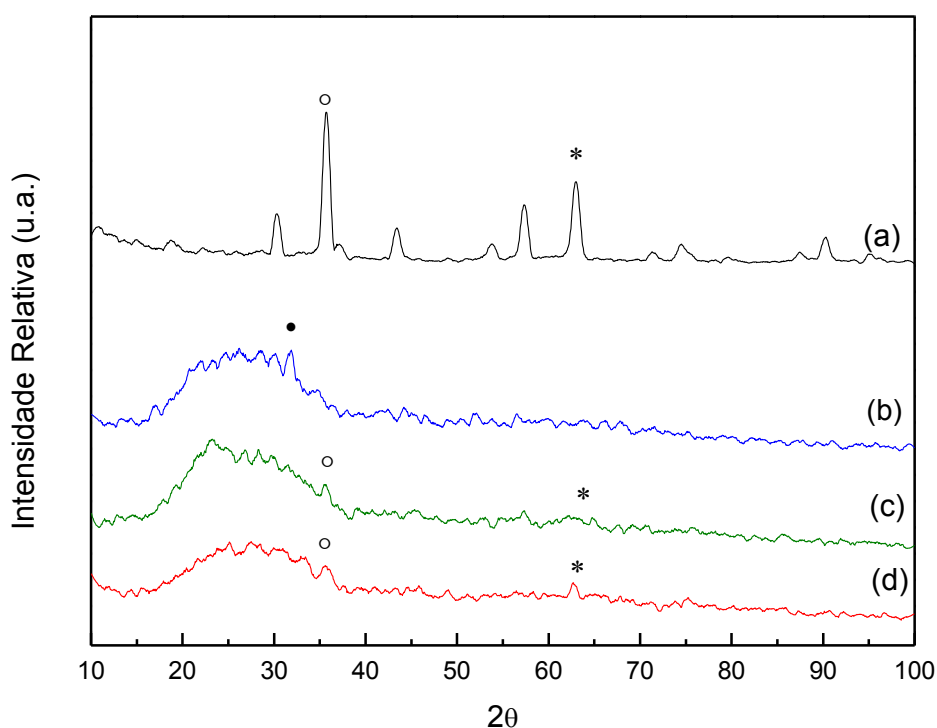


Figura 36 - Comparação entre os espectros, após realização de tratamento matemático para eliminação de ruídos. Amostras analisadas: (a) nanopartículas sem funcionalização; (b) membranas inorgânicas porosas sem deposição; (c) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 1 hora; (d) membranas inorgânicas com deposição de 5 mg/mL, por 2 horas. • NaCl; ○ Fe₃O₄ (plano (311)); * Fe₃O₄ (plano (440)).

A partir da análise das Figuras 35 e 36, pode-se perceber um comportamento de alargamento da banda para as amostras de membranas inorgânicas as quais passaram pelo procedimento de deposição. Na Figura 36 (b), é estipulada a presença de um pico em 2θ igual a 32° , como discutido anteriormente, característico da estrutura

do cloreto de sódio. Porém, em (c) e (d), é verificado o alargamento da banda, com a presença de picos de muito baixa intensidade, em 2θ igual a $35,78^\circ$, para ambas as curvas, em angulação idêntica à encontrada para a curva (a). Ainda, também é encontrada em 2θ igual a $62,73^\circ$, nas curvas (c) e (d), picos de muito baixa intensidade, que ocorrem nas estruturas das nanopartículas e não são evidenciados na curva (b). É importante salientar que essas estimativas não fornece informações que possam determinar a presença da estrutura cristalina da magnetita no material de amostra, uma vez que estão associados aos ruídos das medidas e a erros intrínsecos ao tratamento matemático realizado.

Uma das hipóteses que podem ser sugeridas para o não aparecimento dos picos característicos da estrutura da magnetita nos espectros apresentados está no fato de que a quantidade, em massa e concentração, das nanopartículas na estrutura porosa é muito pequena, fazendo com que o caráter amorfo da estrutura porosa seja predominante.

Todavia, através das análises por MEV e EDS, foi possível determinar a presença das partículas de óxido de ferro incorporadas à estrutura porosa das membranas, sendo demonstradas através das micrografias da Figura 37.

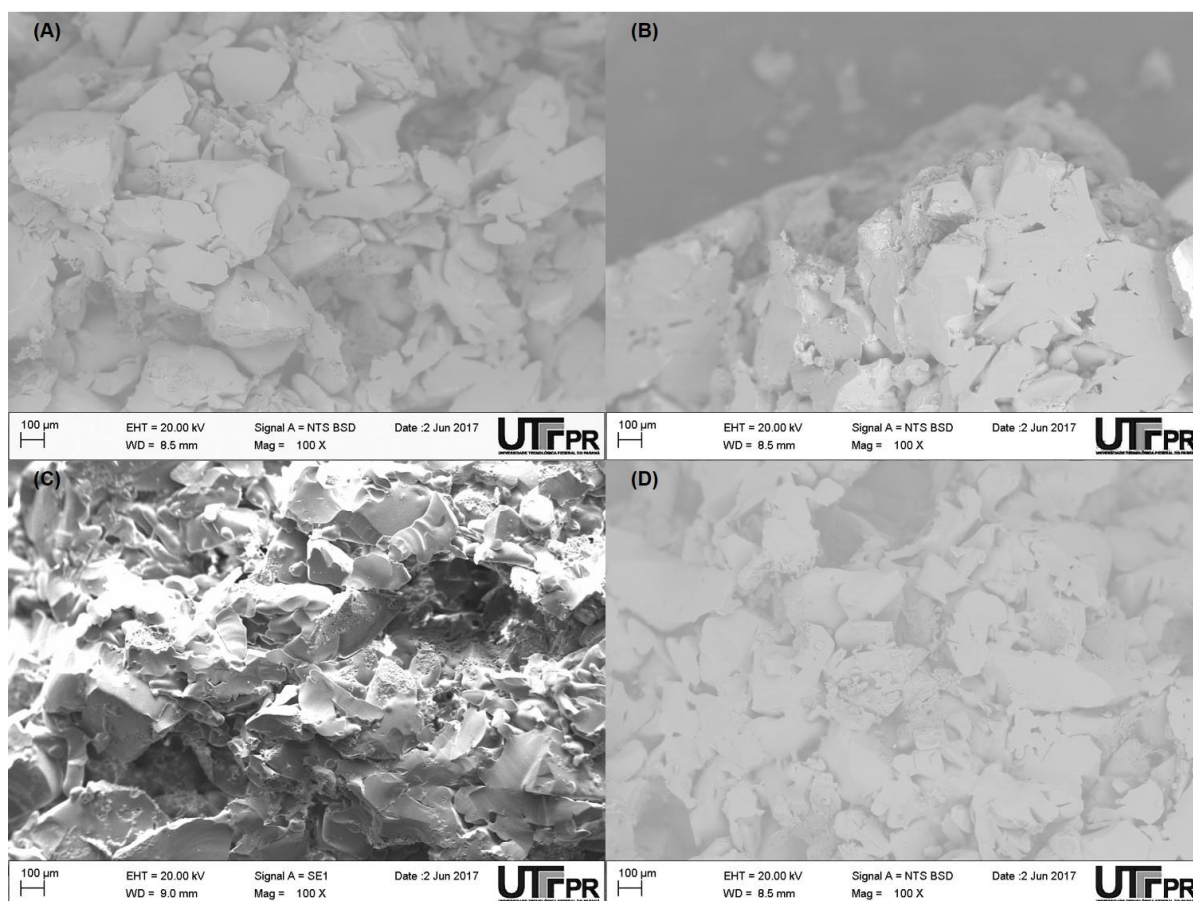


Figura 37 – (A) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 1 hora de deposição. (B) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 2 horas de deposição. (C) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro com funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 1 hora de deposição. (D) Membrana inorgânica porosa com deposição de nanopartículas de óxido de ferro sem funcionalização, em concentração 5 mg/mL em 2 horas de deposição. Todos os aumentos a 100x.

É possível verificar, na Figura 37, que todas as estruturas porosas das membranas com a deposição das nanopartículas apresentam o mesmo aspecto de distribuição de poros aleatório e com morfologias não definidas, assim como apresentado pelas membranas sem deposição.

A Figura 38 apresenta a imagem das membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 1 hora. Foi realizada a caracterização por EDS, nos pontos demarcados na Figura 38 (B). As concentrações dos elementos presentes na amostra estão contidas na Tabela 5.

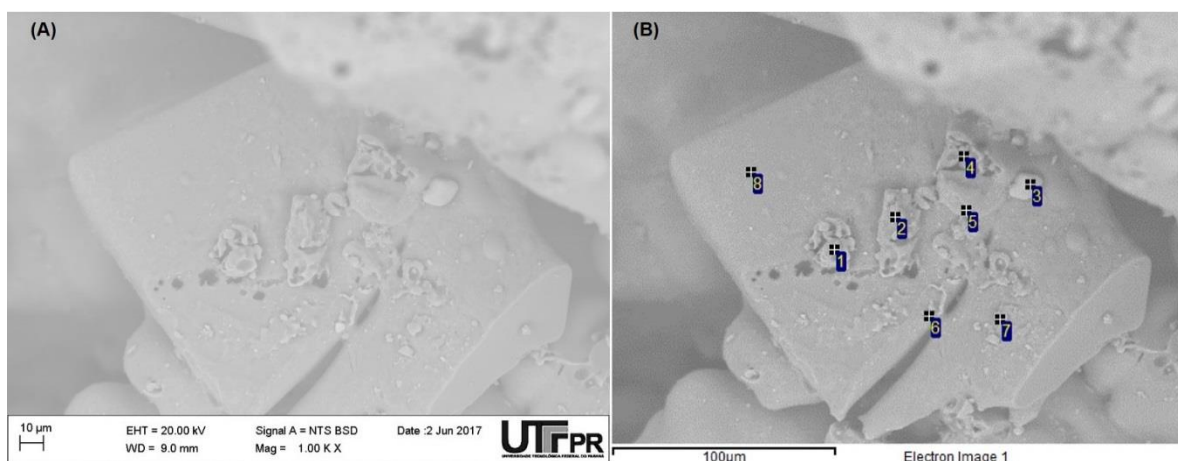


Figura 38 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 1 hora. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.

Tabela 5 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 37 (B).

Regiões	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Ti	Sn
1	-	51,88	9,10	0,24	0,74	29,31	0,65	7,80	0,29	-	-
2	29,26	40,83	5,91	0,14	0,46	17,29	0,35	4,60	1,17	-	-
3	17,70	19,08	1,91	-	0,25	4,34	-	0,90	55,17	0,66	-
4	35,76	39,34	4,51	-	0,42	15,33	0,31	3,34	0,98	-	-
5	23,99	34,29	5,18	-	0,50	24,71	0,33	6,15	4,85	-	-
6	26,62	34,74	3,14	-	0,39	9,16	-	1,69	24,27	-	-
7	31,89	43,43	4,49	-	0,41	14,19	0,20	2,94	2,46	-	-
8	29,16	39,97	5,40	-	0,71	20,08	-	4,15	-	-	0,53

Para esta amostra designada, o conjunto dos resultados permite inferir a presença das nanopartículas de magnetita nos poros das membranas, sendo que, em determinadas regiões, como a demarcada como 3, são constatados aglomerados das nanopartículas, cuja concentração de ferro ultrapassa 55%. Ainda, devido a imagem ter sido obtida através de elétrons retroespalhados, pode-se verificar uma leve mudança de intensidade entre as regiões com maior porcentagem do composto de ferro.

A Figura 39 apresenta a imagem das membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2 horas. Foi realizada a caracterização por EDS, nos pontos demarcados na Figura 39 (B). As concentrações dos elementos presentes na amostra estão contidas na Tabela 6.

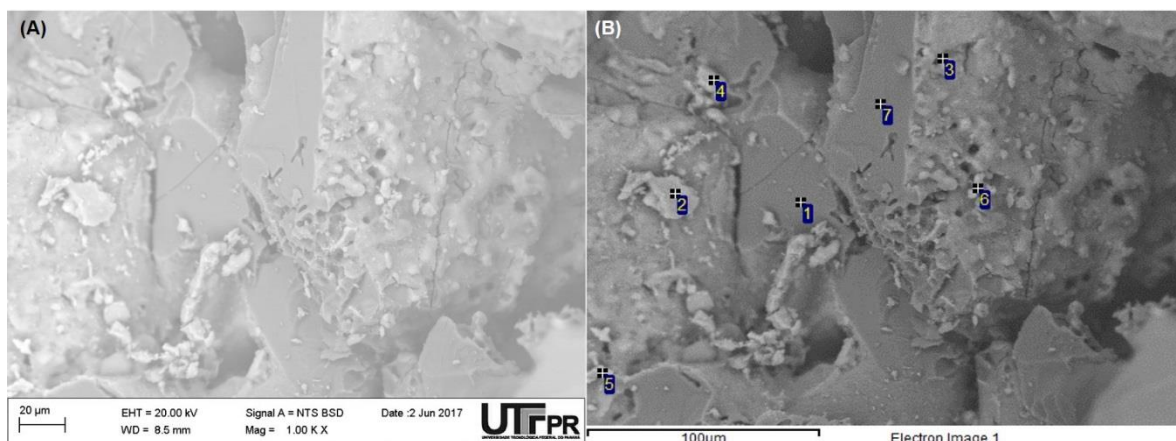


Figura 39 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas sem funcionalização, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2 horas. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.

Tabela 6 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 38 (B).

Regiões	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe
1	27,67	45,39	6,53	0,15	0,39	15,82	-	3,00	1,04
2	26,39	30,74	0,64	-	0,18	2,14	-	0,46	39,45
3	28,25	41,55	2,29	-	0,29	8,93	0,19	2,60	15,90
4	28,73	34,87	3,17	-	0,35	7,40	0,19	1,58	23,72
5	30,00	36,87	0,75	-	-	2,49	-	0,55	29,34
6	28,73	32,93	1,24	-	0,18	3,51	-	1,00	32,41
7	31,25	43,33	5,95	-	0,61	15,31	0,10	2,99	0,47

Para esses resultados apresentados, é possível inferir que o processo de deposição foi mais homogêneo do que o apresentado anteriormente, sendo que a única mudança ocorrida entre suas execuções foi referente ao tempo de deposição. Assim, pode-se dizer que o tempo de 2 horas é mais efetivo para promover deposições mais homogêneas para nanopartículas sem funcionalização.

Para determinar a morfologia dos aglomerados de nanopartículas depositados sobre a superfície dos poros destas membranas, foi escolhida uma região em que apresentou teor de ferro superior a 25%, e obteve-se a imagem com aumento de 10.000x, podendo ser estipulado o diâmetro médio desses aglomerados, como consta na Figura 40.

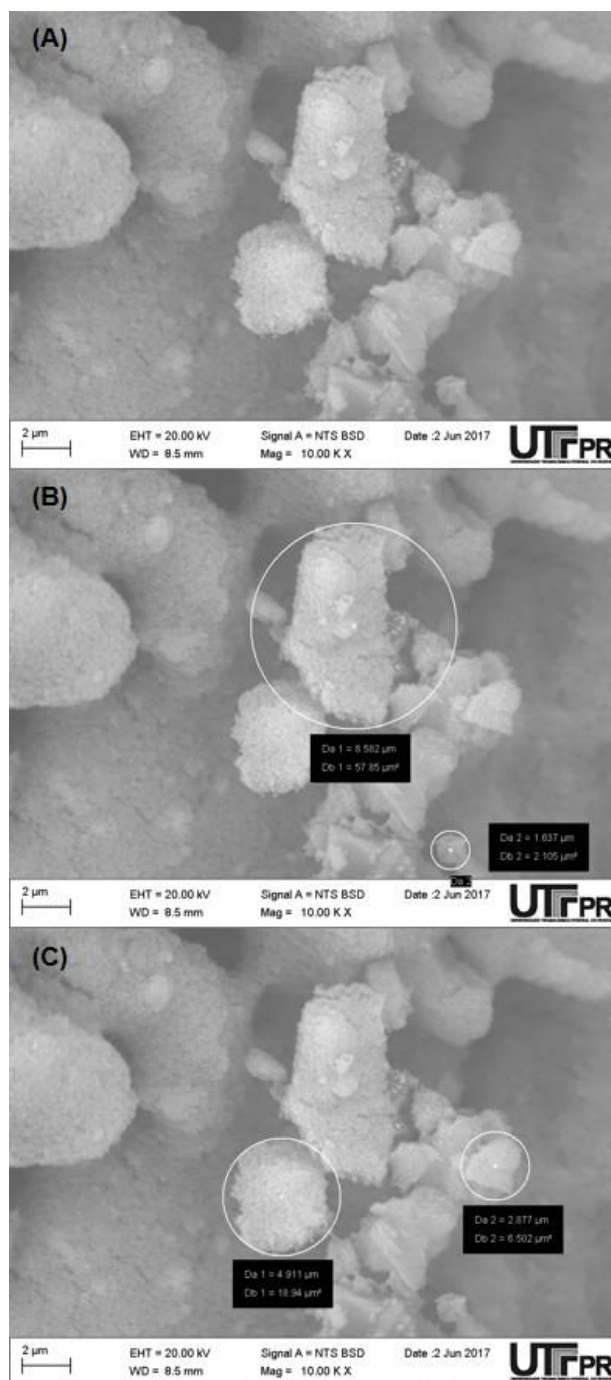


Figura 40 – Em (A) visão geral; (B) Diâmetro 1 = 8,582 μ m e Diâmetro 2 = 1,637 μ m; (C) Diâmetro 1 = 4,911 μ m e Diâmetro 2 = 2,877 μ m.

Os aglomerados de nanopartículas apresentaram morfologia homogênea, podendo inferir que as nanopartículas que os compõem são, aproximadamente, esféricas. Os diâmetros médios dos aglomerados obtidos são 8,582 μ m, 4,911 μ m, 2,877 μ m e 1,637 μ m.

Já a Figura 41 apresenta as membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas funcionalizadas, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2

horas. Foi realizada a caracterização por EDS, nos pontos demarcados na Figura 41 (B). As concentrações dos elementos presentes na amostra estão contidas na Tabela 7.

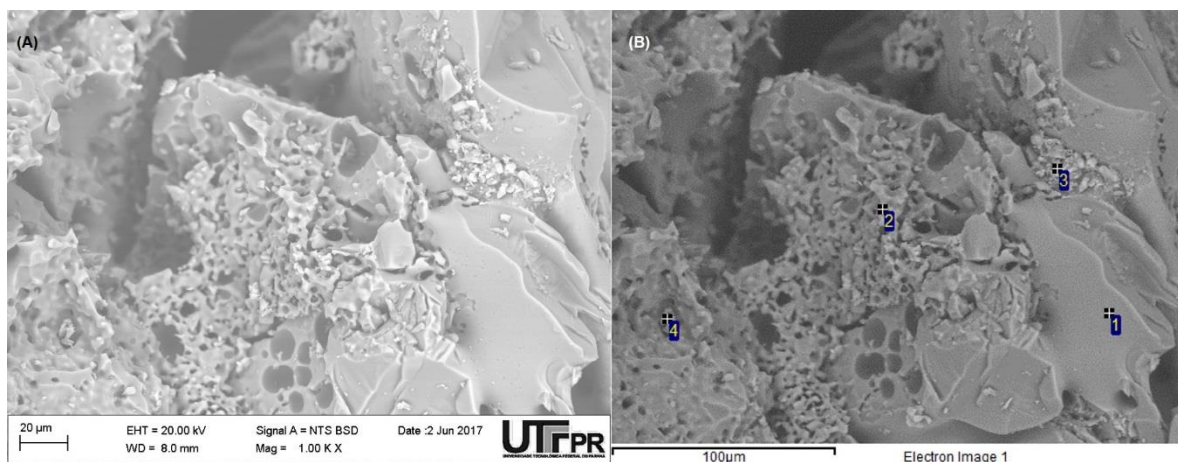


Figura 41 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas funcionalizadas, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 2 horas. (B) Demarcação dos pontos onde foram obtidas as análises químicas.

Tabela 7 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 40 (B).

Regiões	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
1	-	47,07	9,94	0,31	0,78	34,29	0,36	0,21	7,04	-
2	-	49,96	8,55	-	0,89	33,41	0,54	0,21	5,99	0,45
3	26,56	37,78	1,67	-	0,42	8,77	0,34	-	5,46	19,01
4	59,75	-	-	-	6,98	8,63	-	-	-	24,64

A partir destes resultados, infere-se que a deposição ocorrendo com nanopartículas funcionalizadas em tempo de 2 horas, também proporcionou regiões com efetividade de deposição, principalmente aquelas em que existe maior concentração de poros estruturais.

A deposição que ocorreu em tempo de 1 hora é visualizada na Figura 42. Foi realizada a caracterização por EDS, nas regiões demarcadas na Figura 42 (B). As concentrações dos elementos presentes na amostra estão contidas na Tabela 8.

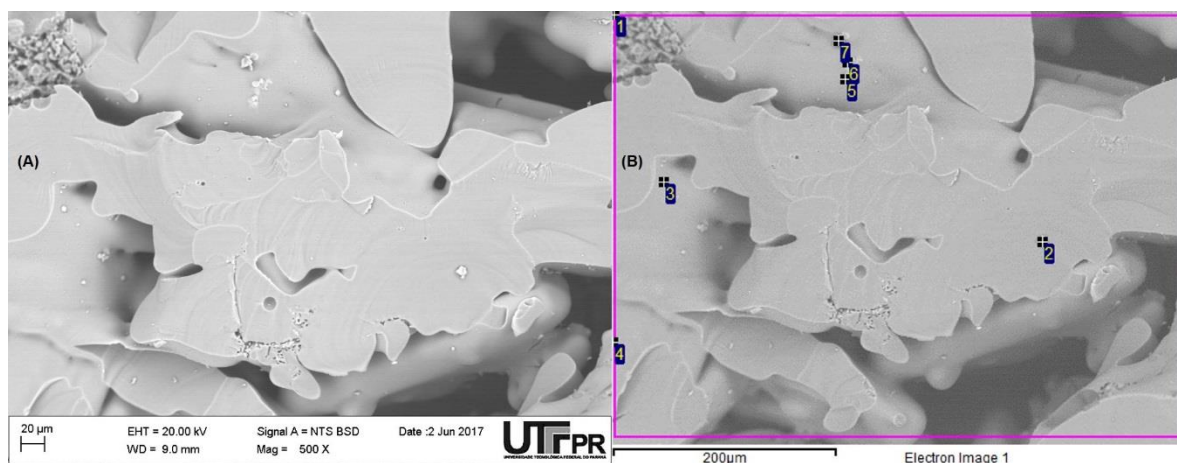


Figura 42 - (A) Membranas inorgânicas porosas com deposição de nanopartículas funcionalizadas, em concentração de 5 mg/mL, com o tempo de 1 hora. (B) Demarcação das regiões onde foram obtidas as análises químicas.

Tabela 8 - Análise química por EDS. Concentrações dos elementos presentes nas regiões demarcadas na Figura 41 (B).

Regiões	C	O	F	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
1	32,32	39,66	-	5,50	0,47	17,89	0,15	-	4,00	-
2	38,38	35,17	-	3,82	0,45	17,71	-	-	4,47	-
3	-	48,58	-	10,30	0,90	32,85	0,82	0,27	6,28	-
4	31,79	36,95	-	5,82	0,53	20,37	0,16	-	4,39	-
5	31,73	38,78	-	1,91	0,28	9,88	0,18	-	5,43	11,80
6	31,06	32,20	5,28	4,95	0,42	15,10	0,20	-	5,25	5,55
7	32,18	44,71	-	5,72	0,36	14,13	0,28	-	2,62	-

Para os resultados apresentados, verifica-se que não houve uma deposição efetiva nas regiões lisas dos poros através da deposição de nanopartículas funcionalizadas. Porém, em regiões com poros estruturais e internos aos grãos, verifica-se a existência de compostos de ferro. Ainda, para se constatar a presença das nanopartículas através do EDS, fez-se o mapeamento para demonstrar a presença do elemento ferro na matriz das membranas de vidro, como consta na Figura 43.

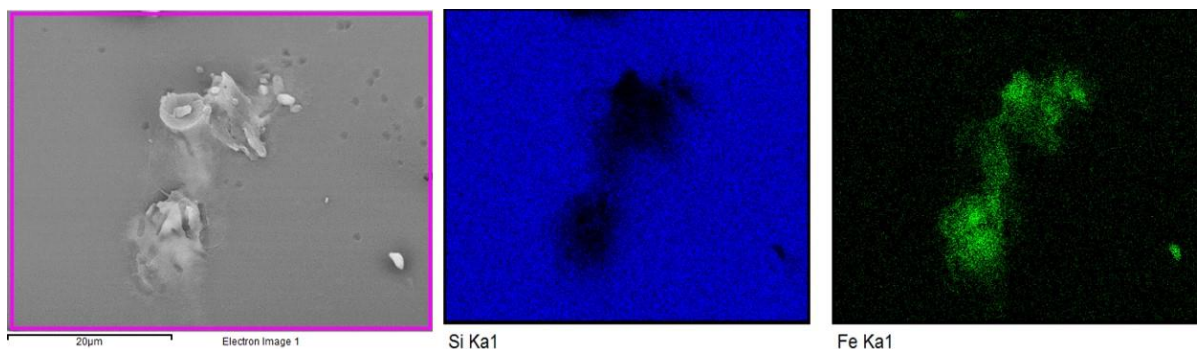


Figura 43 - Região da membrana com deposição de nanopartículas funcionalizadas, com concentração de 5 mg/mL, durante 1 h. Aumento de 5.000x. Em (b), evidenciada a matriz vítrea constituída pelo elemento Si. Em (c), evidenciada a presença do elemento ferro.

Através da imagem obtida por elétrons retroespalhados, pode-se verificar a diferença de intensidades nas regiões apresentadas, o que poderia indicar a presença de partículas com composição diferentes da matriz, como o aglomerado na parte inferior esquerda. Porém, essa constatação fica evidente através do mapeamento fornecido pela análise de EDS, onde, em azul, evidencia-se a presença do elemento silício, o principal constituinte da matriz vítrea, e, em verde, a presença do elemento ferro, constituinte das nanopartículas de magnetita, indicando a deposição na matriz das membranas vítreas porosas.

7 CONCLUSÃO

A proposta do presente trabalho foi a fabricação de membranas porosas a partir do vidro reciclado com superfícies funcionalizadas através da deposição de nanopartículas magnéticas, de forma a proporcionar propriedades catalíticas e magnéticas, além da sua característica básica de filtração, para ser caracterizado como uma proposta de um novo material multifuncional que possa ser aplicado em âmbito industrial e com uma metodologia de baixo custo.

A reprodução das membranas inorgânicas porosas baseou-se na metodologia relatada por Vieira (2002), porém foram realizadas modificações nas condições de processamento para se obter uma estrutura com maior porosidade aparente. Assim, as melhores condições avaliadas para a fabricação das membranas inorgânicas porosas foram a utilização de pós de vidro reciclado que ficaram retidos no Mesh 80, após moagem em moinho de jarros e classificação em jogo de peneiras. Foram utilizados 20% do sal cloreto de sódio como fase formadora de poros não sinterizável. A sinterização foi realizada utilizando ciclo térmico com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Dessa forma, foram obtidas membranas inorgânicas com distribuição de poros aleatória e morfologia heterogênea, sendo que é evidenciada a formação de poros interconectados e, também, poros na estrutura do vidro, através de MEV.

Ainda, foi estudada e reproduzida a síntese de nanopartículas de óxido de ferro via rota de coprecipitação. Foram verificadas que as melhores condições para a obtenção de partículas magnéticas são a utilização de soluções preparadas no mesmo dia de realização da síntese, utilização de solução básica NH_4OH em concentração 7,27 M, taxa de adição da solução básica às soluções de íons ferro igual a 7 gotas/min, equivalente a 0,4 mL/min, e velocidade de agitação em 600 rpm. Por este método, foram obtidas nanopartículas com e sem funcionalização que apresentaram interação com o campo magnético de ímãs de ferrite tanto na forma de pós quanto em suspensão. Além do mais, foi evidenciada a síntese do composto magnetita através das técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e difração de raios-X.

O principal diferencial inovador deste trabalho encontra-se na etapa de deposição das nanopartículas sintetizadas na matriz porosa das membranas inorgânicas, de forma a proporcionar novas características para este material. Foram consideradas diferentes concentrações de nanopartículas e tempo de deposição como parâmetros de estudo, bem como avaliadas as deposições de nanopartículas com e sem funcionalização. Pode-se inferir, através dos resultados obtidos pela técnica de MEV e EDS, que as deposições foram promovidas em todas as condições avaliadas. Todavia, para as deposições utilizando nanopartículas sem funcionalização e com um tempo de 2 horas de procedimento, foram observados os melhores resultados, tendo uma maior e mais homogênea distribuição de nanopartículas e seus aglomerados depositados na estrutura porosa do material vítreo. Além disso, através da técnica de DRX não foi possível constatar a deposição das nanopartículas nas superfícies das membranas inorgânicas porosas.

Pode ser concluído que a metodologia desenvolvida e estudada nesse trabalho é capaz de fornecer resultados efetivos na obtenção de estruturas porosas com superfícies modificadas pela deposição de nanopartículas, bem como iniciar o desenvolvimento de materiais multifuncionais para serem aplicados em áreas como separação magnética, biosseparação e catálise.

REFERÊNCIAS

ALVES, T. M. M. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2007.

ASSIS, O. B. G.; PATERNO, L. G. Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos. **Cerâmica**, v. 57, p. 422–427, 2011.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M. Modified iron oxide nanomaterials: Functionalization and application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 117–133, 2016.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2^a ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BALLESTEROS, C. A. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄@Au e desenvolvimento de sensores para aplicações em nanomedicina**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), 2012.

BARREIRA, S. V. P. **Superfícies funcionalizadas: Preparação, caracterização por espectroscopia vibracional, propriedades e aplicações**. 2004. 267 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.

BINI, R. A. **Síntese e Funcionalização de Superfície de Óxido de Ferro Superparamagnético**. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARRILLO, J. M. Y.; DOBRYNIN, A. V. Layer-by-layer assembly of charged nanoparticles on porous substrates: Molecular dynamics simulations. **ACS Nano**, v. 5, n. 4, p. 3010–3019, 2011.

CASTILHO, A. P. DE O. R. DE. **Nanofilmes com óxidos de ferro nanoestruturados e biopolímeros depositados por automontagem**. 2014. 84 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanobiotecnologia) - Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília (UnB), 2014.

DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

DUŠAK, P. **Magnetic Nanoparticles for Selective Magnetic Separation in Biotechnology**. 2015. 146 f. Tese (Doutorado) - Jožef Stefan International

Postgraduate School, 2015.

FLEET, M. E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 62, n. 1, p. 75–82, mar. 1986.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. In: **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. 1. ed. Atheneu, 2012. p. 269–288.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HALLIDAY, D. **Fundamentos de física: Eletromagnetismo**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HE, Q. et al. **Monodisperse Magnetite Nanoparticles Synthesis and Their Thermal-Stability**. 2007 1st International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. **Anais...Wuhan, China: IEEE, 2007**. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4272773/>>

HOLA, K. et al. Tailored functionalization of iron oxide nanoparticles for MRI, drug delivery, magnetic separation and immobilization of biosubstances. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 6, p. 1162–1176, 2015.

HOLLAND, H.; YAMAMURA, M. **Síntese de nanopartículas de magnetita via irradiação de micro-ondas com adição de surfactante e caracterização**. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais**. Joinville: 2012

HUBER, D. L. Synthesis , Properties , and Applications of Iron Nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482–501, 2005.

KALSKA-SZOSTKO, B. et al. Thermal treatment of magnetite nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 1385–1396, 2015.

KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, p. 111–114, abr. 2002.

KWON, J. H.; WILSON, L. D.; SAMMYNAIKEN, R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites. **Synthetic Metals**, v. 197, p. 8–17, 2014.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade

Federal de Minas Gerais, 2008.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água**. 2006. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Programa de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

MAITI, D. et al. Phase Evolution and Growth of Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Hydrazine Addition During Sonication. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 8, p. 3637–3644, 7 ago. 2013.

MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Goiás, 2016.

MUDLER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2^a Ed. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PALLAVICINI, P. et al. Spectroscopic evaluation of surface functionalization efficiency in the preparation of mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on glass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 2, p. 432–438, 2009.

PALLAVICINI, P. et al. Self-assembled monolayers of silver nanoparticles firmly grafted on glass surfaces: Low Ag⁺ release for an efficient antibacterial activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, n. 1, p. 110–116, 2010.

PANKHURST, Q. A et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R167–R181, 2003.

PANTA, P. C. **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético**. 2013. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

RANGEL, M. D. C. Membranas inorgânicas e reatores catalíticos. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 486–492, 1997.

RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 299–305, 2000.

ROSSI, L. M.; GARCIA, M. A S.; VONO, L. L. R. Recent Advances in the Development of Magnetically Recoverable Metal Nanoparticle Catalysts. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 1959–1971, 2012.

ROTH, H.-C. et al. Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: A model based study. **Journal of**

Magnetism and Magnetic Materials, v. 377, p. 81–89, 2015.

SAYAR, F.; GÜEN, G.; PIŞKIN, E. Magnetically loaded poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) nano-particles. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 9, p. 965–978, 2006.

SILVA, F. A.; LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 276–282, 2006.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.

SILVA, A. F. DA. **Caracterização e determinação da ocupação catiônica de nanopartículas de magnetita dopadas com ítrio**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, 2015.

SINNECKER, P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfo. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 396–405, 2000.

SOUZA, A. T. DE. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011.

SULEIMAN, J. S. et al. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta**, v. 77, n. 5, p. 1579–1583, 2009.

TAUXE, L. et al. **Essentials of Paleomagnetism**. 4^a Web ed.

UTKAN, G. et al. Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymer coated forms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 2, p. 372–379, 2011.

VIEIRA, D. C.; ASSIS, O. B. G. XRD investigation of phases induced by additions of NaCl and MgCO₃ during open-pore glass processing. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 22, p. 1975–1977, 2000.

VIEIRA, D. DO C. **Fabricação de elementos vítreos porosos para o depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas**. 2002. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Interunidades em Engenharia e Ciências dos Materiais, USP - Universidade de São Paulo, 2002.

WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015a.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

WU, Y. et al. Magnetic Nanoparticle for Biomedicine Applications. **Journal of Nanotechnology: Nanomedicine& Nanobiotechnology**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2015b.

YAMAURA, L. C. B. S. AND M. Uranium Removal By Chitosan Impregnated With Magnetite Nanoparticles: Adsorption and Desorption. **International Nuclear Atlantic Conference**, v. 5, n. 4, p. 283–289, 2009.

ZHU, Y.; WU, Q. Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, n. 3, p. 393–396, 1999.