



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E NANOBIOTECNOLOGIA – PPG/NANO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE FILME MAGNÉTICO UTILIZANDO MAGUEMITA
RECOBERTA COM ÓLEO DE COPAÍBA**

JULIANA BESSA DE ALMEIDA

Brasília – DF, setembro de 2014.

JULIANA BESSA DE ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE FILME MAGNÉTICO UTILIZANDO MAGUEMITA
RECOBERTA COM ÓLEO DE COPAÍBA**

ORIENTADORA:

PROF.^a DR.^a LUCIENE BATISTA DA SILVEIRA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

Brasília – DF, setembro de 2014.



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E NANOBIOTECNOLOGIA

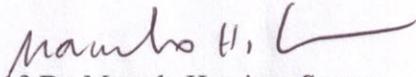
Dissertação de Mestrado

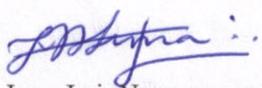
Juliana Bessa de Almeida

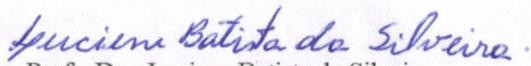
Título:

**“DESENVOLVIMENTO DE FILME MAGNÉTICO
UTILIZANDO MAGUEMITA RECOBERTA COM ÓLEO
DE COPAÍBA.”**

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa
Presidente
UnB / Nano


Prof. Dr. Jorge Luis Nepomuceno de Lima
Membro Titular Externo não Vinculado ao Programa
DFIS/UNIR


Profa. Dra. Luciene Batista da Silveira
Orientador
Membro Titular Externo Vinculado ao Programa
DFIS/UNIR

Brasília, 26 de setembro de 2014.

*A Deus pela sua infinita misericórdia,
A meu esposo Junior e a minha filha Isabela, pela
compreensão, amor e pela paciência durante estes
anos.
Amo vocês incondicionalmente.*

Dedicatória

A minha filha Isabela Bessa de Almeida Batista o ser mais querido por mim a quem quero deixar todo meu exemplo na vida e principalmente na vida acadêmica, você é a minha maior alegria.

Ao meu amado esposo Milton Vicente Batista Junior, pelo seu amor, carinho e paciência incondicionais principalmente quando precisou ser pai e mãe de nossa tão desejada filha, cumprindo um papel fundamental em nosso lar.

A minha mãe Ana Ramos Bessa e meu pai João Martins de Almeida, sou grata a Deus por ser filha de vocês, pois me ensinaram valores triviais em minha vida. E também minha irmã Jéssica Ramos de Almeida, meu cunhado Robson Reis dos Santos e meus sobrinhos Amanda Almeida Alexandrino e Felipe Almeida Reis.

Ao amigo que vivenciou e me encorajou em várias de nossas empreitadas acadêmicas e profissional Ernani Marco Rodrigues dos Reis.

À amiga Letícia Farage de Carvalho e Patricia Matos Viana Almeida, mesmo com a distância sempre estaremos juntas.

Aos sogros Milton Vicente Batista e Eunice Aquino Batista que sempre me apoiaram e me ajudaram a cada dia de estudo, a cada viagem contribuindo de todas as formas possíveis, a cunhada Adriana Aquino Batista, sobrinha Clarissa Raphaela Batista Rodrigues, a amiga Juraci Rodrigues agradeço a todos os membros dessa família.

À Lurdes de Fátima Francisconi que nos últimos anos me mostrou um verdadeiro sentido de família, pelo apoio moral, familiar, dedicação e grande exemplo de profissional.

A Sra. Alda Lúcia Lima e Silva, seu esposo Sr. José Rolim da Silva e família pela acolhida no início deste projeto.

A todos os meus amigos de curso e de trabalho que sempre me apoiaram e me passaram palavras de incentivo nos momentos onde tudo parecia impossível, o meu muito obrigada!

Agradecimentos

À Professora Dr.^a Luciene Batista da Silveira, pela orientação desta dissertação, pela confiança depositada em mim na realização não somente deste trabalho, mas também de todos os trabalhos que já realizamos juntas e principalmente pela oportunidade de me permitir crescer neste meio científico totalmente diferente da realidade em que me encontrava.

Ao Professor Dr. Judes Gonçalves dos Santos, pelo vasto tempo cedido a mim para discussões principalmente neste trabalho, pela quantidade de ajuda imensurável no Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo, pela confiança na participação de outros trabalhos.

Ao Weslei da Silva Ramos pela colaboração na confecção do aparelho de imersão vertical *Dip Coating*.

Ao Luis Miguel Ramires pelas medidas de DRX e FTIR/ATR.

Ao Thiago Aparício Salgado Beleza pelos ensinamentos e discussões nas medidas de FTIR.

Ao Laffert Gomes Ferreira da Silva ao Luciano Vieira Aguiar pela ajuda no laboratório e em discussões.

Ao coordenador do curso Professor Dr. Sebastião Willian da Silva pelo auxílio e ajuda administrativa no PPGNANO.

À Kelly Cristina, da secretaria do Programa de Pós-Graduação por todo apoio administrativo.

Ao INCT Centro-Oeste e Norte de Nanobiotecnologia e a CAPES, por fornecerem os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

*“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas,
mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os
pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito,
porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem
nem vitória, nem derrota.”*

(Theodore Roosevelt)

*Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temereis
mal nenhum, porque tu estás comigo.*

(Salmo 23)

Resumo

Esta pesquisa teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes finos magnéticos utilizando nanopartículas de maguemita. Para este estudo primeiramente foram sintetizadas nanopartículas de maguemita por meio da técnica de coprecipitação em meio aquoso, funcionalizadas com ácido oléico depois inserido em polímero de óleo de copaíba *in natura* e em polímero extraído do óleo de copaíba utilizando condensação química formadas pelas adições de 20% de ácido glicólico e etileno glicol, e também 30% de ácido glicólico e etileno glicol. As amostras de filmes finos foram preparadas com fluído magnético formado pelas nanopartículas de maguemita e óleo de copaíba, foi empregado o método imersão vertical *Dip Coating*. As seguintes técnicas foram utilizadas para realizar a caracterização dos materiais sintetizados: difração de raios X (DRX), ultra violeta-visível e infra vermelho próximo (UV-VIS-NIR), Espectroscopia Fotoacústica, infra vermelho com transformada de fourier (FTIR) e Microscopia óptica.

A espectroscopia UV-VIS-NIR foi utilizada para caracterizar as amostras de: óleo vegetal de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de nanopartícula (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de nanopartículas (OM), Polímero a (Pa) que contém 20% de AG 20% de EG e Polímero b (Pb) com 30% de AG 30% de EG. PaC, PaM, PbC, PbM e também para caracterizar os filmes produzidos a partir desses fluidos. A técnica de DRX foi utilizada estimar o diâmetro médio das nanopartículas de maguemita, o FTIR foi utilizado para obtenção dos agrupamentos químicos presentes nas amostras, a fotoacústica foi utilizada para calcular a difusividade térmica dos filmes e a microscopia óptica para verificar a adsorção dos filmes no substrato.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, fluídos magnéticos, filmes de monocamadas.

Abstract

This research aimed to synthesize and characterize magnetic thin films using nanoparticles of maghemite. For this first study of maghemite nanoparticles were synthesized by coprecipitation technique in aqueous medium, then inserted into functionalized polymer copaiba oil fresh and polymer extracted from Copaiba oil using chemical condensation oleic acid formed by additions of 20% glycolic and ethylene glycol, as well as 30% glycolic acid and ethylene glycol. The thin film samples were prepared with magnetic fluid formed by nanoparticles of maghemite and copaiba oil, we used the vertical dipping method Dip Coating. The following techniques were used to perform the characterization of the synthesized materials: X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible and near infrared (UV-VIS-NIR), Photoacoustic Spectroscopy, infrared fourier transform (FTIR) and optical microscopy.

The UV-VIS-NIR spectroscopy was used to characterize the samples: vegetable oil copaiba (O), copaiba oil 100 μ L nanoparticle (OC), copaiba oil 1000 μ L nanoparticles (OM), Polymer a (Pa) containing 20% Ag and 20% EG Polymer B (Pb) with 30% Ag 30% EG. PaC, PaM, PbC, PBM and also to characterize the films produced from these fluids. The XRD technique was used to estimate the average diameter of the maghemite nanoparticles, the FTIR was utilized to obtain the chemical moieties in the samples, the photoacoustic was used to calculate the thermal diffusivity of the films and optical microscopy to verify the adsorption of the films substrate.

Keywords: Magnetic nanoparticles, magnetic fluids, films monolayers.

Sumário

Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Figuras.....	xv
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xxi
Capítulo 1 - Introdução.....	25
1.1 Motivação.....	25
1.2 Objetivo.....	25
1.3 Óleos.....	26
1.3.1 Óleos Vegetais.....	26
1.3.2 Óleo de Copaíba.....	27
1.3.2.1 Aplicações.....	29
1.4 Polímeros.....	29
1.4.1 A Importância dos Polímeros de Óleos Vegetais.....	30
1.4.2 Aplicações dos Polímeros.....	30
1.5 Nanopartículas Magnéticas.....	31
1.6 Fluídos Magnéticos.....	32
1.6.1 Tipos de Fluídos Magnéticos.....	33
1.6.2 Síntese dos Fluídos Magnéticos.....	35
1.6.3 Aplicações dos Fluídos Magnéticos.....	36
1.7 Filmes Finos.....	36
1.7.1 Histórico.....	38
1.7.2 Aplicações.....	39
1.8 Método de <i>Dip Coating</i>	40

Capítulo 2 - Preparação das Amostras.....	44
2.1 Materiais Utilizados.....	44
2.2 Preparação do Polímero.....	44
2.3 Preparação das Nanopartículas.....	45
2.4 Preparação dos Fluídos magnéticos.....	47
2.5 Preparação do Substrato.....	48
2.6 Preparação dos Filmes.....	48
Capítulo 3 – Técnicas de Caracterização.....	50
3.1 Difração de Raios X.....	50
3.2 Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	53
3.3 Espectroscopia de Infravermelho FTIR/ATR.....	56
3.4 Espectroscopia Fotoacústica.....	61
3.5 Microscopia Óptica.....	64
Capítulo 4 - Resultados.....	66
4.1 Medidas de Difração de Raios X.....	66
4.2 Medidas de UV-VIS-NIR.....	68
4.2.1 UV-VIS.....	68
4.2.1.1 UV-VIS Fluídos.....	68
4.2.1.2 UV-VIS Filmes.....	71
4.2.2 Medidas NIR.....	75
4.2.2.1 NIR Fluídos.....	75
4.2.2.2 NIR dos Filmes.....	77
4.3 Medidas de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR/ATR.....	79
4.4 Medidas de Fotoacústica.....	82

4.5 Medidas Ópticas.....	84
Conclusões.....	89
Perspectivas Futuras.....	90
Referências Bibliográficas	91

Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Relação das amostras sintetizadas e as respectivas técnicas utilizadas para caracterização.....	42
Tabela 4.1 Posição dos picos de difratograma de raios X comparados com ASTM da amostra de maguemita.....	66
Tabela 4.2 Regiões de agrupamento segundo ficha padrão de FTIR (PERIOTTO, 2012).....	81

Lista de Figuras

Figura 1.1 – (a) Imagem da copaibeira e (b) extração do óleo de copaíba (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).....	28
Figura 1.2 – Numeração e estereoquímica normal dos esqueletos disterpênicos: caurano, clerodano e labdano. Sistema decalínico representado pelos anéis A e B (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).....	29
Figura 1.3 – Representação da célula unitária da magnetita (SANTOS, 2004).....	31
Figura 1.4 – Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo método de <i>Dip Coating</i>	40
Figura 1.5 – Etapas do processo de <i>Dip Coating</i> , (a) imersão, (b) deposição e drenagem, (c) evaporação e (d) processo contínuo (CAO, 2004).....	41
Figura 2.1 – Esquema de extração do polímero do óleo de copaíba por método de condensação.....	45
Figura 2.2 – Esquema de síntese das NPMs de maguemita por método de coprecipitação.....	46
Figura 2.3 – Esquema de preparação das amostras de fluídos magnéticos.....	47
Figura 2.4 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>Dip Coating</i> (NASSAR, 2003).....	49

Figura 3.1 – Difração de raios X (CULLITY, 1978).....	51
Figura 3.2 – Esquema de espectrofotômetro.....	53
Figura 3.3 – Imagens de espectrofotômetro UV-VIS-NIR utilizados neste trabalho.....	55
Figura 3.4 – Reflexão, refração, espalhamento e absorção fazem com que a luz que sai da amostra tenha uma intensidade menor do que a luz que incide (ATKINS & PAULA, 2004).....	55
Figura 3.5 – Esquema de funcionamento FTIR/ATR.....	57
Figura 3.6 – Célula de reflectância total atenuada (STUART, et al., 1996)	59
Figura 3.7 – Esquema de aparelho fotoacústico para medida de difusividade térmica.....	62
Figura 3.8 – Esquema de obtenção de imagem por MO.....	64
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X das NPMs de maguemita.....	67
Figura 4.2 – Espectro de absorção em função do comprimento de onda para amostras de fluídos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 µL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 µL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 µL	

de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM).....69

Figura 4.3 - População nos níveis eletrônicos (N_1/N_2) em função da frequência conforme modelo representado pela Equação 3.4.....70

Figura 4.4 – Espectro UV-VIS de absorção em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo fluído de óleo de copaíba com 100 μl de NPMs (FOC), filme formado por fluído de óleo com 1000 μl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPbM).....72

Figura 4.5 – População nos níveis eletrônicos (N_1/N_2) em função da frequência das amostras FO, FOC, FOM, FPaC, FPaM, FPbC e FPbM conforme modelo representado pela Equação 3.4.....73

Figura 4.6 – Espectro UV-VIS de energia em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo óleo de copaíba (FO), filme formado por fluído de óleo de copaíba com 100 μl de NPMs (FOC), filme formado por fluído de óleo com 100 μl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG

e AG com 1000 µl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 100 µl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 1000 µl de NPMs (FPbM).....75

Figura 4.7 – Espectro NIR reflectância em função do comprimento de onda para amostras de fluídos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 µL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 µL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 µL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 µL de NPMs (PaM), polímero a 30% e 100 µL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 µL de NPMs (PbM).....77

Figura 4.8 – Espectro NIR de transmitância em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo óleo de copaíba (FO), filme formado por fluído de óleo com 100 µl de NPMs (FOC), filme formado por fluído de óleo com 100 µl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 100 µl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 1000 µl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 100 µl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 1000 µl de NPMs (FPbM). 78

Figura 4.9 – Espectro de medida FTIR de Transmitância em função do número de onda para as amostras de óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 µL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 µL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 µL de NPMs (PaC), polímero a 20% e 1000 µL com 1000 µL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 µL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 µL de NPMs

(PbM).....	80
Figura 4.10 – Espectro de FTIR/ATR para a amostra O (óleo de copaíba)	81
Figura 4.11 – Medidas fototérmicas das partículas de γ -Fe ₂ O ₃ , óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μ L de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μ L de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μ L de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μ L de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μ L de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μ L de NPMs (PbM)	83
Figura 4.12 – Difusividade Térmica em função da frequência para as amostras de fluído O, OC, OM, PaC, PaM, PbC, PbM e NPMs de γ -Fe ₂ O ₃	84
Figura 4.13 – Imagem microscópica da amostra de Filme FOC, (a) ampliada 4x, (b) ampli- ada 40 x e (c) ampliada 100x.....	85
Figura 4.14 – Imagem microscópica da amostra de Filme FOM, (a) ampliada 4x, (b) ampli- ada 40x e (c) ampliada 100x	85
Figura 4.15 – Imagem microscópica da amostra de Filme FPaC, (a) ampliada 4x, (b) ampli- ada 40x e (c) ampliada 100x.....	86
Figura 4.16 – Imagem microscópica da amostra de filme FPaM, (a) ampliada 4x, (b) ampli- ada 40x e (c) ampliada 100x	86

Figura 4.17 – Imagem microscópica da amostra de filme FPbC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x 87

Figura 4.18 – Imagem microscópica da amostra de filme FPbM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x 87

Lista de Abreviaturas e Símbolos

A – Constante.

A – Absorbância.

AG – Ácido Glicólico.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

ATR – Reflexão total atenuada.

B – Largura de linha.

c – Concentração.

D – Diâmetro médio das partículas.

DRX – Difração de Raios X.

d – Distância Interplanar.

e – Carga elementar.

EF – Espectroscopia Espectrofotônica.

EG – Etileno Glicol.

E_{LE} - Energia de interação eletrostática.

f – Frequência.

Fe – Ferro

Fe₃O₄ – Magnetita.

γ - Fe₂O₃ – Maguemita.

FM - Fluido Magnético.

FMPNs – Fluido Magnético de nanopartículas.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

g – Fator-g de Landé.

ga – Aceleração gravitacional.

h – Constante de Planck.

I - Radiação incidente transmitida.

I₀ – Radiação incidente.

K_B – Constante de Boltzmann.

kV – Quilo volts.

L – Comprimento interno.

L – Profundidade de penetração.

LB - Langmuir-Blodgett.

LbL - *Layer-by-layer*.

MO – Microscopia óptica.

M_S - Magnetização de saturação.

N_A – Número de avogrado.

NIR – Infravermelho próximo.

n – Número Inteiro.

nm - Nanômetros.

NPMs - Nanopartículas magnética.

O – Óleo.

OC – Óleo com 100 μL.

OM – Óleo com 1000 μL.

Pa – Polímero 20% de ácido glicólico e etileno glicol.

PaC – Polímero com 20% de ácido glicólico e etileno glicol e 100 μL de maguemita.

PaM – Polímero com 20% de ácido glicólico e etileno glicol e 1000 μL de maguemita.

PAS – Espectroscopia fotoacústica.

Pb - Polímero 30% de ácido glicol e etileno glicol.

PbC – Polímero com 30% de ácido glicólico e etileno glicol e 100 μL de maguemita.

PbM - Polímero com 30% de ácido glicólico e etileno glicol e 1000 μL de maguemita.

R – Distância.

RPM - Rotações por Minuto.

T – Temperatura absoluta.

T – Transmitância.

t – Tempo médio para executar a medida.

u.a. - Unidade arbitrária.

UV-VIS – Ultravioleta e visível.

UV-VIS-NIR – Ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

V– Volume.

V_{DWE} – Energia de interação estérica.

w_v – Frequência vibracional.

X_s - Distância entre superfícies.

Z – Concentração de íons.

α – Difusividade térmica.

δ – Espessura.

$\Delta\rho$ – Diferença de densidades da partícula.

$\varepsilon(\lambda)$ – Coeficiente de absorção.

η – Viscosidade.

θ – Ângulo de incidência.

λ – Comprimento de onda.

μ - Momento de dipolo.

μ_0 – Permeabilidade magnética do vácuo.

μL - Microlitros

ξ – Densidade superficial.

ρ_s – Densidade da partícula.

σ – Polidispersão do diâmetro.

σ_c – Densidade superficial de cargas.

Capítulo 1 – Introdução

No capítulo 1 será abordado a motivação e o objetivo para a realização desta pesquisa, também será apresentada uma abordagem sobre óleos e óleos vegetais principalmente óleo de copaíba suas aplicações, polímeros de óleos vegetais, aplicações de polímeros. Apresenta as nanopartículas magnéticas, fluídos magnéticos, sendo estes os materiais utilizados para a fabricação de filmes finos pelo método de *dip coating* sintetizadas neste trabalho.

1.1 Motivação

Em uma constante busca e meios para o desenvolvimento tecnológico como também melhorias para a humanidade a ciência mais especificamente a nanociência tem permitido grandes avanços em diversas áreas. Dentro desse ramo da ciência, o estudo de novos materiais com propriedades diferentes das até então conhecidas são estudadas observando materiais na escala nanométrica, materiais estes que são estudados em forma de Filmes Finos pelas mais diferentes técnicas e métodos.

O desenvolvimento de técnicas baseadas na fabricação de filmes finos, aplicada à ciência dos materiais é, sem dúvida, um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico que experimentamos atualmente. Filmes finos sólidos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas dentre elas, citamos: dispositivos eletrocromáticos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos. As possibilidades de se estender, ainda mais, a gama de aplicações dos materiais (ALVES, 2002).

1.2 Objetivo

Esta pesquisa tem por objetivo obter filmes utilizando o método de *Dip Coating*, sintetizar e caracterizar filmes magnéticos utilizando maguêmita recoberta com óleo de

copaíba.

1.3 Óleos

Óleos são, por definição, substâncias insolúveis (que não se misturam com a água). Podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. O óleo vegetal dá origem a variados tipos de óleo de cozinha e podem ser obtido de várias plantas ou sementes, como buriti, mamona, soja, canola, girassol, milho e outras. Possui triglicerídeos, que são formados da condensação entre glicerol e ácidos graxos. A diferença entre gordura e óleo é o seu estado físico a uma temperatura de 20°C. Quando é sólida chama-se gordura e líquida é óleo. A composição química dos óleos varia conforme a espécie oleaginosa e são expressas por relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Os ácidos graxos podem ser determinados por métodos analíticos. Os principais ácidos graxos são: linoléico, linolênico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoléico, esteárico, oléico, araquídico, gadolêico, behênico, erúico e lignocérico (GUSTONE, 2000).

1.3.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são gorduras extraídas de plantas principalmente das sementes formadas por triglicerídeos. As gorduras por sua vez são ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos graxos que são insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos.

Em relação ao fato de ser uma fonte de energia renovável, o óleo vegetal apresenta enormes vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos, podendo ser considerado como importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável, sem agressões ao meio ambiente.

A extração pode utilizar-se a maneira moderna de processamento através de solventes que permite obter em maior quantidade tornando-se mais rápido e barato. O solvente mais comum para esse processo é o hexano um derivado do petróleo. Outra forma é a extração física, a qual não ocorre solvente. Baseia-se na extração através de processos mecânicos como, por exemplo, a prensagem.

1.3.2 Óleo de Copaíba.

A copaíba (*Copaifera*) são árvores nativas da região tropical da América Latina e também da África Ocidental. É popularmente conhecida como copaibeiras ou pau d'óleo, a copaíbas são encontradas facilmente nas regiões amazônicas e centro-oeste do Brasil (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).

O óleo de copaíba é um líquido transparente cuja coloração varia do amarelo ao marrom. Somente na espécie *Copaifera langsdorffii*, o óleo de copaíba apresenta-se vermelho, recebendo a denominação popular de copaíba vermelha (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).

A designação correta para o óleo da copaíba é a de óleo-resina por ser um exudato constituído por ácidos resinosos e compostos voláteis. Também é chamado erroneamente de bálsamo de copaíba, apesar de não ser um bálsamo verdadeiro, por não conter derivados do ácido benzóico ou cinâmico.

A Figura 1.1 apresenta (a) a imagem da copaibeira e (b) a imagem do caule onde é retirado o óleo de copaíba através de orifícios 1 e 2, quando ambos estão desobstruídos e para cessar a extração é preciso selar os orifícios para que assim não danifique a árvore e seja possível novas coletas nos mesmos orifícios.



(a)

(b)

Figura 1.1 – (a) Imagem da copaibeira e (b) extração do óleo de copaíba (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).

O óleo resina de copaíba é uma resina líquida rica em sesquiterpenos e diterpenos e diferentes concentrações. Sua fração mais volátil é composta de sesquiterpenos, enquanto a fração mais pesada, resinosa, é composta por diterpenos. A fração óleo essencial compõe-se basicamente de sesquiterpenos e pode chegar a compor 80 % do óleo-resina, dependendo da espécie de copaíba. A fração resina compõe-se de ácidos diterpênicos biciclídeos e tetracíclicos derivados dos grupos caurano, clerodano e labdano (VEIGA JUNIOR & PINTO, 2002).

A Figura 1.2 apresenta os grupos caurano, clerodano e labdano, onde verifica-se o sistema decalínico representado pelos anéis A e B.

1.4.1 A Importância dos Polímeros de Óleos Vegetais

Uma classe de materiais que vem ganhando grande destaque são os polímeros extraídos de matérias-primas naturais, como óleos vegetais. O uso de polímeros naturais são descritos na literatura científica como uma ótima alternativa, devido tanto a sua origem renovável, além de suas propriedades pouco exploradas (CASCON & GUILBERT, 2000). Além do mais, o fato de se extrair um polímero de óleos vegetais, ricos em ácidos graxos, adiciona-se propriedades físicas aos polímeros em relação a sua flexibilidade, adesão e resistência a água e produtos químicos (SENIHA et al., 2006), sendo que os óleos vegetais são fontes renováveis, não tóxicos e relativamente baratos (TSUJIMOTO et al., 2010). Por isso esses polímeros apresentam um grande potencial para aplicações na indústria (MONTERO & MEIER, 2011).

1.4.2 Aplicações dos Polímeros

Os polímeros extraídos das séries: diterpênicocauranos, copálico, oléico e o láurico, podem servir como agentes antiinflamatória, antitumoral e antioxidante. Particularmente os ácidos diterpênicos e láuricos são extraídos dos óleos de copaíba, andiroba, pupunha, buriti e babaçu sugerem a possibilidade de adsorção dessas moléculas na superfície das nanopartículas, por meio da complexação dos grupos carboxilato aos íons Fe^{3+} superficiais usando uma camada estabilizante (AZEVEDO, et al., 2004 e CASCON & GILBERT, 2000). A adsorção dos polímeros diterpênicos ácidos na superfície das nanopartículas poderão permitir a dispersão das mesmas e a aderência de ligações de proteinases, visando assim aplicações biomédicas (SANTOS et al., 2005; SARTORATTO et al., 2005 apud SARTORATTO et al., 2007).

1.5 - Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas (NPMs) são partículas nanométricas formadas por metais. São considerados os óxidos de ferro os mais comumente estudados, incluem a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4), (GUPTA & GUPTA, 2005 apud FUENTES, 2009). Uma característica fundamental das suspensões coloidais é a tendência natural de aglomeração das nanopartículas. Para se obter a estabilidade, deve-se minimizar a possibilidade de aglomeração. As partículas devem ser pequenas o suficiente para que não haja precipitação, permitindo que o movimento Browniano atue como agente dispersante (SILVEIRA, 2006).

A maguemita é obtida por meio de um processo de oxidação da magnetita, processo este que pode ser natural ou induzido. Na Figura 1.3 temos esquema da estrutura da magnetita.

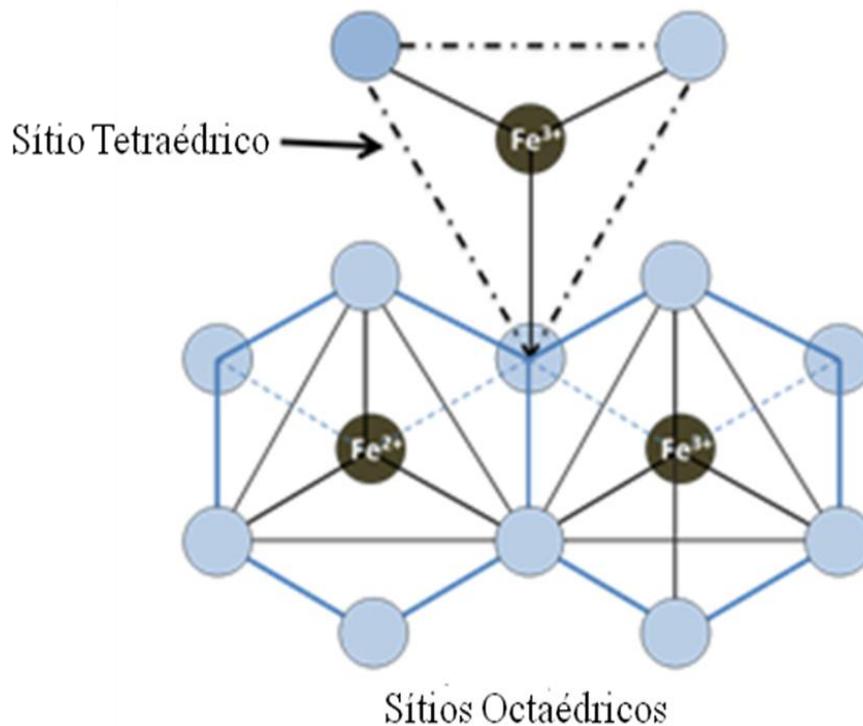


Figura 1.3 - Representação da célula unitária da magnetita (SANTOS, 2004).

A maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) são similares em propriedades físicas e estruturas cristalinas, ambas apresentam uma estrutura espinélio inversa. Entretanto, a estrutura da maguemita pode ser vista como uma forma de magnetita deficiente em ferro, pois ela difere da estrutura cúbica da magnetita por meio das vacâncias dos cátions bivalentes nas sub-redes localizados nos sítios octaédricos (AN, et al., 2005).

A maguemita é estruturalmente composta somente de íons de Fe^{3+} , com metade dos íons de Fe^{3+} em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos. Por outro lado, a magnetita apresenta íons Fe^{2+} e Fe^{3+} numa razão molar de 1:2, onde metade dos íons Fe^{3+} estão em sítios tetraédricos e a outra metade em sítios octaédricos, e os íons Fe^{2+} estão somente em sítios octaédricos (AN, et al, 2005). Ambas exibem comportamento ferrimagnético, porém a maguemita tem uma magnetização de saturação levemente menor comparada à magnetita. As diferenças em suas respostas magnéticas são devido à interação entre as duas sub-redes, compostas pelos sítios tetraédricos e octaédricos.

A vantagem da maguemita sobre a magnetita é a sua alta estabilidade térmica e química. Devido à estabilidade e à biocompatibilidade a maguemita é usada em uma variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas (DROFENIK, et al., 2008).

1.6 Fluidos Magnéticos

Os Fluidos Magnéticos (FM) ou Ferrofluidos se originaram na década de 1960, em tentativas da agência americana *NASA - National Aeronautics and Space Administration* de criar combustíveis que pudessem ser controlados na ausência de gravidade (PAPELL, 1965, apud SILVA, 2009). A solução encontrada foi moer partículas magnéticas e dispersá-las no combustível, de modo que ele pudesse ser direcionado por meio da aplicação de um campo magnético. Desde então, as técnicas de síntese se aperfeiçoaram, e hoje se produz fluidos

magnéticos das mais diferentes formas e características, usadas nas mais diversas aplicações tecnológicas e biomédicas.

Embora o nome sugira de outra forma, os fluídos magnéticos não indicam o ferromagnetismo, visto que não conseguem reter a magnetização na ausência de um campo externo. Na verdade os FM são superparamagnéticos, devido a sua grande susceptibilidade magnética. Esse comportamento é resultado da grande tendência de alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo magnético aplicado.

Campos magnéticos da ordem de 1 Tesla, que na maioria dos materiais não induz magnetização observável, pode levar a um nível de alinhamento dos momentos magnéticos próximo de 100% (correspondente a todos os momentos magnéticos perfeitamente alinhados com o campo magnético externo). Fluídos magnéticos permanecem como os únicos líquidos com propriedades magnéticas acentuadas e úteis para aplicações. As teorias atuais não descartam a possibilidade física da existência de um fluido ferromagnético, mas até hoje tal forma de fluido nunca foi observado.

O que chamamos de fluido magnético é uma suspensão de pequenas partículas magnéticas (de cerca de 10 nm) em um líquido carreador apropriado de modo a formar uma dispersão coloidal estável. A suspensão das nanopartículas superparamagnéticas deve ser estável no decorrer do tempo, inclusive quando submetidos a forças magnéticas. A alta estabilidade coloidal do fluido magnético deve-se ao balanço de interações do tipo partícula-partícula e da partícula com moléculas ou íons do líquido dispersante.

1.6.1 Tipos de Fluídos Magnéticos

Os fluídos magnéticos podem ser surfactados, iônicos ou híbridos. Nos fluidos magnéticos surfactados a superfície da nanopartícula é recoberta por uma camada molecular

(da ordem de 1 a 3 nm de espessura) chamada surfactante, que adere à superfície da partícula criando uma repulsão entre elas, formando uma barreira mecânica que impede a aglomeração e promove a estabilidade do fluido.

Os surfactantes são moléculas que consistem de duas regiões bem definidas, uma que é solúvel em óleo (hidrofóbica – parte apolar) e outra que é solúvel em água (hidrofílica – parte polar). Para a compatibilidade com a parte apolar o líquido dispersante consiste de hidrocarbonetos. A parte polar consiste usualmente de grupos funcionais que interagem fortemente com a água (especialmente grupos hidroxílicos, carboxílicos e aminos) (TOURINHO et al., 1996).

Existem dois tipos de fluidos magnéticos iônicos, básico (aniônico) e ácido (catiônico). Nesses fluidos as nanopartículas se repelem por possuírem as superfícies eletricamente carregadas, condição alcançada pela adsorção de íons à superfície da nanopartícula por meio de reação ácido-base; o solvente é normalmente água e a nanopartícula é carregada com densidade superficial de carga onde a estabilidade depende da densidade superficial de carga do nanocrystal (FANYAO et al., 2004) e está associada à repulsão eletrostática.

A densidade superficial de carga das partículas é uma função do pH do meio, as superfícies das partículas são carregadas positivamente em meio ácido ($\text{pH} < 7$) e negativamente em meio básico ($\text{pH} > 7$) (MASSART et al., 1995).

Fluidos Híbridos: possuem estrutura ao mesmo tempo iônica e surfactada são denominadas híbridos. Observa-se que as moléculas são quimiosorvidas na superfície das nanopartículas ao mesmo tempo em que grupos ionizáveis da mesma ficam em contato com o solvente (SILVEIRA, 2006). Neste trabalho o fluido magnético sintetizado é surfactado.

1.6.2 Síntese dos Flúidos Magnéticos

Para produzir flúidos magnéticos com propriedades adequadas para as mais diversas aplicações é necessário ter como material de partida nanopartículas magnéticas estáveis, com propriedades físicas e químicas bem definidas. Desse modo, a busca por técnicas simples de produção de nanopartículas em larga escala tem sido constante. As técnicas de preparação devem proporcionar alto controle das variáveis do material, tais como: dimensão, cristalinidade, estabilidade química e estrutural, baixa polidispersão em diâmetro e que produzam FMs estáveis.

Em quase todas as aplicações o método de preparação dos nanomateriais representa um dos mais importantes desafios que determinará o tamanho e forma da nanopartícula, a distribuição em tamanho, a superfície química das partículas e conseqüentemente as propriedades magnéticas. O método de preparação determina ainda o grau de defeitos da estrutura ou impurezas na partícula, bem como a distribuição de tais defeitos dentro da partícula e, portanto, seu comportamento magnético (TARTAJ et al., 2003).

A preparação da nanopartícula pode ser feita por métodos físicos ou químicos. Entre os métodos químicos podemos citar o método de coprecipitação em meio aquoso, que é o método mais comum para produção de nanopartículas magnéticas (THOREK, et al., 2006).

Há duas estratégias distintas para a preparação de fluido magnético, em ambas, inicia-se o processo com a produção de nanopartículas magnéticas.

A primeira é a técnica de moagem onde os materiais são postos em um moinho de bolas, esse processo de produção pode exigir semanas de processamento (MORAIS, 2001).

A segunda estratégia é a técnica de condensação química, a mais utilizada atualmente é a precipitação alcalina de soluções aquosas contendo íons metálicos pré-estabelecidos.

1.6.3 Aplicações dos Fluidos Magnéticos

Os fluidos magnéticos têm se mostrado úteis nas mais diversas aplicações, sendo utilizado, por exemplo, em áreas tão diversas como engenharia, biomedicina e nanobiotecnologia. Entre as várias aplicações tecnológicas pode-se citar o uso de fluidos magnéticos em selos magnéticos para sistemas a vácuo ou disco rígido, no aumento do desempenho de alto-falantes, transformadores e os fluidos biocompatíveis são usados na separação e purificação de células, no sistema de entrega de drogas, agente de contraste para imagem de ressonância magnética, aplicações terapêuticas (magnetohipertemia) entre muitas outras aplicações (SILVEIRA, 2006).

1.7 Filmes Finos

As pesquisas envolvendo filmes finos tem sido um assunto de intenso estudo por quase um século, e muitos métodos foram desenvolvidos e melhorados ao longo do tempo e assim largamente usado em indústrias, as quais por sua vez, fornece uma grande força motriz para o desenvolvimento e a melhoria das técnicas de deposição (CAO, 2004).

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição (TATSCH, 2006).

As técnicas de produção de filmes finos podem ser divididas em três categorias principais. A primeira corresponde à técnica de deposição física a partir da fase de vapor (Physical Vapor Deposition - PVD), na qual espécies químicas são arrancadas de um alvo por evaporação ou impacto de íons (Sputtering), ocorrendo posteriormente à condensação do

vapor sobre o substrato. A segunda corresponde à técnica de deposição química a partir da fase de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), que parte, por exemplo, de organometálicos, sendo que a deposição ocorre sobre a superfície do substrato através de reações químicas entre espécies convenientes. E a terceira corresponde à técnica de deposição de solução química, na qual um material líquido é depositado por imersão, ou por gotejamento e posterior centrifugação do substrato (TATSCH, 2006). Um dos motivos que faz com que a técnica de deposição de solução química seja considerada como promissora, é a possibilidade de fabricação de filmes finos multicomponente de baixo custo, como exemplo, os filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica.

A técnica de deposição de solução química requer métodos de síntese química como o processo Sol-Gel, para a produção de soluções apropriadas para o processo de deposição. No processo de síntese química, o material é originado da hidrólise e condensação de precursores moleculares (BHUIYAN, 2006). A vantagem deste método consiste na possibilidade de obtenção de materiais homogêneos e de alta pureza, além da possibilidade do controle de todas as etapas do processo, permitindo a obtenção de materiais que exibam as características planejadas. O termo Sol-Gel indica que o material químico é sintetizado por via úmida, podendo se transformar em um Gel ao final do processo.

Na produção de filmes finos utilizando a técnica de deposição de solução química são normalmente utilizadas duas técnicas de deposição, denominadas de *Dip Coating* e *Spin Coating*. Na deposição por *Dip Coating*, o substrato é imerso na solução, proporcionando o molhamento do substrato com a solução precursora do filme. Na deposição *Spin Coating*, a solução é gotejada sobre o substrato, seguido do processo de rotação que proporciona o espalhamento e a homogeneização do material depositado sobre o substrato (SCHWARTS, 2004). Após o processo de deposição, o substrato com o material químico depositado é

tratado termicamente, para que ocorra a formação do filme fino. Na produção de filmes poliméricos dopados com nanopartículas são tratados, depositados por esses métodos como *spin-coating* (GASS, et al., 2006) , eletrodeposição (WESSELS, 2010) e automontagem (PATERNO, 2009). As técnicas de automontagem se tornaram muito atrativas para gerar nanocompositos 2D e 3D com propriedades magnéticas (PATERNO, 2009), esses métodos são baseados em interações covalentes não específicas entre as nanopartículas ou entre as nanopartículas e o substrato. Dentro das técnicas de automontagem destacam-se o método *LBL* e *Dip Coating* por serem considerados simples e de baixo custo.

1.7.1 Histórico

A tecnologia de filmes finos começou a ser estudada a partir da década de 60, devido à necessidade de fabricação de dispositivos eletrônicos cada vez menores, mais leves e de melhor performance. Os filmes finos apresentam uma ampla diversidade de aplicações, sendo utilizados por exemplo, em dispositivos eletrônicos e de telecomunicações, em células solares, memórias para computadores, equipamentos utilizados na medicina, no recobrimento de ferramentas de corte, e na proteção de superfícies contra agentes externos. Atualmente, a tecnologia de filmes finos está direcionada principalmente para o desenvolvimento e fabricação de dispositivos em nível nanométrico.

As primeiras tentativas de produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foram feitas ainda no começo do século XX por Langmuir (MAOZ, 1988 apud PATERNO, 2001) e mais tarde por Blodgett (MAOZ, 1988 apud PATERNO, 2001) o que levou ao nome de Langmuir-Blodgett (LB). Para esta usa-se uma cuba conhecida como cuba de Langmuir esta contendo água e o material dispersante (fluido) onde são feitas imersões do substrato, existe um sistema de compressão e controle de pressão durante essa imersão, a utilização deste

método possui alguns fatores que fazem com que este se torne um método de alto custo, pois é preciso que seja feito em local extremamente limpo e isolado. Desta forma métodos alternativos foram sendo desenvolvidos, em 1980 Sagiv e colaboradores (MAOZ, 1988 apud PATERNO, 2001), demonstraram a possibilidade de construir filmes composto por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si onde a metodologia utilizada é feita por imersão do substrato previamente modificado sua superfície em solução contendo moléculas bifuncionais, tal método é chamado de automontagem sendo caracterizado pela ausência de influencia externa ou humana. A técnica de automontagem vem sendo utilizada de varias formas com diferentes substratos e matérias orgânicos dos mais variados, produzindo filmes de monocamadas ou de varias camadas.

1.7.2 Aplicações

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem, em sensores com magneto resistencia gigante (CAO, 2004). Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

Filmes finos para aplicações fotovoltaicas estão sendo desenvolvidos para a geração de potência elétrica por apresentarem baixos custos de produção decorrentes das quantidades diminutas de material envolvido outro fator importante e interessante na aplicação de células solares de filmes finos é à sua incorporação aos projetos arquitetônicos, pois pela sua flexibilidade, leveza e transparência os mesmos podem ser diretamente instalados sobre

telhados, fachadas, coberturas, etc. (MARKVART, 1994). Filmes formados por nanotubos de carbono são utilizados como catalisadores, descontaminantes de águas, filtros para fabricação de sensores, etc. (ZARBIN, 2013). Filmes finos de Óxido Ag-Ti filme fino com propriedades antibacterianas (UNOSSON, 2014). Filmes finos de dióxido de titânio também são estudados para possíveis aplicações em lentes de óculos, revestimento cerâmica, foto-catalisadores etc. (AHMADI, 2014).

1.8 Método de *Dip Coating*

Para a confecção do aparelho da Figura 1.6 foram utilizados os seguintes materiais: 01 motor de 12 volts corrente contínua, 01 caixa de redução mecânica com engrenagem acoplado no motor, 01 cremalheira plástica (tipo de motor de portão elétrico), 01 fonte com transformador de 110 volts para 12 volts e ponte retificadora de diodo e capacitor eletrolítico 25 volts 2000 microfarad e base de madeira revestida de fórmica. A Figura 1.6 apresenta o aparelho de *Dip Coating* que foi utilizada neste projeto.

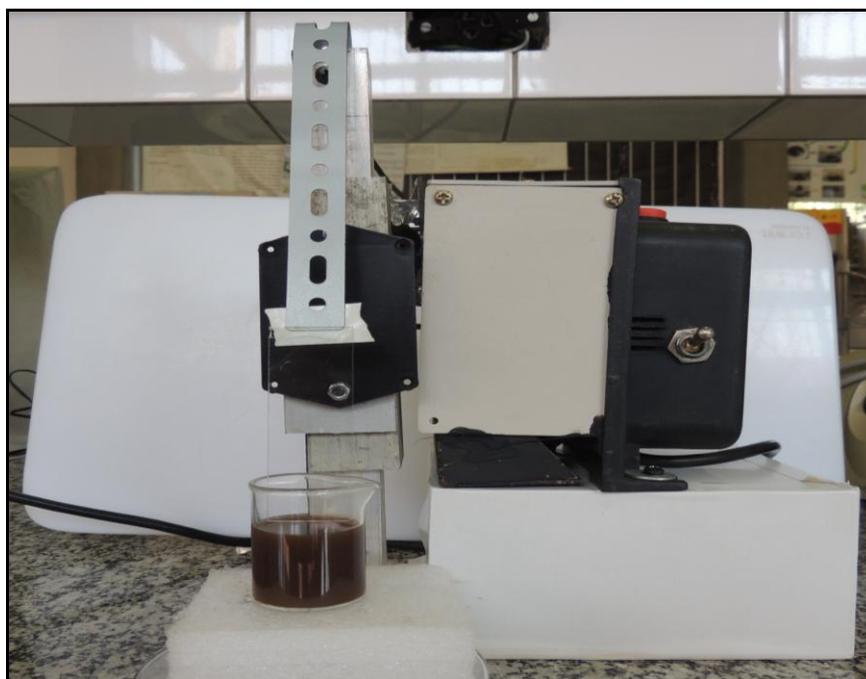


Figura 1.6 - Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo método de *Dip Coating*.

O método de *Dip Coating* é considerado barato e eficaz para fabricação de filmes finos de monocamadas. Este consiste em imersão vertical, onde o substrato pode ser vidro, quartzo etc., possui quatro etapas: imersão, deposição, drenagem e evaporação (COSTA, 1998), para tal é necessário que sejam controladas: velocidade e temperatura durante a imersão e a retirada do substrato. No revestimento por imersão, um substrato é imerso numa solução e retirada a uma velocidade constante.

A Figura 1.7 ilustra várias fases do revestimento por processo de imersão deve notar-se que a evaporação do solvente a condensação é contínua entre nanopartículas dispersas.

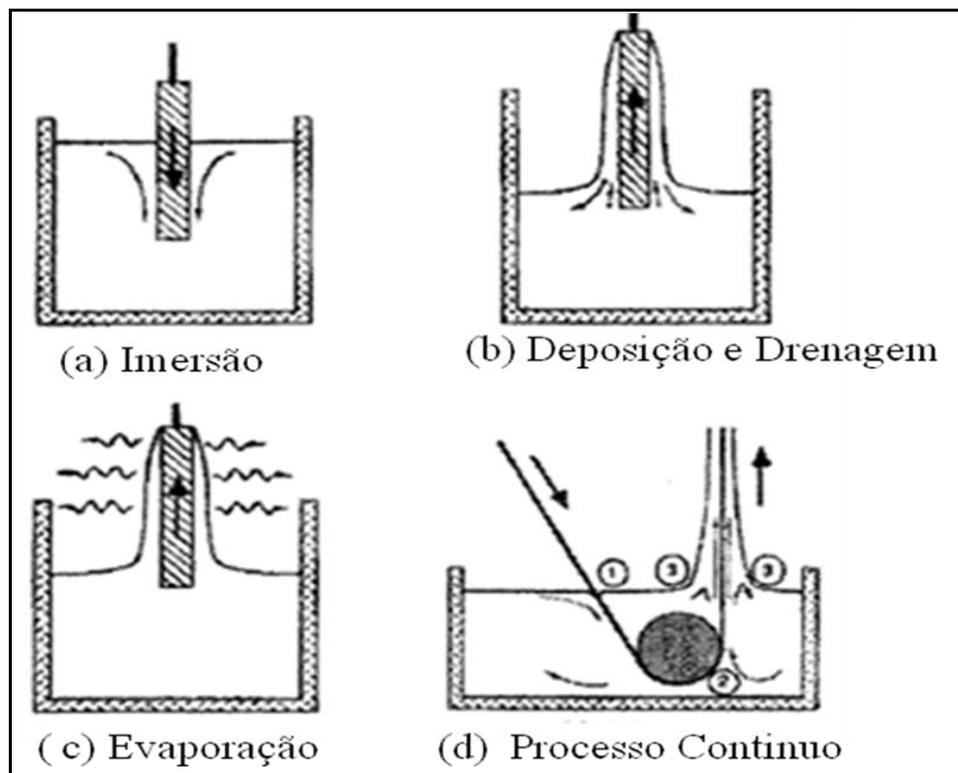


Figura 1.7 - Etapas do processo de *Dip Coating*, (a) imersão, (b) deposição e drenagem, (c) evaporação e (d) processo contínuo (CAO, 2004).

Este processo pode ser repetido por várias vezes quando se quer formar filmes de varias camadas.

A seguir será apresentada a Tabela 1.1 que apresenta uma relação das amostras sintetizadas e as respectivas técnicas de caracterização utilizadas nesta pesquisa.

Tabela 1.1- Relação das amostras sintetizadas e as respectivas técnicas utilizadas para caracterização.

Amostras	DRX	UV-VIS	NIR	FTIR	PAS	MO
$(\gamma - Fe_2O_3)$	X				X	
O		X	X	X	X	
OC		X	X	X	X	
OM		X	X	X	X	
PaC		X	X	X	X	
PaM		X	X	X	X	
PbC		X	X	X	X	
PbM		X	X	X	X	
FO		X	X			
FOC		X	X			X
FOM		X	X			X
FPaC		X	X			X
FPaM		X	X			X
FPbC		X	X			X
FPbM		X	X			X

Neste trabalho o Capítulo 2 apresenta a preparação das amostras utilizados nesta pesquisa. No Capítulo 3 apresenta as técnicas de caracterizações de raios X, UV-VIS-NIR, FTIR, Fotoacústica e Microscopia óptica. No Capítulo 4 são apresentado os resultados obtidos através das técnicas de caracterização de raios X, UV-VIS-NIR, FTIR, Fotoacústica e

Microscopia óptica para os materiais sintetizados nesta pesquisa e na sequência é apresentado a conclusão dos resultados obtidos e também as perspectivas futuras para este trabalho.

Capítulo 2 – Preparação das Amostras

Neste Capítulo será apresentado todo o procedimento de síntese de preparação das amostras como também a fabricação de filmes finos por *Dip Coating*.

2.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados nesta pesquisa são óleo de copaíba puro, Cloreto Ferroso $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Cloreto Férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, água destilada, Lâminas de SiO_3 (vidro), Hidróxido de amônia NaOH , ácido oléico $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, ácido glicólico $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, etileno glicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ e solução formada por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) para limpeza dos substrato, solução formada por água destilada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônia ($\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 v/v) utilizada para colocar carga na superfície do substrato.

O procedimento de síntese das amostras desta pesquisa foram realizadas no LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR.

2.2 Preparação do Polímero

O polímero foi extraído do óleo de copaíba. Foram preparados dois Polímeros que foram identificados nesta pesquisa como Polímero (Pa) e Polímero (Pb), onde foram diferenciados pela quantidade de reagentes contidos nas amostras. Na preparação do polímero foi utilizado óleo de copaíba, sendo filtrado e purificado com 20% de ácido glicólico e 20% etileno glicol (amostra Pa), a segunda amostra foi preparada com 30% de ácido glicólico e 30% de etileno glicol (amostra Pb), todas em uma temperatura de 65 °C.

A Figura 2.1 apresenta o esquema de preparação do polímero do óleo de copaíba extraído pelo método de condensação.

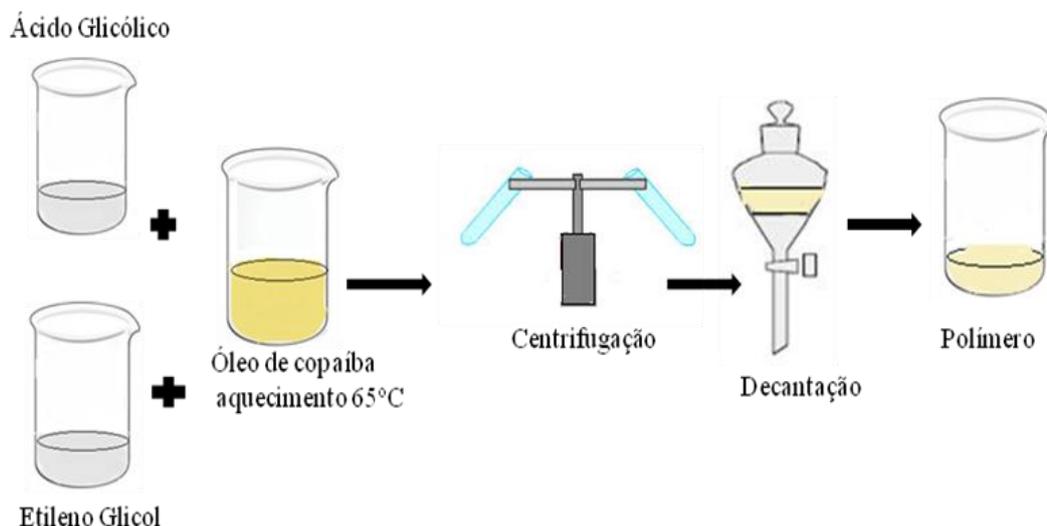


Figura 2.1- Esquema de extração do polímero do óleo de copaíba por método de condensação.

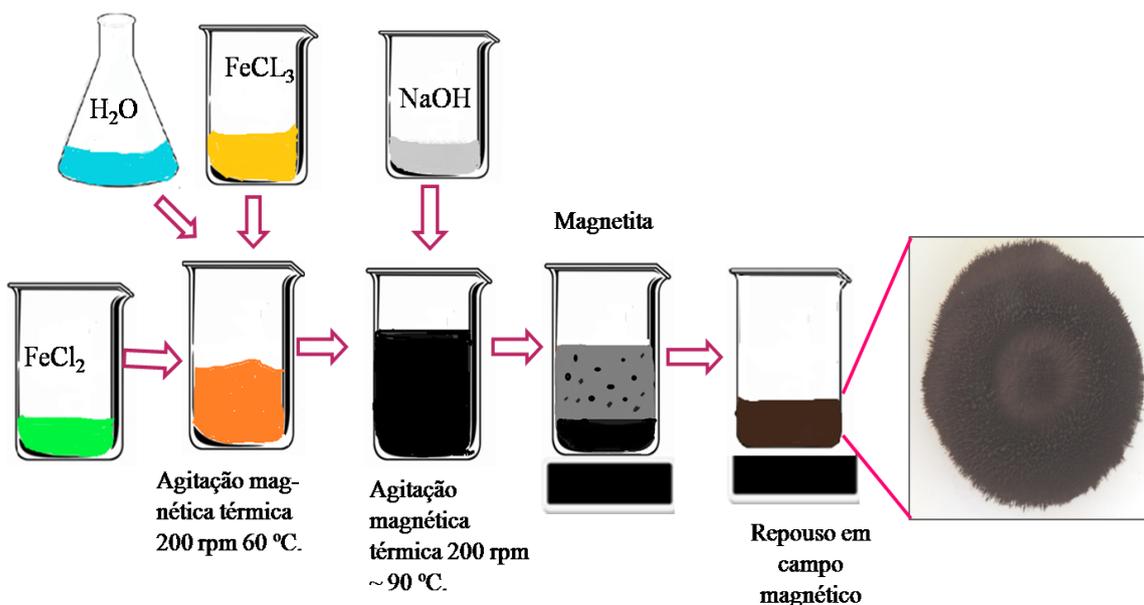
Após a homogeneização em aquecimento até 65 °C, a mistura passa pelo processo de centrifugação por um tempo de 30 minutos e depois ficou em decantação por 24 horas logo após esse processo de separação de fases temos o sobrenadante que é a quantidade de polímeros da amostras sendo separado para ser adsorvido nas nanopartículas e assim funcionar como ativadores na superfície da nanopartícula (FERREIRA, 2005).

2.3 Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas magnéticas de magnetita foram preparadas usando o método de coprecipitação. As soluções foram preparadas da seguinte forma: foi preparada uma solução contendo Cloreto Ferroso $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 1 Mol/L e Cloreto Férrico $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 1 Mol/L, em água deionizada, esta mistura foi levada a aquecimento de 60°C durante 30 minutos sempre em agitação depois foi acrescentado hidróxido de sódio a 1 Mol/L. Em seguida foi

homogeneizada a solução com a solução dos sais e adicionada a base constantemente até obter um precipitado preto. Todo o processo foi realizado em capela de exaustão.

A Figura 2.2 apresenta o esquema de síntese das nanopartículas magnéticas de maguemita produzidas nesta pesquisa pelo método de coprecipitação.



2.2 - Esquema de síntese das NPMs de maguemita por método de coprecipitação.

A reação que acontece durante a síntese das nanopartículas de magnetita em meio alcalino pela síntese de coprecipitação procede conforme a Equação 2.1:



É preciso que o pH esteja entre 9-14 para ocorrer a precipitação total na proporção de Fe²⁺:Fe³⁺ em 1:2. Para o controle do pH foi utilizado aparelho modelo HI Calibration Check Microprocessor pH Meter com termômetro acoplado do LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR.

2.4 Preparação dos Fluidos Magnéticos

As amostras de óleo de copaíba e polímeros de óleo de copaíba foram adicionadas 100 μL e 1000 μL de NPMs após foram levadas à temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$, centrifugadas durante 30 minutos e levadas para liofilização durante 12 horas para evaporação de água das amostras. Passaram por processo de filtração durante 12 horas. Logo após foram realizadas medidas de pH e temperatura das amostras. Foram formadas seis amostras de fluido conforme Figura 2.3, onde foram diluídas na concentração de álcool de cereais 1:30 e nas concentrações de nanopartículas 1:100 μL (C) e 1:1000 μL (M).

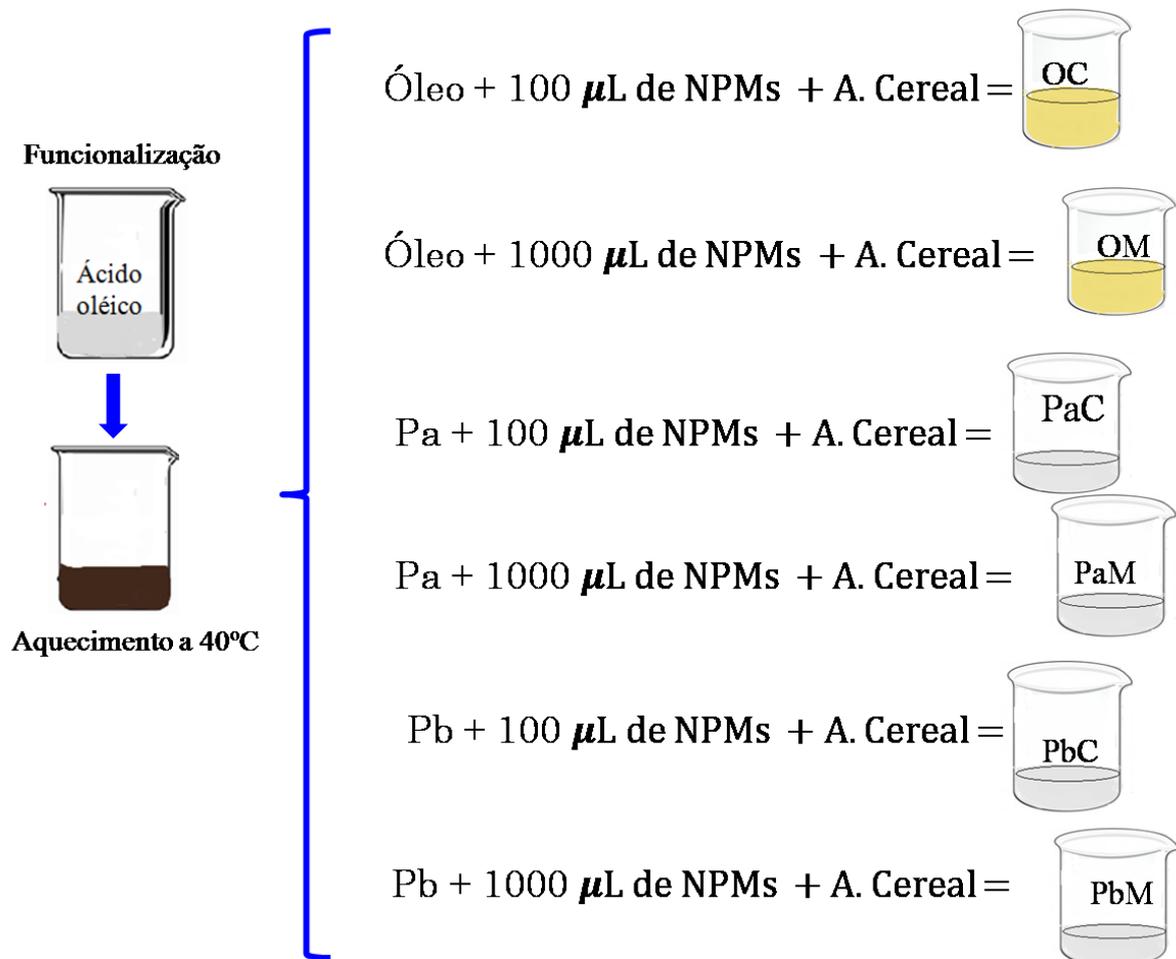


Figura 2.3 - Esquema de preparação das amostras de fluidos magnéticos.

2.5 Preparação do Substrato

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro óptico de 1,0 a 1,2 mm de espessura do fabricante Precision Glass Line.

Antes da imersão no fluido, as lâminas passaram por um processo de limpeza onde se faz a imersão das lâminas em solução “piranha” (H_2SO_4 / H_2O_2 , 3:1 v/v) e em seguida lavados com água deionizada (H_2O d.i.). Numa etapa seguinte, a superfície das placas foi modificada quimicamente, tornando-se negativamente carregadas, por uma solução formada de ($H_2O / H_2O_2 / NH_4OH$, 5:1:1 v/v), que também remove gordura e alguns metais que possam estar na superfície das lâminas.

2.6 Preparação dos Filmes

As amostras de filmes foram feitas pelo método de *Dip Coating* também conhecido como processo de molhamento conforme Figura 1.4 o equipamento apresentado é um modelo rústico passando por fases de construção (adaptações) tomando como referência o método de *Dip Coating*, (Figura 1.5) com apenas uma camada para cada filme, o tempo de imersão de cada lamina foi de 40 segundos sendo a velocidade calculada de 1 cm/s.

Na Figura 2.4 temos o procedimento realizado para a formação do filme utilizando o método de *Dip Coating*.

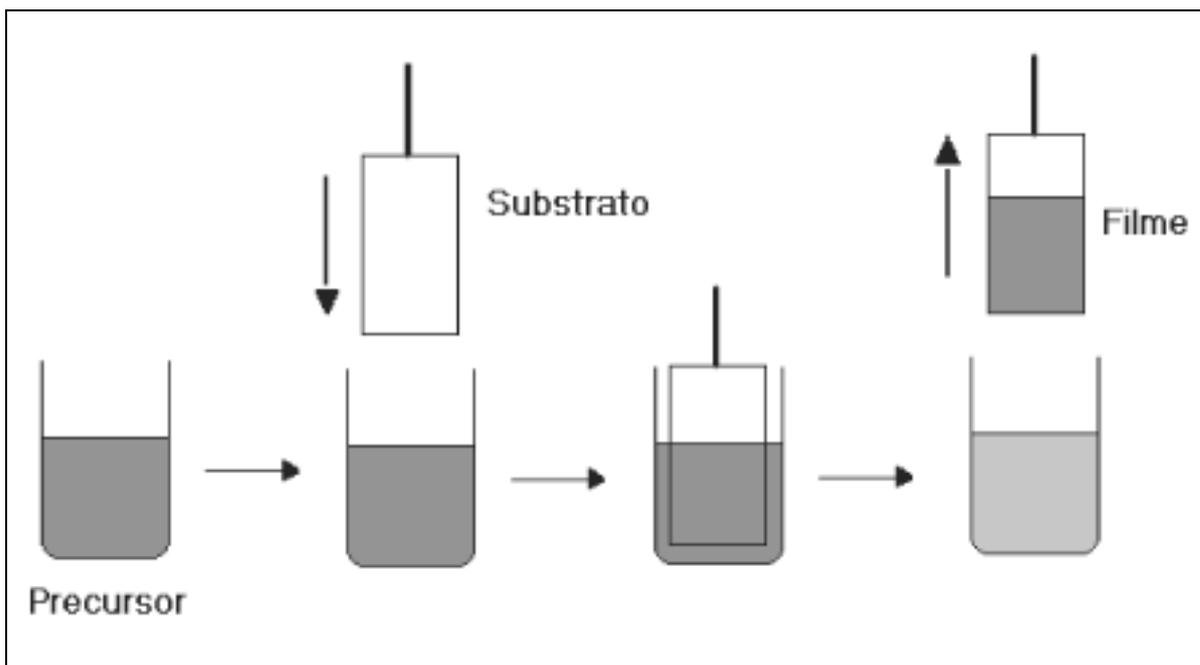


Figura 2.4 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *Dip Coating* (NASSAR, 2003).

O esquema apresentado na Figura 2.4 representa o esquema utilizado na fabricação dos filmes dessa pesquisa, a partir dos fluídos das amostras de óleo de copaíba e polímeros com NPMs. Todo o procedimento foi realizado em temperatura ambiente de 24 °C.

Capítulo 3 - Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras sintetizadas neste trabalho.

Foram utilizadas para a caracterização das amostras: difração de raios X (DRX) para avaliação da cristalinidade e do tamanho médio dos domínios cristalinos das nanopartículas, ultra violeta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) para absorção atômica para determinação dos possíveis níveis de energia da população de elétrons presentes nas amostras, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação das moléculas adsorvidas na superfície das nanopartículas, fotoacústica (PAS) para calcular a difusividade térmica das amostras e microscopia óptica (MO) para observar se houve formação de filme na superfície do substrato.

3.1 Difração de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira

sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos (CULLITY, 1978). Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta, \quad (3.1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), como é visto na Figura 3.1.

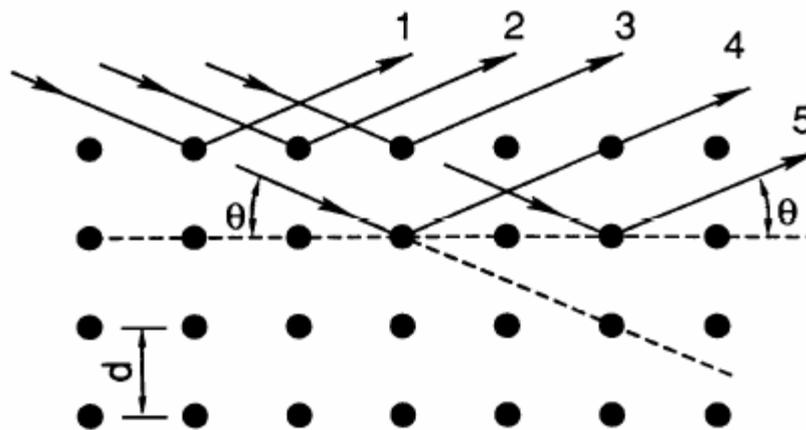


Figura 3.1 – Difração de raios X (CULLITY, 1978).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons,

fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por conseqüência, distintas para os diversos planos cristalinos.

O processo físico de geração da radiação eletromagnética consiste num feixe de elétrons gerados por um filamento aquecido com uma diferença de potencial da ordem de kV e direcionados, em alta velocidade, sobre uma placa de metal resultando na radiação eletromagnética depois do choque com o alvo. A difração de raios X do material magnético (na forma de pó) é utilizada para confirmar a estrutura cristalina e para estimar o tamanho médio das nanopartículas magnéticas.

A partir do difratograma os picos de difração são comparados com valores da ficha padrão (ASTM) para identificar a estrutura cristalina da nanopartícula. A estimativa do diâmetro médio D das nanopartículas pode ser obtida pela determinação da largura à meia altura da reflexão mais intensa, usando a relação de Scherrer (CULLITY, 1978), mostrada a seguir pelas equações 3.2 e 3.3:

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos \theta}, \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda do raios X, θ ângulo de difração e

$$B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2}, \quad (3.3)$$

onde B é o valor corrigido de largura de linha à meia altura (em relação a uma amostra padrão).

3.2 Espectroscopia UV-VIS-NIR

Consiste em usar o espectro radiante para inspecionar sistemas biológicos, especialmente soluções. No procedimento básico, um feixe de energia atravessa a solução, e a sua absorção oferece informações sobre a quantidade e qualidade dos componentes do sistema (HENEINE, 2001).

A Espectrofotometria de luz é uma técnica de medidas de absorção de radiação eletromagnética que se restringe a região do ultravioleta (190-380 nm), sem a necessidade de vácuo, a faixa do visível (380-680 nm) uma pequena faixa do infravermelho próximo (680-1100 nm) (ATKINS & PAULA, 2004).

A luz usada em experiências e medidas espectrofotométricas é a chamada luz monocromática (*monos = um, cromos = cor*). A luz monocromática é, pois a de um único comprimento de onda. Na prática quanto menor o espalhamento do espectro, melhor a monocromaticidade (HENEINE, 2001). A Figura 3.2 Apresenta o esquema básico para um espectrofotômetro.

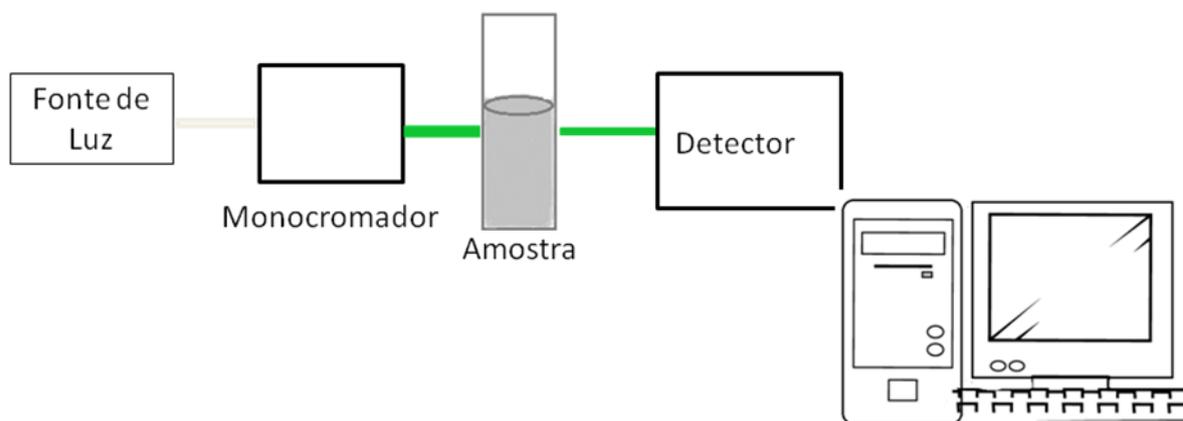


Figura 3.2 – Esquema de espectrofotômetro.

A radiação incidente I_0 pode sofrer reflexão, refração, espalhamento ou ser absorvida pelo material. Disso resulta que somente uma parte da radiação incidente I é transmitida através do material. O processo de absorção ocorre ao nível molecular, assim, como acontece num átomo, cada molécula caracteriza-se por possuir níveis de energia moleculares quantizados, os quais podem ser ocupados pelos elétrons das moléculas. Por outro lado a radiação carrega energia, sendo que o valor dessa energia depende do comprimento de onda da radiação. A absorção da radiação se dá quando a energia que ela transporta é igual a diferença entre os dois níveis de energia da molécula; nessa situação, a energia da radiação é transferida para a molécula e ocorre a chamada absorção de radiação (ATKINS & PAULA, 2004).

Como moléculas de diferentes substâncias têm diferentes níveis moleculares de energia, ocorre que cada substância absorve a radiação de maneira peculiar. Se levantarmos dados referentes à intensidade de luz absorvida por uma substância, em função do comprimento de onda da radiação, obteremos uma curva chamada espectro de absorção da substância. O importante é que cada substância tem um espectro característico e, desse modo, se quer identificar um material desconhecido, poderemos fazê-lo a partir de sua curva de absorção, comparada com curvas de substâncias conhecidas (ATKINS & PAULA, 2004). As imagens dos aparelhos de espectrofotometria UV-VIS-NIR utilizados nesta pesquisa podem ser visto na Figura 3.3.

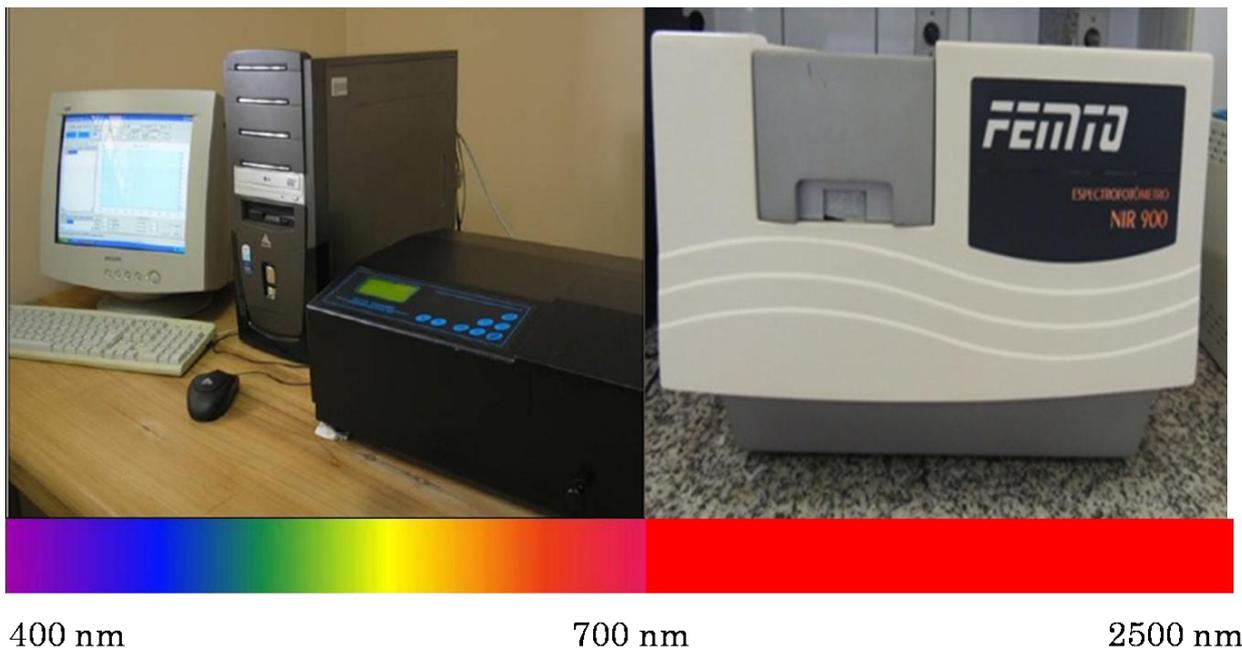


Figura 3.3 – Imagens de espectrofotômetro UV-VIS-NIR.

Uma vez conhecido o espectro de absorção de uma dada substância pode-se também determinar em que quantidade essa substância se apresenta em uma solução. Na Figura 3.4 temos o esquema do que pode acontecer com a radiação incidente em uma amostra.

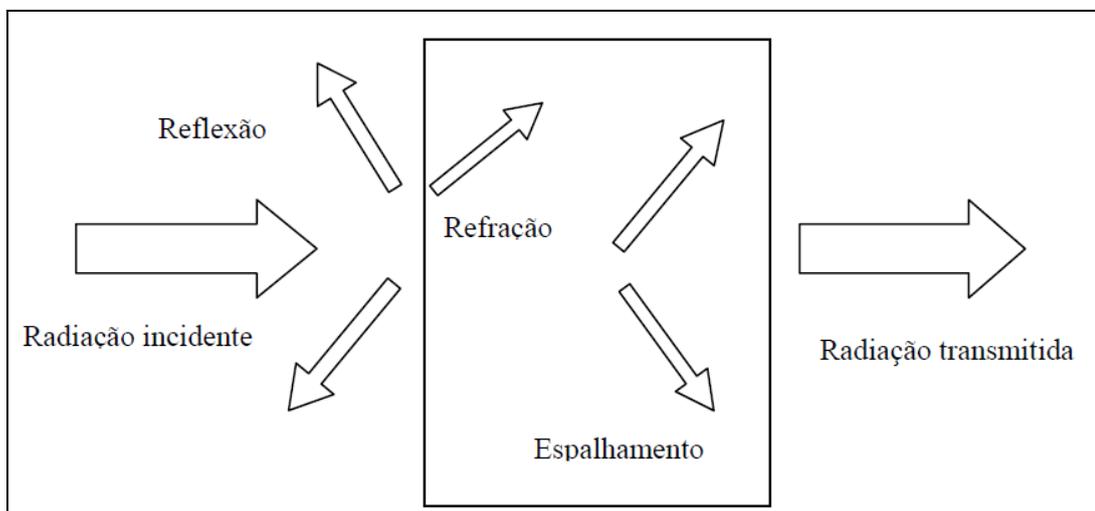


Figura 3.4 - Reflexão, refração, espalhamento e absorção fazem com que a luz que sai da amostra tenha uma intensidade menor do que a luz que incide (ATKINS & PAULA, 2004).

Para uma definição da absorbância: nas condições da validade da lei de Lambert-Beer onde se tem uma quantidade proporcional á concentração.

O espectrofotômetro se torna um medidor de concentração seletivo para uma determinada substância, através da relação $c = A / \varepsilon L$.

De uma maneira geral, para uma solução de uma substância qualquer de um determinado solvente, analisada num dado comprimento de onda da radiação, pode-se traçar uma curva da absorvância A em função da concentração c ; a partir dessa curva será possível determinar a concentração de qualquer amostra dessa solução e a partir das intensidades de radiação calcular a energia da população presente na determinada região do espectro UV-VIS.

Neste trabalho é apresentada as regiões onde se encontram a população de elétrons e seus respectivos níveis de energia. Para este foi utilizada de acordo com a distribuição Boltzman fazendo a relação por E_1 e N_1 a energia e a população do nível inferior, E_2 e N_2 no caso do nível superior, assim representada a seguir:

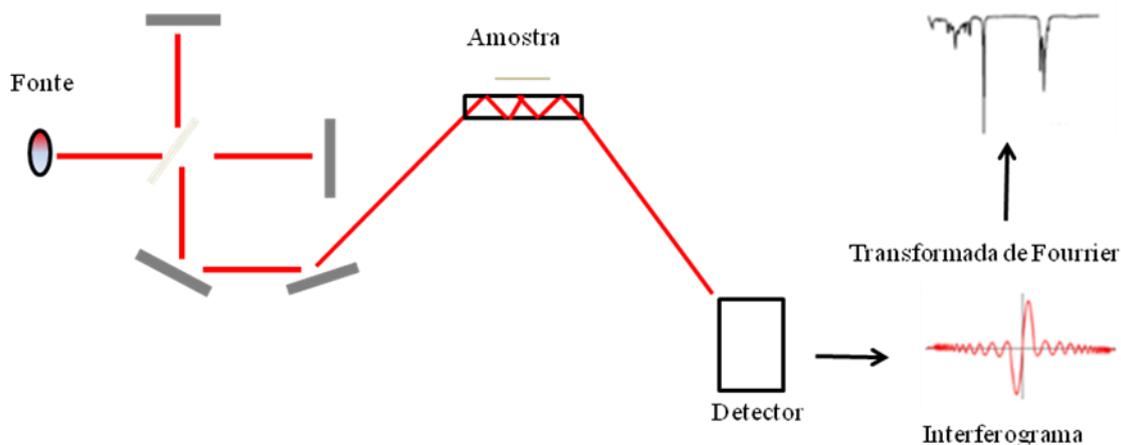
$$N_1 / N_2 = \exp [-(E_1 - E_2)/KT], \quad (3.4)$$

onde K é a constante de Boltzaman e T a temperatura (°C).

3.3 Espectroscopia de Infravermelho FTIR/ATR

A espectroscopia de infravermelho FTIR é um tipo de espectroscopia a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético utilizando transformada de Fourier. Assim como outras técnicas espectroscópicas FTIR é usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseada nas ligações químicas das substancias que possuem vibrações específicas as quais correspondem a níveis de energia da molécula chamadas nesse caso de níveis vibracionais, tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria, das massas dos átomos e eventualmente do

acoplamento vibrônico. Na Figura 3.5 é apresentado o esquema de funcionamento de um aparelho de FTIR com acoplamento ATR.



3.5 - Esquema de funcionamento FTIR/ATR.

Seu princípio consiste em um feixe infravermelho que incide numa amostra e os seus grupos funcionais absorvem a radiação e vibram de várias maneiras, seja estiramento, flexão, deformação ou combinação de vibrações. Estas vibrações podem ser relacionadas diretamente as estruturas químicas e o espectro de absorbância pode ser descrito como uma impressão digital no infravermelho característico de cada substância química. Numa molécula poliatômica, as vibrações dos seus átomos são muito complexas e requerem um grande esforço computacional para calculá-las por se tratar de espaços de multicorpos. Utiliza-se o conhecimento de teoria de grupos e simetrias moleculares, para reduzir o tamanho dimensional do problema e seu custo operacional.

As vibrações dessas moléculas, por exemplo, podem ser obtidas por combinação linear de um número reduzido de simples vibrações independentes, os modos normais de vibração (SALA, 1995). Uma molécula com N átomos, tem $3N$ graus de liberdade. Em um estudo vibracional, pode-se descartar 3 graus translacionais, devido ao centro de massa, e 3 graus rotacionais, cujos eixos de rotação coincidem com os eixos x , y e z . Assim, os modos

vibracionais para uma molécula poliatômica são em número $3N - 6$ para moléculas não lineares e $3N - 5$ para moléculas lineares, já que as rotações podem ser efetuadas somente em 2 eixos perpendiculares (KRUPICKA & NOVÁK, 1982). Para um estudo simples de vibrações numa molécula, utiliza-se o modelo do oscilador harmônico e suas funções de onda.

A partir dos seus níveis de energia, obtêm-se as condições para que possam ocorrer transições entre eles. Ao se incidir sobre um material uma radiação eletromagnética com fótons de frequências coincidentes com uma ou mais das frequências da molécula que o compõe, pode ocorrer uma absorção dos fótons e uma transição do estado fundamental para um estado excitado, supondo-se que as moléculas se encontram no estado fundamental. A probabilidade para ocorrer essa transição depende da relação do momento de dipolo elétrico da molécula e das funções de onda de seus estados correspondentes.

A radiação incidente induz vibrações moleculares no sistema afetando o momento de dipolo μ que pode ser escrito como série da coordenada de ligação interna q :

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots, \quad (3.5)$$

onde,

$$q = q_0 \cos(w_v t), \quad (3.6)$$

onde μ_0 é o vetor do momento de dipolo permanente e w_v a frequência vibracional. Os termos de ordem maior podem ser desprezados para pequenos deslocamentos. O momento de dipolo associado μ aos elétrons quando ocorre uma transição de um estado m para outro n , devido a uma absorção ou emissão de um fóton.

A espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR) utiliza um fenômeno de reflexão total interna descrita na Figura 3.6 permite a obtenção de espectros qualitativos de sólidos e líquidos. Esta técnica baseia-se no fato de que um feixe de luz refletido internamente pela superfície de um meio transmissor durante o processo de reflexão. Os cristais usados na célula de ATR são feitos de materiais que tem baixa solubilidade em água e altíssimo índice de refração.

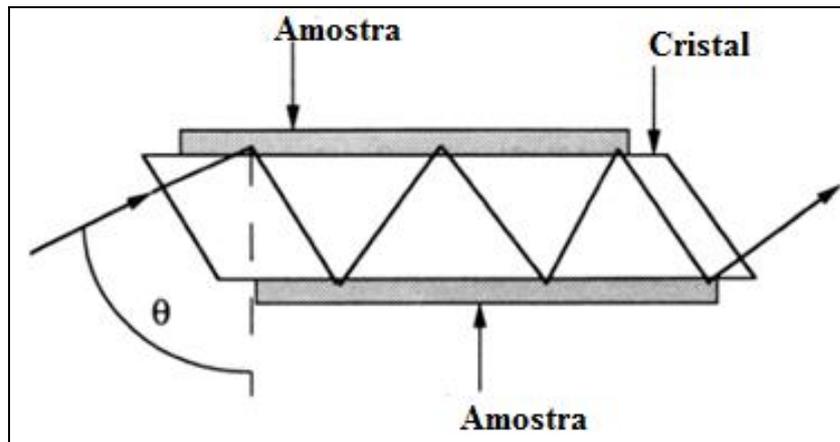


Figura 3.6 - Célula de reflectância total atenuada (STUART, et al., 1996).

Quando a luz passa através de dois meios com diferentes índices de refração n_1 e n_2 , ($n_1 > n_2$) e que estão em contato entre si, sua trajetória é refratada. A magnitude dessa distorção depende do ângulo de incidência, θ , e das densidades óticas de ambos os meios. A um ângulo de 90° a luz é refletida e transmitida, a um ângulo $\theta < \theta_{\text{crítico}}$ ela será refletida e refratada a um ângulo $\theta > \theta_{\text{crítico}}$, ela será totalmente refletida. Esta é a base para a espectroscopia de refletância interna. O ângulo de refração dos materiais em contato, sendo definido por:

$$\theta_c = \sin^{-1} n_{21}, \quad (3.7)$$

em que

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (3.8)$$

onde n_1 é o índice de refração do cristal ATR e o n_2 é o índice de refração da amostra.

Portanto, a reflectividade é uma medida de interação de uma onda evanescente com a amostra, resultando no seu espectro (HARRICK, 1979).

A profundidade de penetração em ATR é uma função do comprimento de onda (λ), do índice de refração do cristal e do ângulo de incidência de radiação (θ). A profundidade de penetração, d_p , para uma absorbância nominal media é dada pela equação a seguir:

$$d_p = \frac{\left(\frac{\lambda}{n_1}\right)}{2\pi \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.9)$$

De acordo com a Equação 3.9, umas das formas de se alterar o valor de d_p é através da variação do ângulo de incidência θ . O grau de penetração aumenta a medida que nos aproximamos do ângulo crítico, de modo que várias profundidades podem ser atingidas, ajustando-se o ângulo de incidência. No entanto, o número de reflexões, e, também, o d_p irão diminuir à medida que θ se aproxima de uma incidência rasa. O número de reflexões no cristal dá uma medida da intensidade do espectro resultante e pode se calculado através da seguinte equação:

$$N = \frac{l \times \cot \theta}{t}, \quad (3.10)$$

em que l é comprimento do cristal e t sua espessura. Estes pontos foram enfatizados porque frequentemente se deseja observar camadas finas da superfície através da variação destes

parâmetros (θ e n_1), no entanto, isto possui sempre a desvantagem de diminuir a intensidade do sinal.

Os espectrômetros modernos geralmente possuem acessório que permite a variação do ângulo de incidência, observado na Figura 3.6, verifica-se que o cristal possui a forma de um paralelepípedo cortado para produzir um ângulo de 45° . Caso o ângulo de incidência seja diferente de 45° , a radiação não será mais normal a superfície e, desse modo, ocorrerão perdas por refração. Nesse caso, o ângulo efetivo pode ser calculado usando a lei de Snell e algumas relações trigonométricas (PEREIRA, 1994). Esta relação obtida é dada pela Equação:

$$\theta_{ef} = 45 - \text{sen}^{-1} \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right) \text{sen} (45 - \theta_{escala}) \right], \quad (3.11)$$

em que θ_{ef} é o ângulo efetivo e θ_{escala} é o ângulo indicado na escala do acessório.

3.4 Espectroscopia Fotoacústica

As vantagens que a Espectroscopia Espectrofotônica (EF) de Luz, ou Espectroscopia Fotoacústica (PAS) comparada aos métodos convencionais, possui alta sensibilidade, permitindo detecção de impurezas ao nível de parte por bilhão (para cada 10^9 moléculas), e também a não necessidade de qualquer preparação prévia da amostra a ser analisada. Podem-se estudar materiais sólidos, líquidos, gases, géis ou aerossóis.

A principal característica da EF é que a luz absorvida pela amostra é quem contribui para o sinal, diferentemente da espectroscopia convencional, onde é detectada a transmissão e/ou reflexão da luz. A Figura 3.7 apresenta o aparelho de fotoacústica utilizado nesta pesquisa.

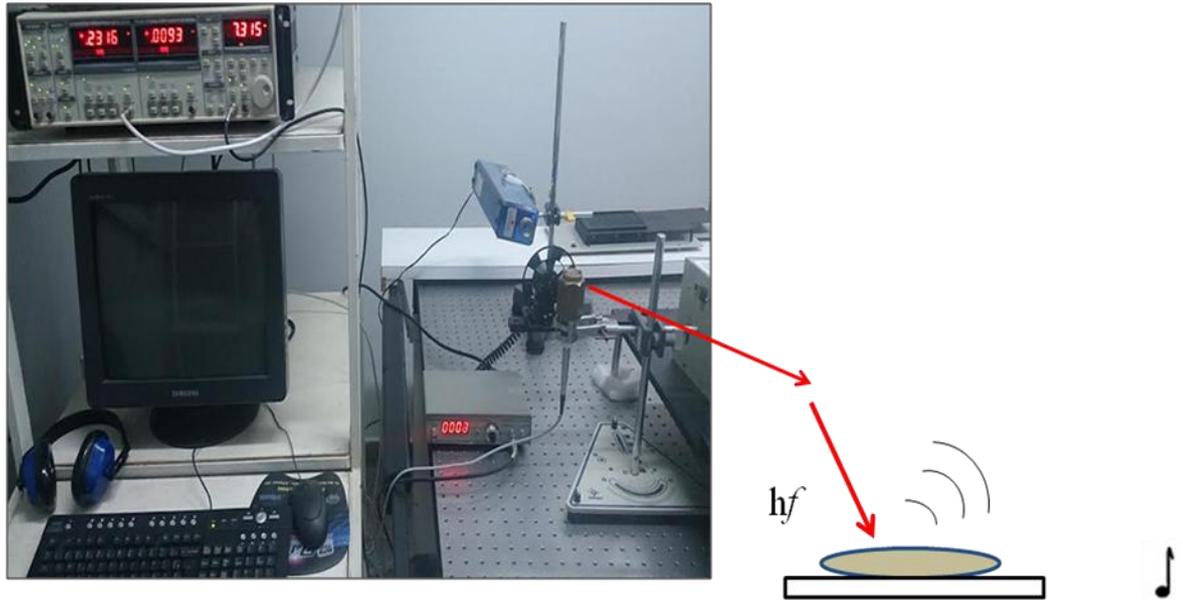


Figura 3.7 - Esquema de aparelho fotoacústico para medida de difusividade térmica.

A espectroscopia fotoacústica (EF) caracteriza-se pela incidência de luz modulada em uma amostra absorvedora posicionada numa câmara fechada contendo gás. Ao absorver a radiação incidente a amostra produz calor através da relaxação não radiativa, que variará a pressão do gás na câmara. Uma vez que a luz é modulada, a partir de um microfone ligado a esta câmara, pode-se obter o sinal fotoacústico. A detecção é feita através de um analisador síncrono "Lock-in" (SANTOS, 2004).

Com a Fotoacústica pode-se investigar: propriedades espectroscópicas, perfil de profundidade, condutividade térmica, difusividade térmica, efusividade, coeficiente de absorção óptica, etc. Estes estudos podem ser realizados diretamente sobre o corpo de prova, sejam eles opacos ou transparentes, em forma de gás, pó, líquido, gel, sólidos, etc., as medidas podem ser realizadas tanto "*in vivo*" quanto "*in vitro*" (COSCON & GILBERT, 2000).

As propriedades espectroscópicas talvez sejam as mais exploradas na literatura corrente devido à importância que elas têm em revelar informações sobre a estrutura da

amostra. As medidas podem ser realizadas no ultravioleta, visível e no infravermelho (10.000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}) (GRAVINA et al, 2002).

A difusividade térmica é a relação entre a condutividade térmica k e a capacidade calorífica ρc na dada na equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \left(\frac{u \cdot \text{espaço}^2}{u \cdot \text{tempo}} \right). \quad (3.12)$$

Esta propriedade térmica mede a relação entre a capacidade do material de conduzir energia térmica e sua capacidade em acumular energia térmica. Os materiais com maior difusividade respondem rapidamente a variações de temperatura, enquanto materiais com difusividade térmica menor respondem, mais lentamente e, conseqüentemente, demoram mais tempo para atingir o equilíbrio térmico.

Quando analisado um modelo teórico, é possível obter uma dependência entre sinal fotoacústico e a frequência para se obter a difusividade térmica (α) de um determinado material. Se relacionarmos a Equação 3.12 com o modelo do *Laser Flash* invertido onde a temperatura se comporta conforme a Equação 3.13 descrita a seguir:

$$T(L,t) = \frac{Q}{\rho c L} e^{\left(\frac{-\pi \alpha t}{L^2}\right)} \quad (3.13)$$

onde L é a profundidade, t tempo médio para executar a medida, Q energia térmica e ρc calor específico. Dessa forma pode-se calcular a difusividade térmica pela equação 3.14.

$$\alpha = \sqrt{\frac{f}{1,38}} \cdot \frac{1}{t}, \quad (3.14)$$

sendo f a frequência.

3.5 Microscopia Óptica

A observação das estruturas encontradas na natureza utilizando microscopia ótica como uma extensão natural da observação a olho nu representou papel importante no surgimento das ciências da natureza, ciências biológicas, histologia, anatomia, mineralogia entre outras. Sendo uma técnica ainda importante nos dias de hoje em inúmeras áreas da ciência, complementada pela técnica de microscopia eletrônica. Na Figura 3.8 apresenta o esquema e imagem do microscópio ótico utilizado nesta pesquisa.

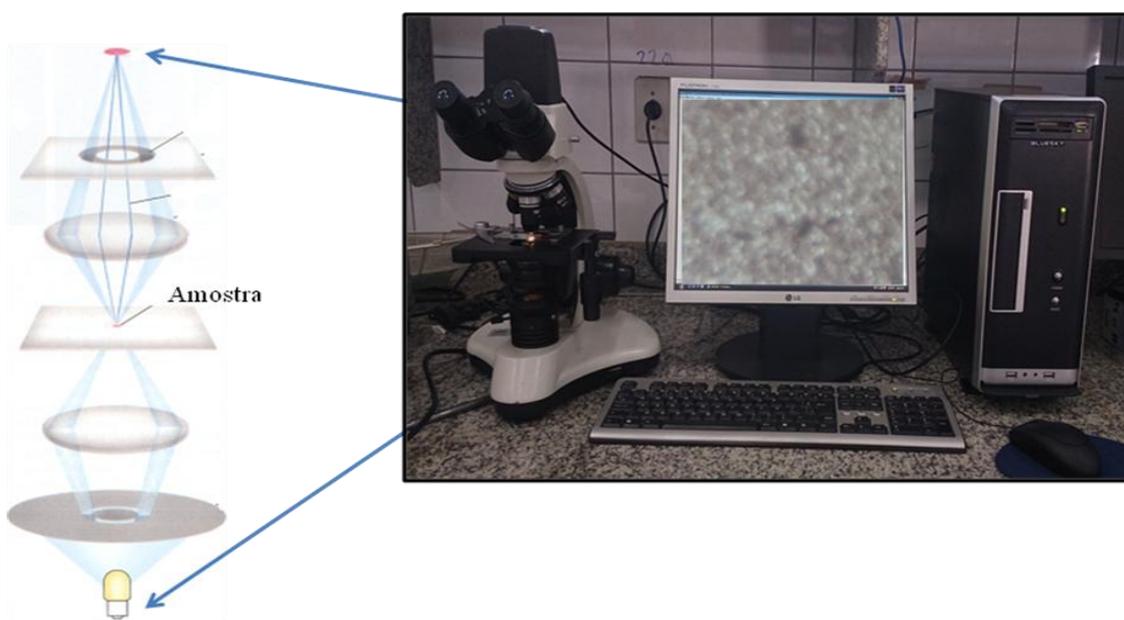


Figura 3.8 - Esquema de obtenção de imagem por MO.

O tipo mais simples de microscópio é composto por uma lente de aumento, que permite a observação de estruturas com diversas vezes de aumento; é muito utilizado para a observação de grãos e minérios, de superfícies de fratura de metais, de amostras de fibras têxteis, papel e outros produtos da indústria química e metalúrgica. Os microscópios “compostos” já são instrumentos melhorados, que permitem desde a observação com aumento

de algumas dezenas de vezes até um máximo de 1500 a 2000 vezes, o limite da observação com luz visível.

Capítulo 4 – Resultados

A seguir serão apresentados os difratogramas e dados obtidos através das técnicas de: DRX, para caracterizar as nanopartículas de maguemita, UV-VIS-NIR, FTIR/ATR, Fotoacústica (Fototérmica) para caracterizar os fluidos, UV-VIS-NIR e Microscopia Óptica para caracterizar os filmes formados.

4.1 Medidas de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X desta pesquisa foram realizadas no Instituto de Química da UnB – Universidade de Brasília. Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: As amostras foram colocadas em suporte de vidro, os difratogramas foram obtidos entre 10 e 80 graus, em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação Cu-K ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30 mA. Utilizou-se o modo contínuo e a velocidade de aquisição 2 θ graus por minutos. Essa medida foi realizada para estimar o diâmetro médio das nanopartículas produzidas. As médias dos ângulos e largura a 1/2 altura foram obtidas após refinamento dos dados no programa Basic Process.

A seguir será apresentada a Tabela 4.1 com a posição dos picos mais intensos obtido no difratograma conforme Figura 4.1 comparados aos valores da ficha ASTM.

Tabela 4.1- Posição dos picos de difratograma de raios X comparados com ASTM da amostra de maguemita.

	ASTM			Valores obtidos	
	HKL	Intensidades (u.a.)	2 θ (graus)	Intensidades (u.a.)	2 θ (graus)
Maguemita	220	30	30, 122	47	30, 249
	311	100	35, 455	100	35, 557
	400	20	43, 099	25	43, 278

O difratograma de raios X Figura 4.1 para a amostra de nanopartículas de maguemita foi plotado com o auxílio do programa Origin 6.0. O ajuste foi feito utilizando uma função Lorentziana.

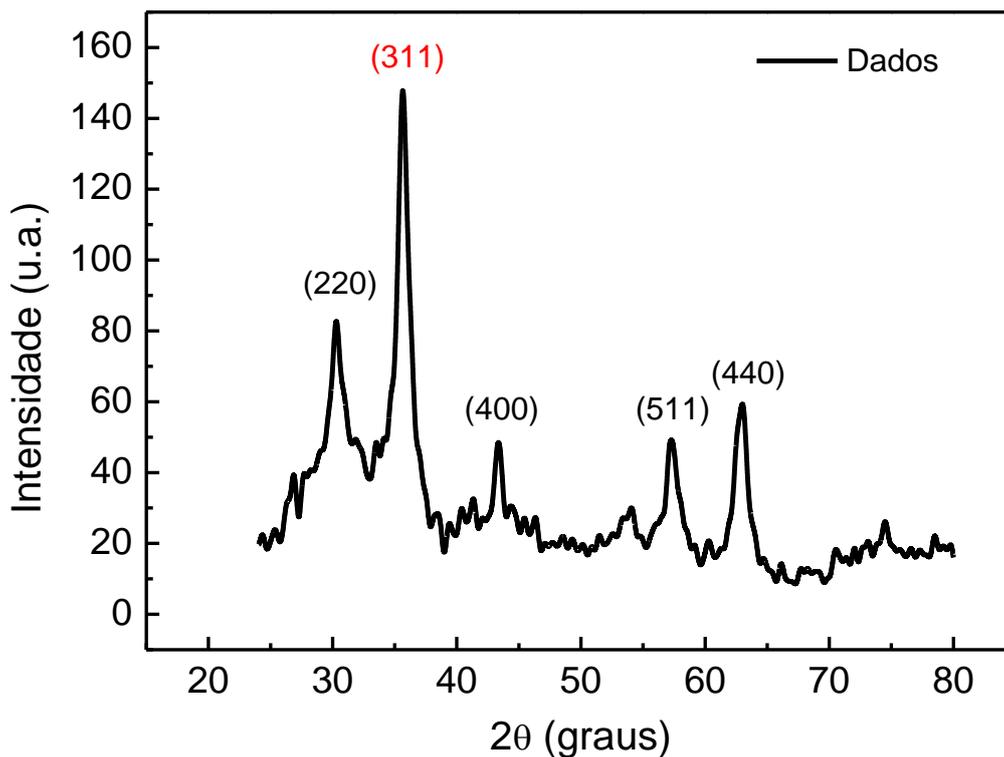


Figura 4.1- Difratograma de raios X das NPMs de maguemita.

As nanopartículas de maguemita obtiveram reflexões nos planos atômicos (220), (311), (400), (511), (440), sendo estas as mais intensas. As intensidades nos planos atômicos (220), (311) e (400), foram comparados aos valores da ficha padrão ASTM como é mostrado na Tabela 6.1, com a comparação foi possível identificar que a amostra é do tipo maguemita. Para a estimativa do diâmetro médio da nanopartícula foi utilizada a reflexão no plano (311), onde o diâmetro médio obtido foi de 7,92 nm.

4.2 Medidas de UV-VIS – NIR

A seguir serão apresentadas as medidas realizadas em espectrofotômetro nas regiões do Ultra violeta - UV, visível - VIS e infra vermelho próximo – NIR.

4.2.1 UV-VIS

As medidas de Espectrofotometria foram realizadas no LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR, utilizando um espectrofotômetro Nova 2102 UVPC, com um computador conectado ao aparelho usando o software Win-sp UV work station. As amostras com volume de 3 ml depois de preparadas foram colocadas em cubeta de quartzo e acondicionadas no carro porta-amostra do espectrofotômetro. As medidas foram realizadas na faixa do espectro com comprimento de onda de 190 nm a 1100 nm. Para plotar os gráficos dos espectros obtidos foi utilizado programa Origin 6.0.

4.2.1.1 UV-VIS Fluidos

A Figura 4.2 apresenta o espectro de absorção em função do comprimento de onda para amostras de fluidos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 µL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 µL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 µL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 µL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 µL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 µL de NPMs (PbM), apresenta o espectro de UV-VIS, onde a amostra O apresenta uma única banda de absorção de 190 - 300 nm. A amostra OC apresenta duas bandas a primeira de 190-241 nm e a segunda de 241-386 nm. A amostra OM apresenta duas bandas a primeira de 190-248 nm e a segunda 248-406 nm. A amostra PaC possui uma única banda que compreende a 231-306 nm. A amostra PaM obteve

duas bandas a primeira de 190-240 nm a segunda 240-309 nm. A amostra PbC obteve duas regiões a primeira 190-248 nm e a segunda de 248-315 nm. A amostra PbM também obteve duas regiões a primeira 190-235 e a segunda de 235-506 nm.

Na região de aproximadamente 250 nm temos o ponto máximo de absorção onde possivelmente acontecem a maior promoção de elétrons presentes nas amostras.

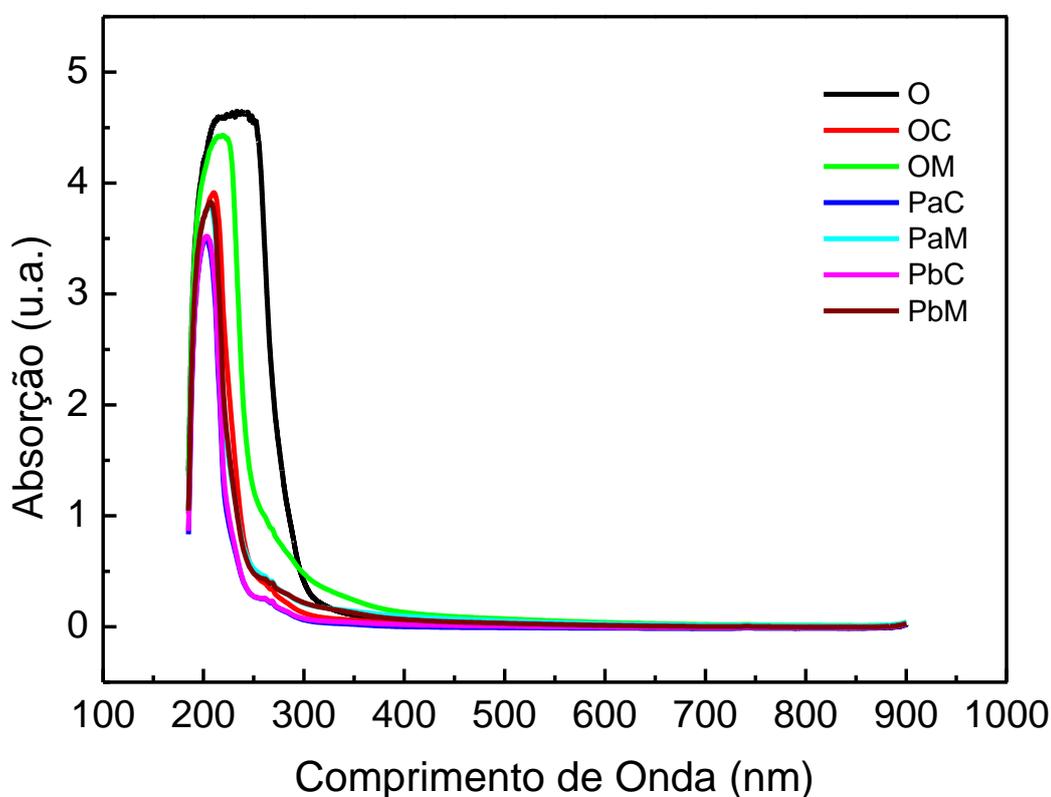


Figura 4.2 - Espectro de absorção em função do comprimento de onda para amostras de fluídos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μ L de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μ L de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μ L de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μ L de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μ L de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μ L de NPMs (PbM).

Os espectros de UV-VIS na faixa de 190-506 nm das amostra O, OC e OM apresentaram menor absorção em relação a amostras PaC, PaM, PbC e PbM.

A luz visível provoca alterações no nível de energia dos elétrons da camada de valência sendo capaz de romper ligações químicas mais instáveis, desta forma o tratamento dos espectros através da distribuição de Gauss para dois níveis ajusta muito bem. Assim na Figura 4.3 é apresentado a população nos níveis eletrônicos (N_1/N_2) em função da frequência Hz conforme Equação 3.4.

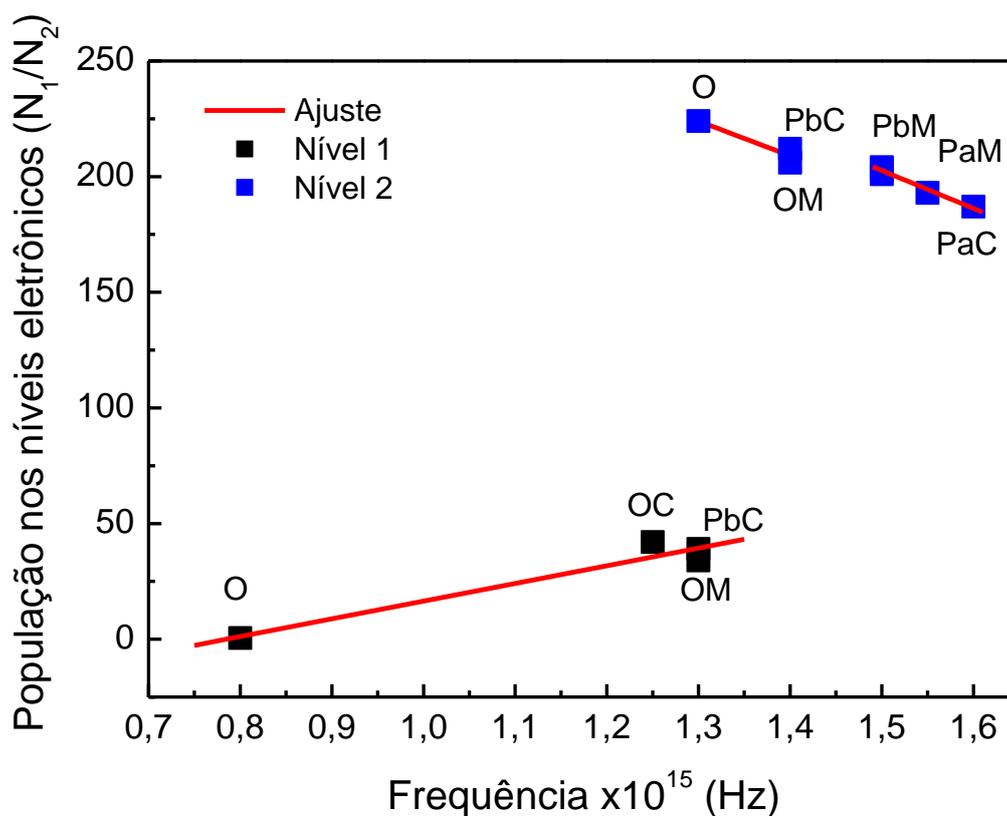


Figura 4.3 – População nos níveis eletrônicos (N_1/N_2) em função da frequência conforme modelo representado pela Equação 3.4.

Conforme apresentado na Figura 4.3 observa-se que há dois níveis eletrônicos populados para as amostras: O, OC, OM, PaC, PaM, PbC e PbM. A amostra O, OC, OM e PbC popularam o nível 1. No entanto as amostras O, OM e PbC apresentaram também populações no nível 2. As amostra PaC, PaM e PbM popularam somente o nível 2. Desta

forma as amostras que apresentaram dois níveis tiveram comportamento na região do UV-VIS, absorvendo e emitindo a radiação em um tempo de relaxação menor do que as amostras que popularam o nível 2.

Portanto é previsto para a região de maior absorção que ocorreram alterações na camada de valência no comprimento de onda de 190-300 nm.

O modelo apresentado na Equação 3.4 e fazendo sua linearização o ajuste dos níveis eletrônicos é dado através da população nos níveis eletrônicos N_1/N_2 pela frequência $f = \Delta E/h = \Delta E/KT$, de maneira que o ajuste do primeiro nível é linear e dado por $N_1 = -60 + 76E_1$, para o segundo nível $N_2 = 419-150E_2$ e $N_2 = 448-163E_2$. Observa-se que a população do nível 1 segundo o modelo linearizado esta crescendo. Enquanto o nível 2 esta decrescendo a população de elétrons em regime aproximado.

4.2.1.2 UV-VIS Filmes

As medidas de Espectrofotometria foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Nova 2102 UVPC, com um computador conectado ao aparelho usando o software Win-sp UV work station. As medidas foram realizadas na faixa do espectro com comprimento de onda de 190 nm a 1100 nm. Para plotar os gráficos dos espectros obtidos foi utilizado programa Origin 6.0. As medidas foram realizadas no LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR.

O espectro obtido na Figura 4.4 espectro UV-VIS de absorção em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo fluido de óleo com 100 µl de NPMs (FOC), filme formado por fluido de óleo com 100 µl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 100 µl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 1000 µl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluido de

polímero 30% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPbM). As amostras de filme indicam absorção apenas na região que compreende a 300 nm a 320 nm, essa região é vista devido à influencia dos polímeros formados pelo óleo de copaíba. Mesmo com as concentrações de NPMs as amostras demonstraram mesma intensidade de absorção.

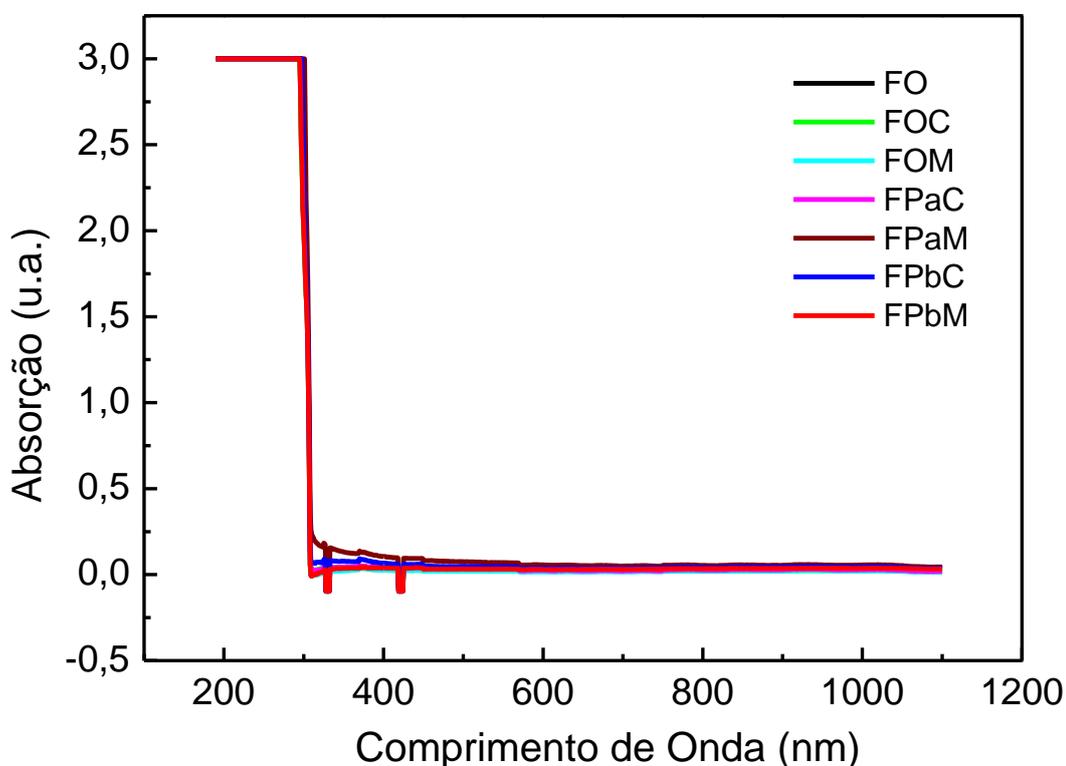


Figura 4.4 - Espectro UV-VIS de absorção em função do comprimento de onda das amostras: filme formado por óleo de copaíba (FO), filme formado por fluido de óleo de copaíba com 100 μl de NPMs (FOC), filme formado por fluido de óleo copaíba com 1000 μl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPbM).

Observam-se dois picos de decaimento (inversos) na região de aproximadamente 320 nm e o outro 420 nm estes podem estar acontecendo devido à presença das NPMs nos fluidos

sugerindo assim que estas foram adsorvidas aos polímeros presentes nas amostras. Isso foi comparado ao espectro de absorção dos fluidos onde não foi possível observar com intensidade na Figura 4.2, dessa forma o filme apresenta uma monocamada de moléculas e permite a percepção das NPMs presentes no complexo formado.

A Figura 4.5 apresenta a população nos níveis eletrônicos em função da frequência das amostras de filmes FO, FOC, FOM, FPaC, FPaM, FPbC e FPbM. As amostras apresentaram população de elétrons nos dois níveis eletrônicos chamados de N_1 e N_2 . Desta forma podemos conhecer a do UV-VIS onde as amostras absorvem e emitem radiação em um tempo de relaxação.

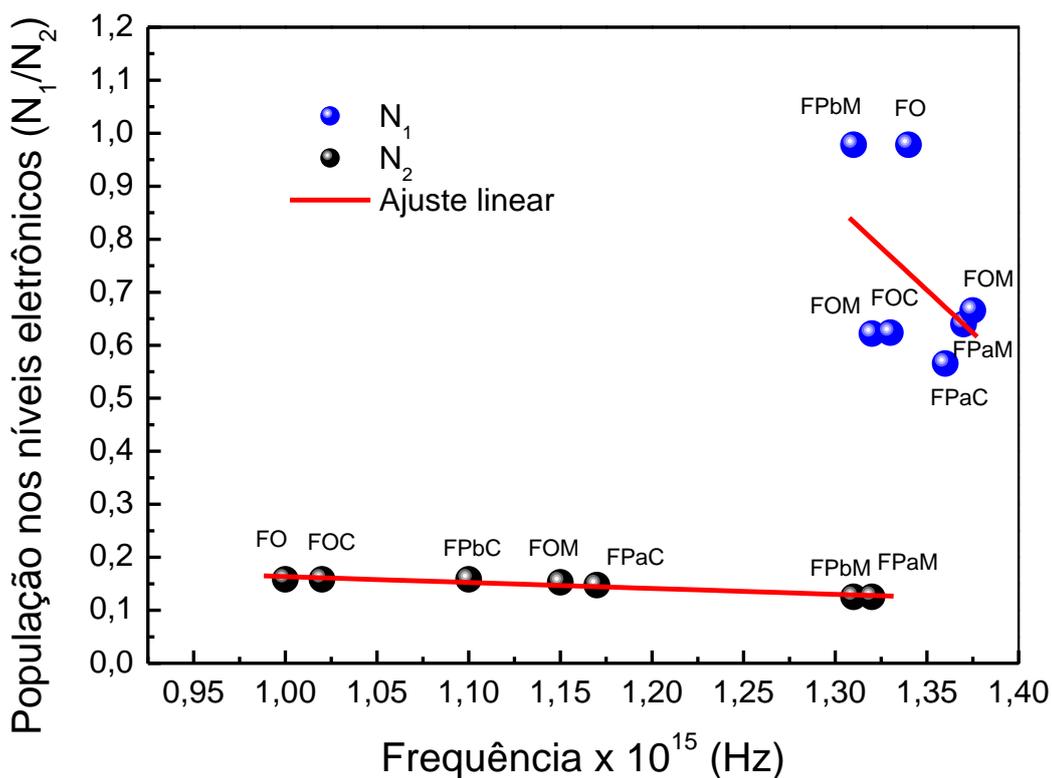


Figura 4.5 – População nos níveis eletrônicos (N_1/N_2) em função da frequência das amostras FO, FOC, FOM, FPaC, FPaM, FPbC e FPbM conforme modelo representado pela Equação 3.4.

O modelo apresentado na Equação 3.4 e fazendo sua linearização o ajuste dos níveis eletrônicos é dado através da população nos níveis eletrônicos N_1/N_2 pela frequência $f = \Delta E/h = \Delta E/KT$, de maneira que o ajuste do primeiro nível é linear e dado por $N_1 = 151 - 61E_1$, para o segundo nível $N_2 = 2777 - 1768E_2$. Observa-se que a população encontrada no nível 1 segundo o modelo linearizado esta constante enquanto o nível 2 esta decrescendo a população de elétrons em regime aproximado.

A Figura 4.6 Espectro UV-VIS de energia em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo fluído de óleo com 100 μ l de NPMs (FOC), filme formado por fluído de óleo com 100 μ l de NPMs (FOM), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 100 μ l de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluído de polímero 20% de EG e AG com 1000 μ l de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 100 μ l de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluído de polímero 30% de EG e AG com 1000 μ l de NPMs (FPbM). Foram identificadas as estruturas Fe-O-H em 240 - 440 nm, grupo C-O em 450 - 600 nm, grupo C=O em 606-993 nm e grupo OH em 993-1100 nm. Encontram-se interações entre as estruturas contidas nas amostras.

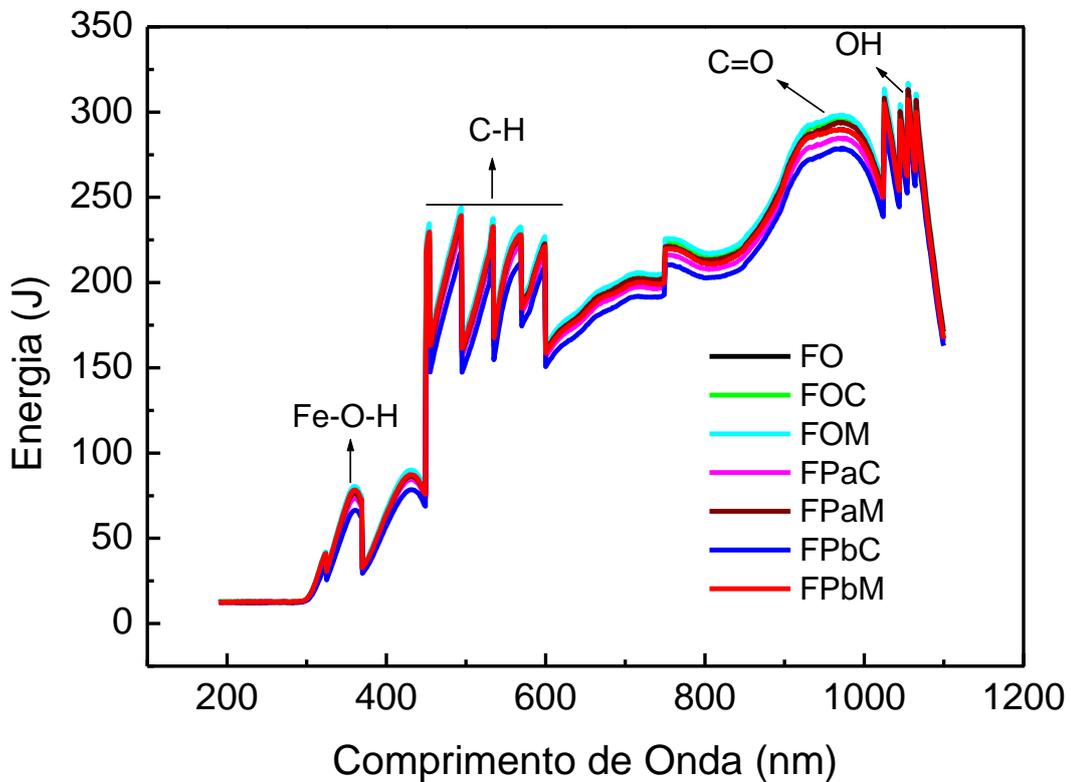


Figura 4.6 - Espectro UV-VIS de energia em função do comprimento de onda das amostras: filme formado por óleo de copaíba (FO), filme formado por fluido de óleo de copaíba com 100 μ l de NPMs (FOC), filme formado por fluido de óleo de copaíba com 100 μ l de NPMs (FOM), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 100 μ l de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 1000 μ l de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 100 μ l de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 1000 μ l de NPMs (FPbM).

4.2.2 Medidas NIR

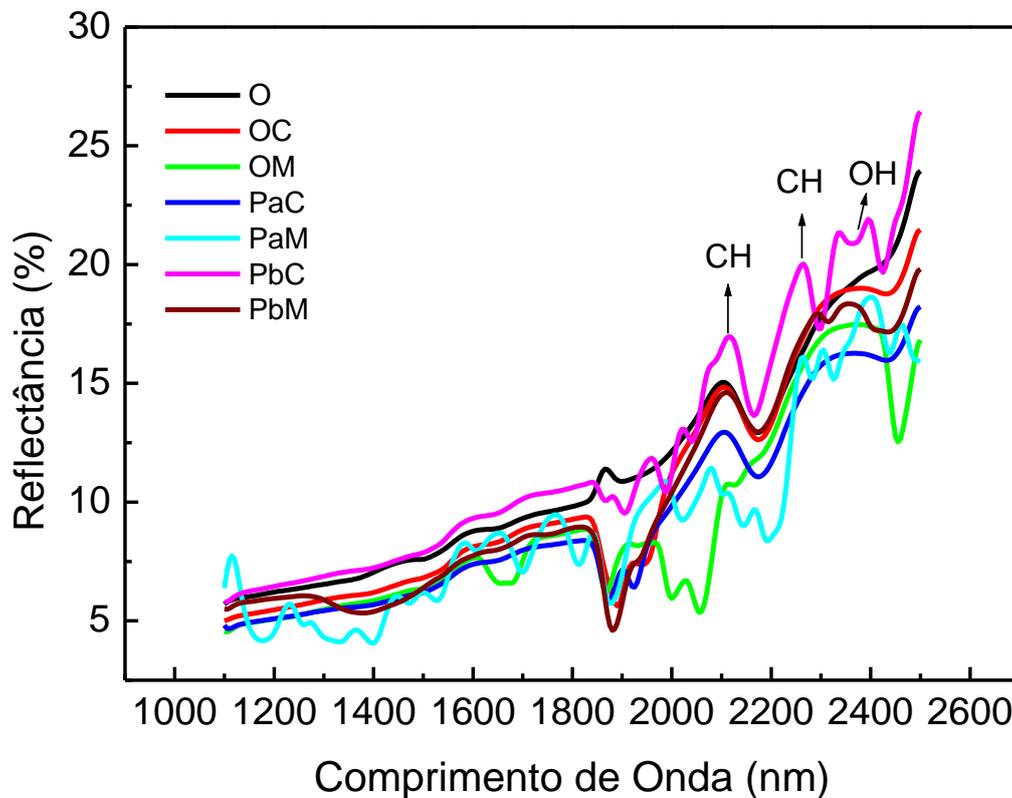
A seguir serão apresentados os espectros obtidos na região do infravermelho próximo-NIR das amostra de fluídos e filmes.

4.2.2.1 NIR Fluídos

Para a realização das medidas NIR foi utilizado o aparelho FENTO NIR-900 do LNBIOMAG-Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação

Universidade Federal de Rondônia – UNIR. Para as medidas foram utilizadas 0,5 μL de amostra.

A Figura 4.7 espectro NIR refletância em função do comprimento de onda para amostras de fluídos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM), apresenta o espectro de transmitância obtido na região NIR para as amostras O, OC, OM, PaC, PaM, PbC e PaM, que mostraram absorção na região de aproximadamente 2300 a 1900 nm nestas regiões ocorrem vibrações axial de duplas ligações do grupo C=O e deformações angulares de grupos substituintes. É possível perceber que as amostras com maior concentração de NPMs transmitem em menores intensidades destacando-se a amostra PbM que possivelmente esta com mais quantidades de partículas dispersas.



A Figura 4.7 - Espectro NIR refletância em função do comprimento de onda para amostras de fluidos magnéticos óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% e 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM).

4.2.2.2 NIR Filmes

As medidas no infravermelho próximo foram realizadas nas amostras de filmes no aparelho FENTO NIR-900 do LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR.

A Figura 4.8 Espectro NIR de transmitância em função do comprimento de onda das amostras: filme formado pelo fluido de óleo (O), filme formado pelo fluido de óleo com 100 μl de NPMs (FOC), filme formado por fluido de óleo com 100 μl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPaC), filme

formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPbM), a região apresentada é característica para materiais de compostos orgânicos que em sua grande maioria absorvem nessa região de 1100 nm a 2500 nm.

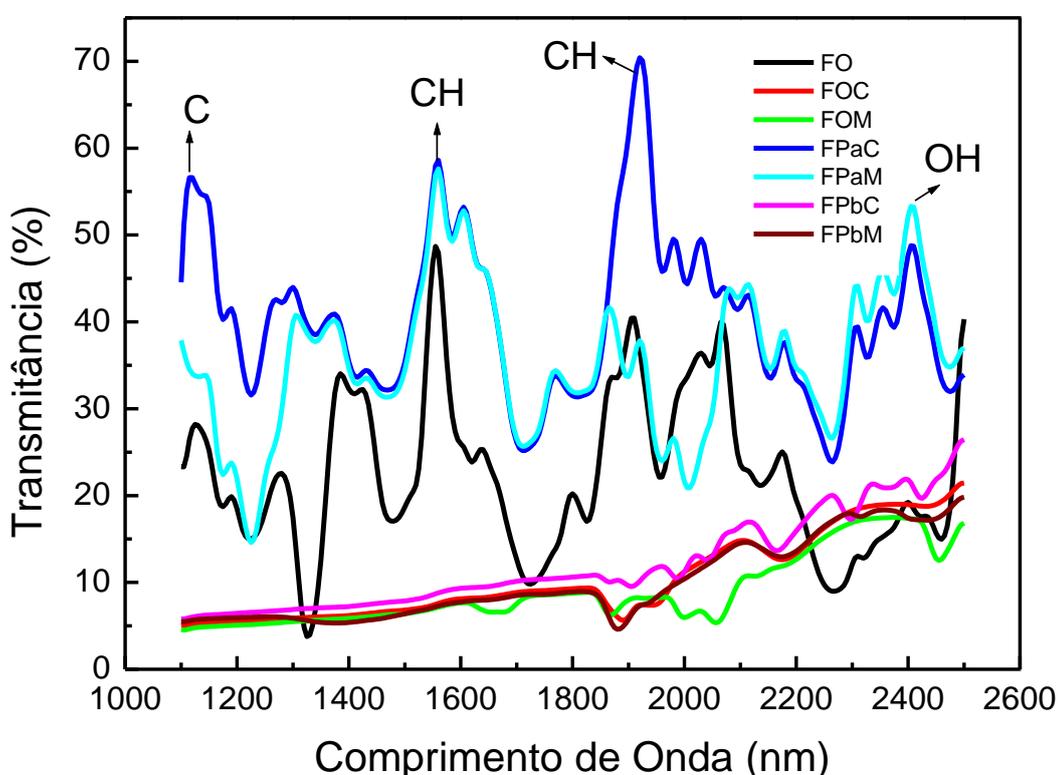


Figura 4.8 - Espectro NIR de transmitância em função do comprimento de onda das amostras: filme formado por óleo de copaíba (FO), filme formado por fluido de óleo com 100 μl de NPMs (FOC), filme formado por fluido de óleo com 100 μl de NPMs (FOM), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPaC), filme formado pelo fluido de polímero 20% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPaM), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 100 μl de NPMs (FPbC), filme formado pelo fluido de polímero 30% de EG e AG com 1000 μl de NPMs (FPbM).

Neste foram considerados a análise a partir das concentrações de NPMs nas amostras, onde é possível perceber que os filmes formados com maior concentração de NPMs

obtiveram transmitância de menor intensidade para as amostras FOC, FOM, FPaC e FPaM que continham óleo puro e polímero há 20% no espectro de 1900 nm a 2500 nm. Enquanto para as amostras com menor concentração apresentaram influencia do polímero orgânico com picos elevados contendo o óleo puro e as mais intensas sendo as amostras de polímero tratadas 30% FPbC, FPbM. Nos picos mais intensos temos os agrupamentos de CO, CH e OH.

4.3 Medidas de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR/ATR

Os espectros obtidos nesta pesquisa foram em um espectrofotômetro IV FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier), e acessório acoplamento ATR (reflexão total atenuada) na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , 64 scans, resolução de 4 cm^{-1} . As medidas de infravermelho foram realizadas por Luis Miguel no Laboratório de Espectroscopia Óptica (Instituto de Física / UnB).

A Figura 4.9 espectro de medida FTIR de transmitância em função do número de onda para as amostras de óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM), é possível perceber a diferença na amostra de óleo puro (O) para as amostras com NPMs.

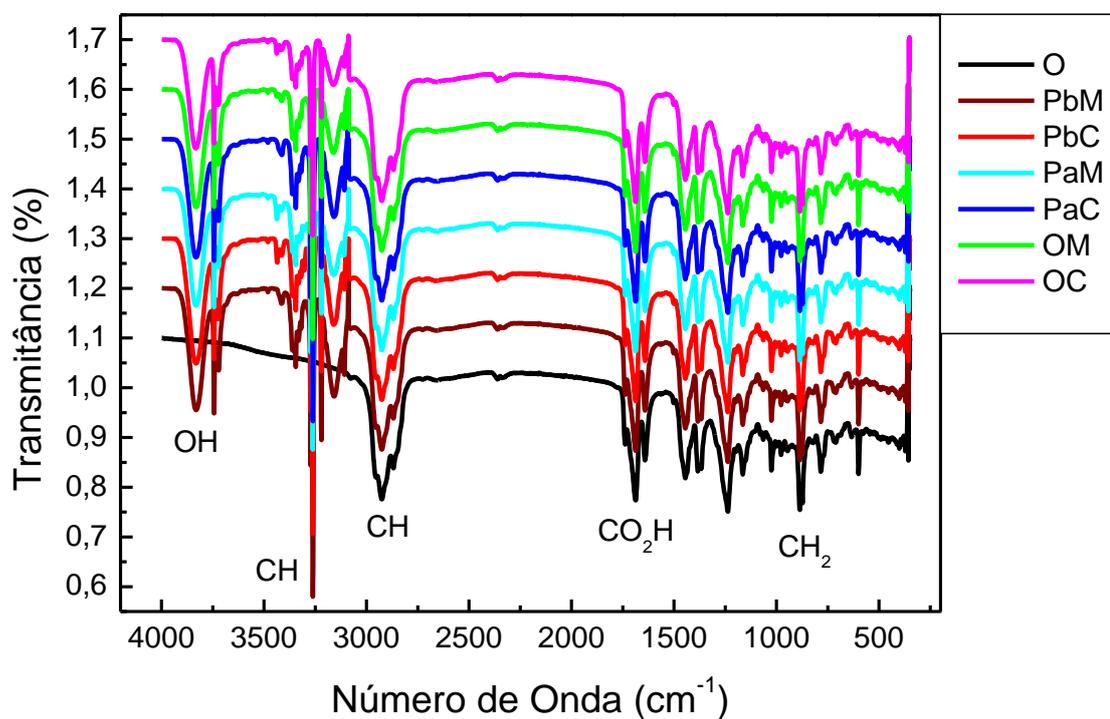


Figura 4.9 - Espectro de medida FTIR de Transmitância em função do número de onda para as amostras de óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM).

A Figura 4.10 apresenta o espectro de FTIR/ATR em transmitância por número de onda cm^{-1} da amostra O óleo de copaíba a temperatura ambiente. Os agrupamentos apresentados são componentes característicos de sesquiterpenos e ácidos diterpênicos que compõem a maior parte da cadeia polimérica presente no óleo vegetal.

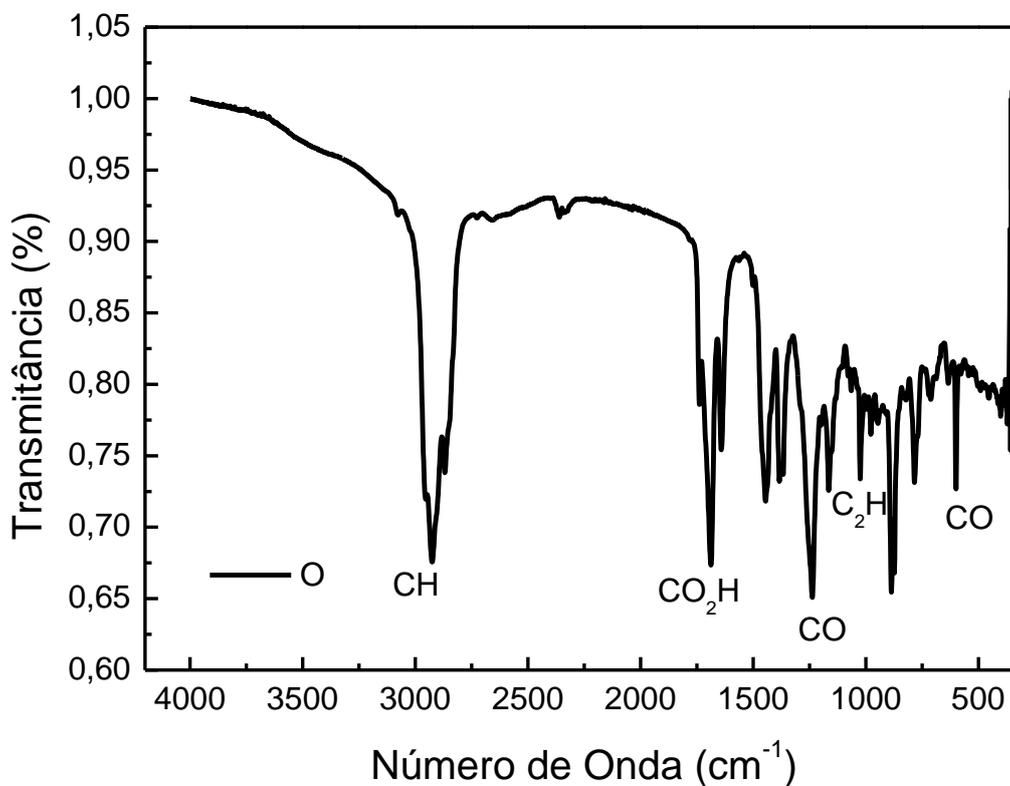


Figura 4.10 – Espectro de FTIR/ATR para a amostra O (óleo de copaíba).

Os dados obtidos estão inseridos na Tabela 4.2 onde é comparados as regiões adquirida pelo espectro e a ficha padrão de FTIR (PERIOTTO, 2012), desta forma foram verificados os seguintes grupos funcionais na amostra de óleo de copaíba:

Tabela 4.2 Regiões de agrupamento segundo ficha padrão de FTIR (PERIOTTO, 2012).

Amostra	Número de Onda cm^{-1} Ficha padrão	Grupo funcional Ficha padrão	Número de Onda cm^{-1} Dados obtidos Valores aproximados
Óleo de copaíba	2960-2850	CH - Alifáticos	2900
	1500-1900	CO_2H - Carboxílas	1700
	1420 e 1300 – 1200	C-O - Ácidos carboxílicos	1250
	1300-1050	C_2H - ésteres	1000
	730-675	C=O - éteres	675

As regiões mostradas no espectro da Figura 4.10 são regiões características do óleo de copaíba (PONTES, 2003). A presença de estruturas alifáticas e anéis aromáticos principalmente nos diterpênicos mostra que provavelmente estão acontecendo ligações do polímero com a superfície das NPMs. O surgimento das ligações C-O no polímero orgânico indica a quebra das ligações OH dos ácidos que formam o óleo, ocasionado pela reação os ácidos e o etileno glicol.

4.4 Medidas de Fotoacústica

A técnica de fotoacústica foi utilizada para investigar a difusividade térmica das amostras. As medidas foram realizadas usando uma montagem experimental com uma fonte de tensão ajustável, choper de frequência variável ajustado em 5 Hz, microfone de sensibilidade 0,05mPa, *lock-in* de duplo canal acoplado ao computador. As medidas das amostras foram realizadas em temperatura ambiente 25°C acondicionadas em porta amostra com célula de Safira. LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR.

A Figura 4.11 apresenta as medidas fototérmicas das partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM), observa-se que todas as amostras apresentaram sinal na região de 0,1 a 50 Hz aproximadamente. A amostra PbM apresentou maior sinal em relação as demais amostras na frequência de 50 Hz aproximadamente, outra amostra que apresentou um sinal relevante foi a amostra OC com intensidade em 25 Hz enquanto a amostra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nesta mesma frequência ocorreu decaimento de sinal acentuado.

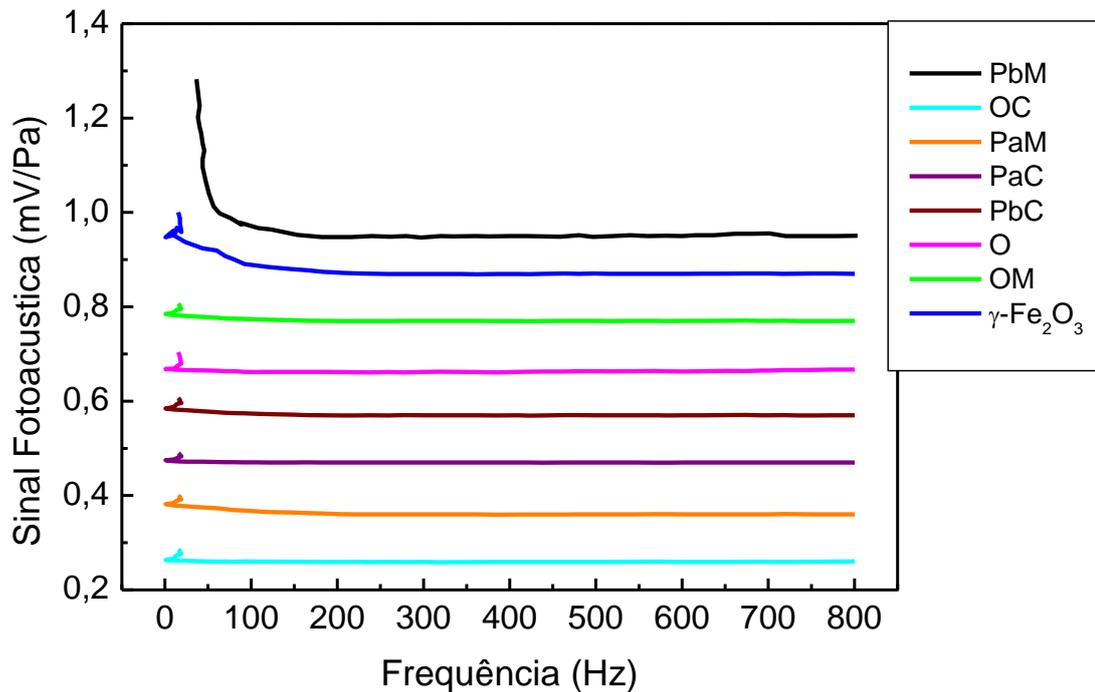


Figura 4.11 - Medidas fototérmicas das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, óleo de copaíba (O), óleo de copaíba com 100 μL de NPMs (OC), óleo de copaíba com 1000 μL de NPMs (OM), polímero a 20% com 100 μL de NPMs (PaC), polímero a 20% com 1000 μL de NPMs (PaM), polímero a 30% com 100 μL de NPMs (PbC), polímero a 30% com 1000 μL de NPMs (PbM).

A Figura 4.12 apresenta a difusividade térmica em função da frequência das amostras O, OC, OM, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PaC, PaM, PbC e PbM, os valores foram calculados através da Equação 5.13 modelo de ajuste da curva do sinal de fotoacústica normalizado pela frequência de ação do laser. As amostras O $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PaC apresentam menor difusividade térmica, as amostras PbC e OC apresentaram difusividade crescente. A amostra PbM apresentou a maior difusividade térmica.

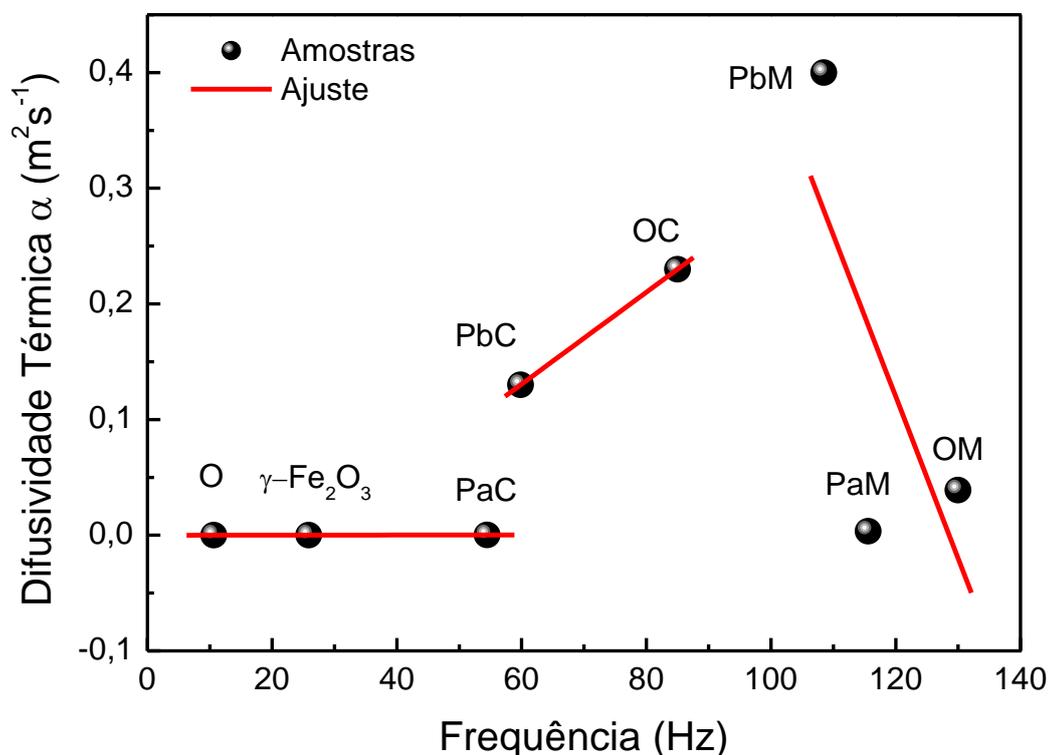


Figura 4.12 - Difusividade Térmica em função da frequência para as amostras de fluido O, OC, OM, PaC, PaM, PbC, PbM e NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.4.3 Medidas Ópticas

Foram obtidas imagens utilizando microscópio óptico Binocular modelo L 2000 I - Bioval do LNBIOMAG - Laboratório de Nanomateriais e Nanobiomagnetismo da Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR. As imagens foram utilizadas para a confirmação de formação de filme na superfície do substrato, essas imagens foram ampliadas da seguinte forma: (a) 4 vezes, (b) 40 vezes e (c) 100 vezes.

A Figura 4.13 apresenta as imagens obtidas por microscópio óptico da amostra de filme FOC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, nestas imagens é possível

observar que uma monocamada formou-se na superfície do substrato aparentando uma distribuição considerável de NPMs.

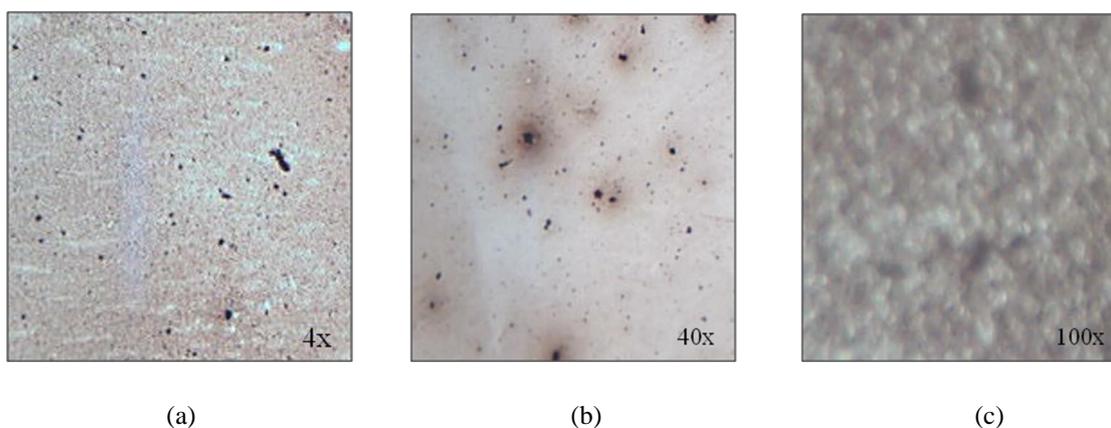


Figura 4.13 - Imagem microscópica da amostra de FOC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

A Figura 4.14 apresenta imagem microscópica da amostra de FOM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, formou-se uma camada de filme com muitas variações de aglomerados poliméricos. Isso pode ter acontecido devido à concentração de partículas maiores presente na amostra e as interações entre elas.

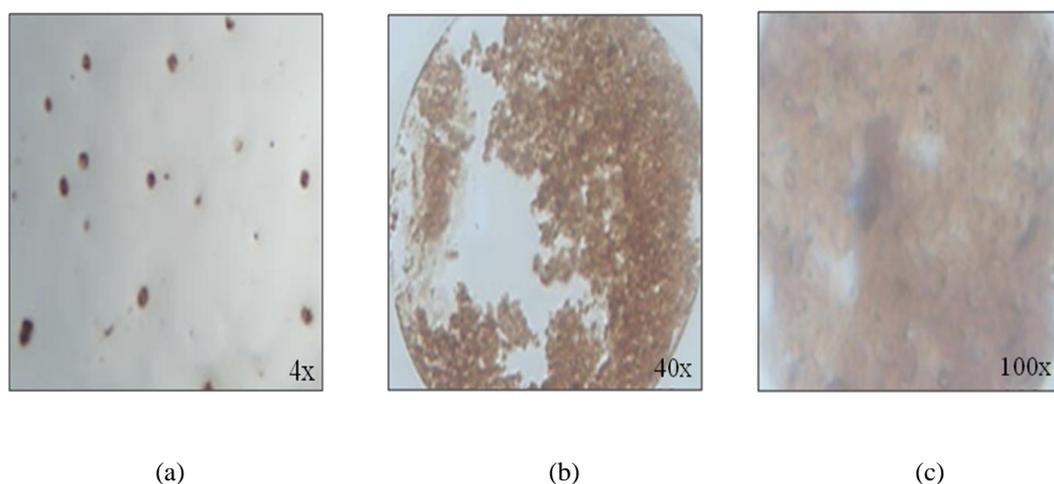


Figura 4.14 - Imagem microscópica da amostra de FOM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

A Figura 4.15 apresenta a imagem microscópica da amostra de FPaC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, formou-se uma camada de filme com muitas variações

de aglomerados poliméricos com tamanhos relativamente altos. Na Figura 4.15 (c) é perceptível um grande aglomerado de material podendo ser ocasionado por formação de núcleo orgânico revestido pelas NMPs, obtendo assim uma formação descontínua do filme.

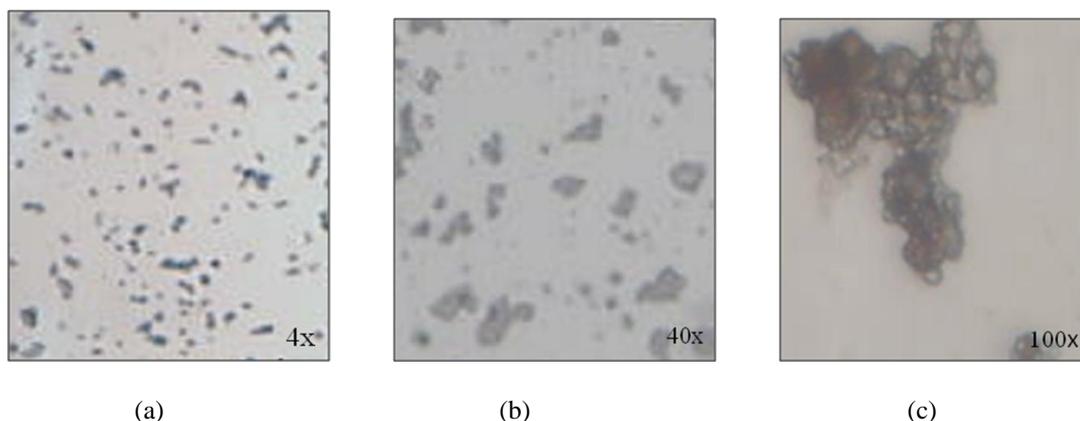


Figura 4.15 - Imagem microscópica da amostra de FPaC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

A Figura 4.16 apresenta a imagem microscópica da amostra de FPaM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, formou-se uma camada de filme apresentando homogeneidade na camada e muitos aglomerados na distribuição das nanopartículas de maguemita.

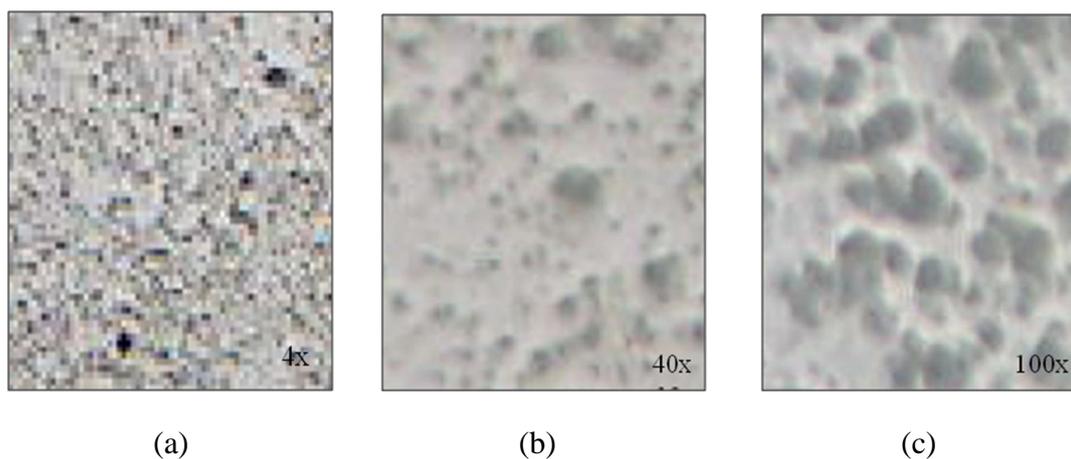


Figura 4.16 - Imagem microscópica da amostra de FPaM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

Na Figura 4.17 apresenta a imagem microscópica da amostra de FPbC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, é visível a presença de aglomerados grandes de nanopartículas de maguemita no filme formado.

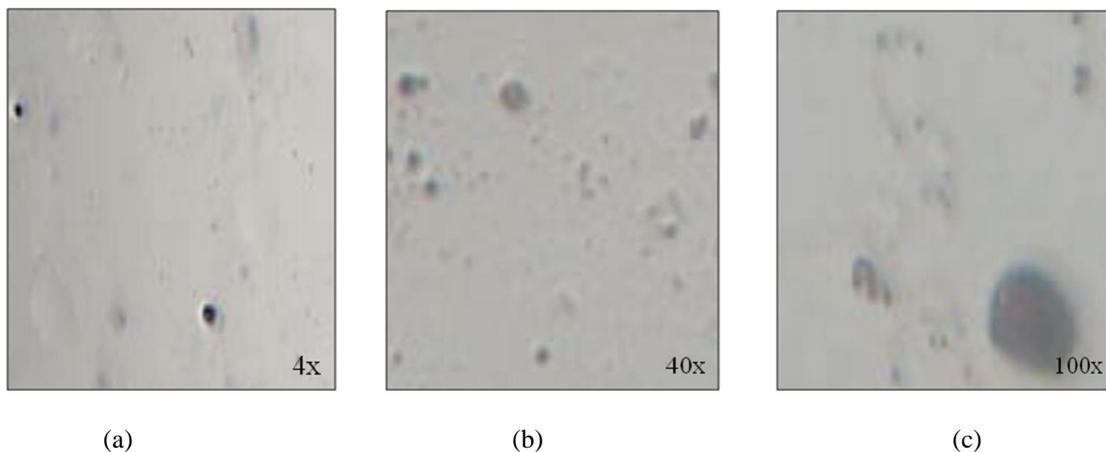


Figura 4.17 - Imagem microscópica da amostra de FPbC, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

A Figura 4.18 apresenta a imagem microscópica da amostra de FPbM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x, onde também ocorreu a formação de filmes poliméricos com pouca distribuição das nanopartículas magnéticas de maguemita.

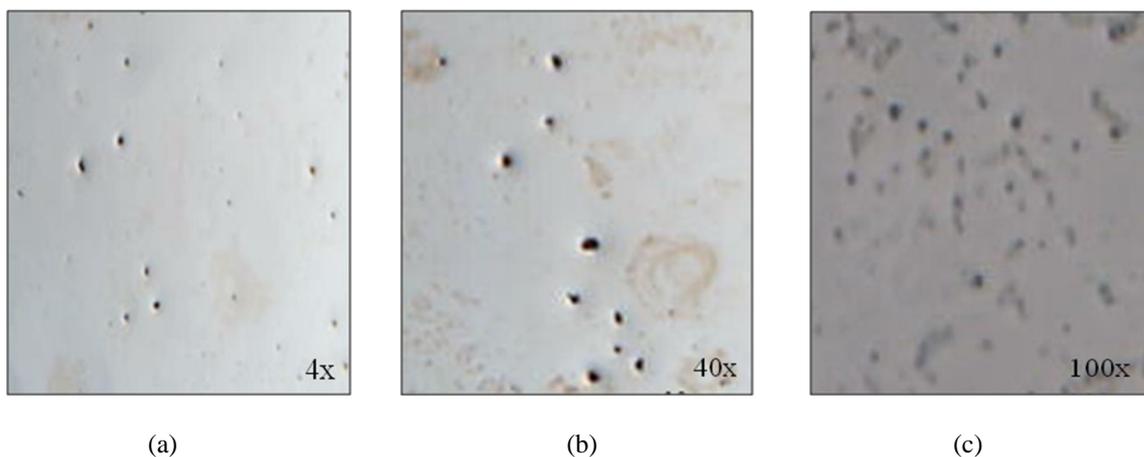


Figura 4.18 - Imagem microscópica da amostra de FPbM, (a) ampliada 4x, (b) ampliada 40x e (c) ampliada 100x.

As amostras FOC e FOM apresentaram melhor aderência ao substrato formando filmes de melhor dispersão de partículas, enquanto os polímeros formaram muitos

aglomerados de nanopartículas de maguemita o que provavelmente causa uma desestabilização no sistema.

Conclusões

Nesta pesquisa foram produzidos filmes de monocamadas formados por nanopartículas de maguemita funcionalizadas com ácido oléico e inseridas em polímeros de óleo de copaíba.

Para a caracterização dos materiais sintetizados nesta pesquisa foram utilizadas técnicas espectroscópicas: DRX, UV-VIS-NIR, FTIR/ATR, Fotoacústica e microscopia óptica.

As medidas de DRX forneceu os dados para o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas de maguemita sintetizada nesta pesquisa que foi estimado em 7,94 nm.

A análise UV-VIS permitiu observar que é viável a caracterização do material em forma de filme para verificar a presença de nanopartículas dispersas no sistema.

O espectro obtido por NIR apresentou também as regiões de absorção das amostras de fluidos em 1500 – 2500 nm, região esta classificada na literatura como região típica de materiais orgânicos.

O FTIR mostrou os principais grupos funcionais do óleo puro e também das amostras esterificadas por EG e AG, foi possível distinguir a composição dos fluidos formados.

As medidas de fotoacústica forneceram dados para calcular a difusividade térmica das amostras que obteve maior intensidade para a amostra PbM.

A microscopia óptica forneceu imagens da formação do filme formado pela técnica de *Dip Coating* mostrando que esta é possível produzir filmes de monocamada através deste método.

Perspectivas futuras

As perspectivas futuras para esta pesquisa são:

I - Preparar novas amostras em outras concentrações;

II - Preparar amostras de filmes finos em diferentes substratos;

III - Complementar a pesquisa utilizando outras técnicas tais como: Magnetização, Ressonância Magnética e Força Atômica.

Referências bibliográficas

- AHMADI, Nin., NEMATI, Ali., SOLATI-HASHJIN, Mehran. Synthesis and characterization of Zn-doped TiO₂ thin films on glass-ceramic. Elsevier Ltd. All rights reserved. Materials Science in Semiconductor Processing 26, 41–48, 2014.
- ALVES, O. L. , RONCONI, C. M., GALEMBECK, A. Decomposição de Precursores Metalorgânicos: Uma Técnica Química de Obtenção de Filmes Finos. Quim. Nova, Vol. 25, nº. 1, 69-77, 2002.
- AZEVEDO, O. C. R.; WADT, P. G.S.; WADT, L. H. O. et al. Variabilidade química e física do óleo de *Copaifera spp.* no sudoeste da Amazônia brasileira. Rev. bras.ol. fibros Campina Grande, v. 8, n. 2/3, p. 851-861, 2004.
- ATKINS, P; PAULA. J.de. Físico-Química. V.2. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2004.
- AN, S.Y.; SHIM, IN-B.; KIM, C. S. Easy synthesis and characterization of (γ -Fe₂O₃) nanoparticles for biomedical applications. **J. Appl. Phys.** v. 97, n. 10Q909, p. 10Q909-1 – 10Q909-3. 2005.
- BHUIYAN, M. S., PARANTHA MAN, M., SALAMA, K. Solution-derived textured oxide thin films-a review. Institute of Physics Publishing. Superconductor Science And Technology, 2006.
- CASCON, V.; GILBERT, B. Characterization of the chemical composition of oleoresins of *Copaifera guianensis* Desf. , *Copaifera duckei* Dwyer and *Copaifera multijuga* Hayne. Phytochemistry, v. 55, p. 773-778, 2000.
- CAO, Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Copyright by Imperial College Press, p. 173-223, 2004.
- COSTA, E. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂. Dissertação de Mestrado – Área Interinidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC, e IFSC, Universidade de São Paulo, p.83, 1998.
- CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley: Reading, 1978.
- DROFENIK, M.; KRISTL, M.; MAKOVEC, D.; JAGLICIC, Z.; HANZEL, D. Sonochemically assisted synthesis of zinc-doped maghemite. Ultras. Sonochem. v. 15, p.791-798, 2008.

- FANYAO, QU.; OLIVEIRA, R. H.; MORAIS, P. C. Effects of nanocrystal shape on the surface charge density of ionic colloidal nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* v. 272-276, p. 1668-1669, 2004.
- FERREIRA, M. WILKER, C., ITRI, R., TABAK, M., JR, N. O. Técnicas de Caracterizações para Investigar Interações no Nível Molecular em Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodget (LB). *Química nova*, V 28 – 502-510, 2005.
- GASS, J. et AL. Superparamagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe₃O₄ nanoparticles dispersions. *Adv. Func. Mater.*, v. 16, n. 1, p. 71-75, 2006.
- GRAVINA, P. P., SANTOS, J. G., FIGUEIRO, L. C., SKEFF NETO, K., DA SILVA, M. F., BUSKE, N., *J. Magn. Magn. Mater.* 252, 393, 2002.
- GUPTA, A.K., GUPTA, M. Synthesis and Surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials.* v. 26, 2005. Apud FUENTES, V. M. Dissertação de Mestrado – IF-UNB, 2009.
- GUSTONE, F. *Informes*, 11, 599. 2000.
- HARRICK, N., *Internal reflection spectroscopy*. New York: USA; Jonh Willy Sons, 1979.
- HENEINE, F.I. *Biofísica Básica*. Editora Atheneu. São Paulo, 2001.
- KRUPICKA, S.; NOVÁK, P. Oxide Spinels. In: WOHLFARTH, E. P. (Org.). *Ferromagnetic Materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances*. 3.ed. 1982.
- MAOZ, R.; NETZER, L.; GUN, J.; SAGIV, J.; *J. Chim. Phys.* P. 83- 1050, 1988.
- MARKVART, Tomas. *Solar Electricity*. 1ª ed. University of Southampton - UK, Ed. do autor, p. 226, 1994.
- MASSART, R.; ROGER, J.; CABUIL, V. *New Trends in Chemistry of Magnetic Colloids: Polar and Non Polar Magnetic Fluids, Emulsions, Capsules and Vesicles*. *Braz. J. Phys.* v. 25, n. 2, p. 135-141. jun. 1995.
- MORAIS, P.C. de. *Ferrofluídos Biocompatíveis e Magneto lipossomas*. III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca. Porto Alegre, 2001.
- MONTERO DE ESPINOSA, L., MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer scienc. *European Polymer Journal*, 47(5), 837–852. 2011.
- MORAIS, P. C. The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006.

- NASSAR, Eduardo J., ET AL, Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating", Quím. Nova vol.26 no.5, São Paulo Sept./Oct. 2003.
- PATERNIO, Leonardo Gordano, ET AL, Filmes Polimericos Ultrafinos Produzidos pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações. Química Nova, Vol. 24, No. 2, 228-235, 2001.
- PATERNIO, L. G. et al. Layer-by-layer assembly of bifunctional nanofilms surface-functionalized maghemite hosted in polyaniline. J. Phys. Chem. C., v. 113, n. 13, p. 5087-5095, 2009.
- PAPELL, S.S. Low viscosity magnetic fluids obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. V. 5, Patent 3.215.572, 1965. *Apud* SILVA, A.F. da. Dissertação de Mestrado, 2009.
- PEREIRA, M. FTIR-ATR studies on polymer/polymer and polymer/liquid interfaces. Tese (Doutorado) University of Durham, 1994.
- PERIOTTO, Danilo. Apostila de Química Analítica Qualitativa. Química dos Elementos de Transição Experimental UFSCar – 2012.
- PITT, F. D., BOING, D., BARROS, A. A. C. Historical Development, Science and Technology of Synthetic Polymer and Renewable Sources. Revista da Unifeb nº 9, 2011.
- PONTES, AB, Correia DZ, Coutinho MS & Mothé CG. Emulsão dermatológica a base de copolímero. Revista Analytica 7. p. 36-42, 2003.
- SANTOS J. G., SILVEIRA, L. B., A. C., OLIVEIRA, AND MORAIS, P. C., J. Phys. IV France 125, 27-30, 2005.
- SANTOS, J.G. dos. Estudos de Propriedades Magnéticas e Magneto. Ópticas de fluidos Magnéticos Biocompatíveis. Tese de Doutorado. IF-UNB, 2004.
- SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Unesp, 1995.
- SARTORATTO, P. P. C., NETO A. V. S., LIMA E. C. D., RODRIGUES DE SÁ A. L. C., MORAIS, P. C. Preparation and electrical properties of oil-based magnetic fluids. Journal of Applied Physics, 97, 10Q917- 10Q917-3. 2005.
- SARTORATTO, P. P. C.; MIRANDA, K. L. C.; SILVA, S. W.; PEDROZA, R. C.; MORAIS, P. C. The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. Journal of Alloys and Compounds., 434 – 435, 650–654. 2007.

- SENIHA GÜNER, F., YAĞCI, Y., TUNCER ERCIYES, A. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633–670. 2006.
- SILVEIRA, L. B., Estudos de Propriedades Magnéticas de Fluidos e Nanocompósitos Magnéticos Biocompatíveis. Tese de Doutorado – IF-UNB, 2006.
- SCHWARTS, Robert W., SCHNELLER, Theodor, WASER, Rainer Waser, Chemical solution deposition of electronic oxide films, *Comptes Rendes Chimie* 7, 2004.
- STUART, B., GEORGE, W., MEINTYRE, P. Modern infrared spectroscopy. John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
- TATSCH, Peter J. Universidade Estadual de Campinas. Centro de componentes Semicondutores (CCS). Deposição de Filmes Finos. Campinas, 2006.
- TARTAJ, P.; MORALES, M. DEL P.; VERDAGUER, S. V.; CARREÑO, T. G.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 36, p. R182 – R183. mar. 2003.
- TOURINHO, F. A; MORAIS, P. C.; SOUZA, M. H.; MACEDO, L. G. Chemical preparation of new magnetic fluids based on spinnel ferrite nanoparticles. *Proc. SPIE. 3rd ICIM/ECSSM.* v. 2779, p. 317-321, 1996.
- THOREK, DL, AK, Chen, Czupryna J, Tsourkas A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. *Ann Biomed Eng* 34:23–38, 2006.
- TSUJIMOTO, T., UYAMA, H., KOBAYASHI, S. Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils. *Polymer Degradation and Stability*, 95(8), 1399–1405, 2010.
- UNOSSON, Erik., et al., active combinatorial synthesis and characterization of a gradient Ag–Ti oxide thin film with antibacterial properties. *Acta Biomaterialia Inc.* Published by Elsevier Ltd. All rights reserved p. 503-510, 2014.
- VEIGA JR, V. F.; PINTO, A.C. O GÊNERO Copaifera L. *Química Nova.* v. 25, p. 273. Rio de Janeiro, 2002.
- WESSELS, K.; WARK, M.; OEKERMANN, T. Efficiency improvement of dyesensitized solar cells based on electrodeposited TiO₂ films by low temperature post-treatment. *Electrochim. Act*, v. 55, n. 22, p. 6352-6357, 2010.
- ZARBIN, Aldo J. G., OLIVEIRA, Marcela M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis? *Quím. Nova* vol.36, nº. 10 São Paulo, 2013.