

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS MAGNETOREOLÓGICOS

Igor Gabriel Rossato (PIBIC/CNPq-UEM), Giovanna Picoli Libel, Eduardo Radovanovic, Ivair Aparecido dos Santos (Orientador), e-mail: igorrossato@gmail.com, iasantos@dfi.com.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR

Área e sub-área do conhecimento: Física da Matéria Condensada Materiais/Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Palavras-chave: Magnetita; poliestireno; spray.

Resumo

Partículas magnéticas encapsuladas com polímeros são materiais promissores para a síntese de fluidos magnetoreológicos. Neste projeto, nanopartículas de magnetita foram sintetizadas e encapsuladas em poliestireno, por aerografia, para a produção de micropartículas magnéticas híbridas. As propriedades microestruturais, estruturais e magnéticas dos materiais obtidos foram investigadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier, e por magnetometria de amostra vibrante. Por apresentarem uma magnetização elevada, de 14,3 a 35,5 emu/g dependendo das proporções óxido/polímero, e dimensões micrométricas, as micropartículas magnéticas híbridas obtidas neste trabalho podem ser classificadas como materiais potencialmente promissores para a síntese de fluidos magnetoreológicos.

Introdução

Partículas magnéticas híbridas são amplamente utilizadas e pesquisadas, principalmente na área biomédica e ambiental [1,4]. Elas são compostas de um material inorgânico magnético encapsulado com um material orgânico ou inorgânico. Um dos principais materiais magnéticos utilizados para a produção desse tipo de partícula é a magnetita (Fe_3O_4 , M), por possuir valores de magnetização elevados, massa específica relativamente baixa e boa biocompatibilidade [1,3]. Partículas magnéticas à base de M são aplicadas, entre outros, em processos de separação, imobilização de enzimas, purificação de DNA, hipertermia e tratamento da água [1,5]. Além disso, elas também são utilizadas em engenharia, sendo os fluidos magnetoreológicos uma de suas aplicações práticas mais investigadas [1].

Existem vários métodos possíveis para encapsular um material magnético, como por suspensão, dispersão, emulsão, emulsão inversa e miniemulsão [1]. O método adotado neste trabalho foi um processo alternativo (aerografia), de fácil execução e baixo custo. Devido às suas elevadas magnetização e estabilidade química, o material magnético escolhido foi a M, e sua obtenção se deu por coprecipitação em meio básico. Nanopartículas de M foram encapsuladas com

poliestireno (PS), que é um polímero de baixo custo, inerte e solúvel em solvente orgânico, para a formação de micropartículas magnéticas híbridas (MMH). Caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas claramente apontaram as potencialidades das MMH obtidas para a aplicação em fluidos magnetoreológicos.

Materiais e métodos

A síntese da M se deu por coprecipitação em meio básico, como previamente reportado [2]. Cloreto de ferro tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureza de 99,0%) e nitrato férrico nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, pureza de 98,0%) foram misturados em meio aquoso básico ($\text{pH} > 9$) na proporção estequiométrica 1:2, à 80 °C por 1 h. A base utilizada foi o hidróxido de amônio (Nuclear, com 28% de concentração). O produto da reação passou por três lavagens, uma com álcool isopropílico e duas com água destilada. O material obtido foi macerado após secar em estufa por 48 h, à 80 °C.

A obtenção de micropartículas de M encapsuladas com PS se deu por aerografia em aerógrafo comercial. Ácido oleico (AcO, Synth) e nanopartículas de M foram misturados em um béquer por agitação, utilizando um bastão de vidro e sonicação (lavadora ultrassônica L100, Schuster). PS (Sigma-Aldrich) previamente solubilizado em acetato de etila (Synth, com teor mínimo de 99,5%) foi adicionado ao béquer em sonicação até atingir uma dispersão homogênea. A dispersão foi adicionada aos poucos no aerógrafo, e uma superfície coletora de papel alumínio, disposta no interior de uma capela, foi “pintando” com as MMH objetos de estudo deste projeto. O material foi recolhido da superfície com um pincel e espátula.

As nanopartículas de M e as MMH (com diferentes razões AcO/PS e quantidade fixa (3g) de M, vide Tabela 1) foram caracterizadas por 4 métodos distintos. As medidas de identificação de fases foram realizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu (XRD-7000), no modo de tempo fixo com passo de 0,02° e duração de 10 s no intervalo de 10° a 80° para o alvo de cobre, e de 5° a 40° para o alvo de molibdênio. As ligações químicas e estruturais foram identificadas por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR-ATR), realizadas em um espectrofotômetro Bruker Vetex 70v equipado com o acessório Platinum ATR. As medidas foram feitas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 512 varreduras. As análises microestruturais foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura FEI (Quanta 250) disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). As medidas de magnetização foram realizadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM), com campo máximo de 15 KOe, como previamente reportado [2,3]. Todas as medidas foram realizadas à temperatura e pressão ambiente.

Resultados e Discussão

A caracterização por DRX (Figura 1) de uma amostra de M indica, segundo a ficha cristalográfica 01-088-035 do banco de dados JCPDS, e dentro dos limites de detecção da técnica, a formação da fase desejada e a presença de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) residual. Resultados de caracterização por VSM (Figura 2), revelam que a magnetização dessa

amostra, à 15 kOe, alcança de 52,5 emu/g, que é um valor típico e próximo ao reportado na literatura para tais nanopartículas [3-5].

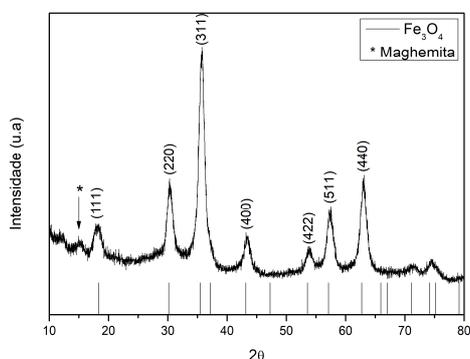


Figura 1 - Difratograma característico de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS 01-088-035), com (*) sendo indicativo de maghemita residual.

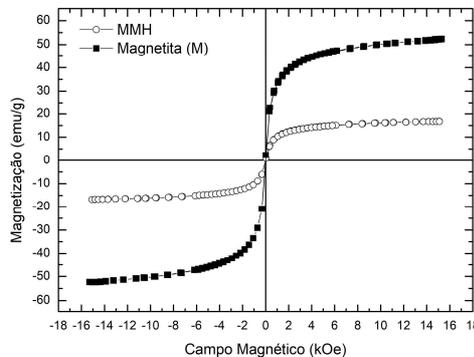


Figura 2 – Curvas típicas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Utilizando o processo de arografia foi possível obter micropartículas magnéticas de nanopartículas de M encapsuladas por PS, com morfologia esférica e ampla distribuição de tamanhos, como ilustra a Figura 3. Análises de FTIR-ATR em amostras de MMH, por sua vez, confirmaram a presença de AcO e PS, como ilustrado na Figura 4 (amostra Mg-PS3 – vide Tabela 1). Como reportado na literatura [1-5], as curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de MMH apresentaram um comportamento similar ao observado para as amostras de M (elevada magnetização e baixa coercividade, vide Figura 2), porém com valores menores do que estas em função do encapsulamento por PS.

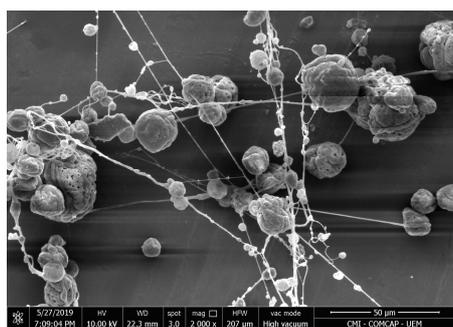


Figura 3 - Imagem típica para as MMH de magnetita encapsulada com poliestireno.

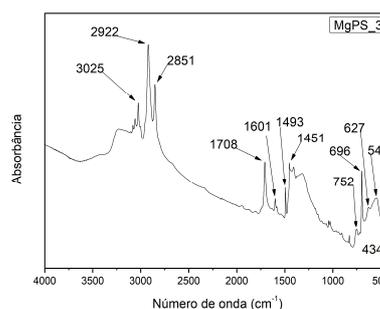


Figura 4 – Espectro de transmitância, obtido por FTIR-ATR, para a amostra MgPS_3 (vide Tabela 1).

Analisando os resultados de M_{15} das amostras MMH (obtidas por VSM, Tabela 1) nota-se que o aumento da concentração de AcO na encapsulação leva a um aumento desse parâmetro. Isso provavelmente se deve a uma melhor dispersão da M na solução submetida a aerografia, permitindo a inclusão de uma quantidade maior de nanopartículas magnéticas no encapsulado. A diminuição da quantidade de PS na MMH leva a um aumento de M_{15} , como esperado [1]. O R obtido na síntese das MMH com diferentes razões AcO/PS, para uma quantidade fixa de M (3 g), foi variado e abaixo do esperado. Isso se deve, fundamentalmente, ao fato desse método ser dependente da umidade atmosférica (não controlada em nossos experimentos) e de

não ter sido possível elaborar um procedimento de coleta de micropartículas mais eficiente.

Tabela 1. Magnetização (a 15kOe, M_{15}) das MMH aerografadas com diferentes proporções de AcO/PS, com respectivos rendimentos (R).

Amostra	Massa de AcO (g) ($\pm 0,01$)	Massa de PS (g) ($\pm 0,0001$)	M_{15} (emu/g)	Massa final (g) ($\pm 0,0001$)	R (%)
MgPS_0	0,30	0,5000	14,3	0,3239	29,45
MgPS_1	0,40	0,5000	18,4	0,3285	27,38
MgPS_2	0,30	0,4000	28,2	0,1298	12,98
MgPS_3	0,40	0,4000	33,5	0,1228	11,16
MgPS_4	0,30	0,3000	34,3	0,0741	8,23
MgPS_5	0,40	0,3000	35,5	0,0871	8,71

Conclusões

Micropartículas magnéticas híbridas foram obtidas por aerografia, que mostrou-se ser uma rota acessível e promissora para a obtenção de materiais para aplicação magnetoreológica. Essas micropartículas, constituídas de magnetita encapsulada por PS, apresentaram uma morfologia preferencialmente esférica, uma ampla distribuição e tamanhos de partícula, baixa coercividade e elevada magnetização, sendo esta altamente dependente da razão ácido oleico/poliestireno empregada na síntese dessas micropartículas.

Agradecimentos

Os autores expressam seu cordial agradecimento ao CNPq pelo suporte financeiro e ao COMCAP/UEM pelo uso das facilidades experimentais (MEV e FTIR) utilizadas na condução deste projeto de iniciação científica.

Referências

1. Kim, M. W., Bae, D.H, Kwon, S.H et al. Magnetite Embedded Mini-Emulsion Polymerized Polystyrene Particles and Their Magnetorheology. **Macromolecular Research**, v. 26, n. 4, p. 353 - 358, 2018.
2. BINI, R. D. **Desenvolvimento de nanopartículas de magnetita para aplicações biológicas: Propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas**. *Dissertação de Mestrado*. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2016.
3. Oliveira, P.N. et al. Magnetite nanoparticles with controlled sizes via thermal degradation of optimized PVA/Fe(III) complexes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 460, p. 381-390, 2018.
4. Petravic, O. Superparamagnetic nanoparticle ensembles. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, n. 5, p. 569-578, 2010.
5. SARCLETTI, M. et al. Superoleophilic Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Effective Hydrocarbon Removal from Water. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 15, 1805742, 2019.