

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE POLÍMEROS ORIUNDOS DO ÁCIDO OLEICO E
DERIVADOS DO BIODIESEL DE SOJA E CANOLA PARA
REVESTIMENTOS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 E CoFe_2O_4 .**

DANIELLE COSTA DE MORAES

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELLE COSTA DE MORAES

**SÍNTESE DE POLÍMEROS ORIUNDOS DO ÁCIDO OLEICO E
DERIVADOS DO BIODIESEL DE SOJA E CANOLA PARA
REVESTIMENTOS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 E CoFe_2O_4 .**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador Prof. Dr. Dimitrios Samios

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 2015.

DEDICATÓRIA

Aos meus exemplos de vida, Paulo e Isabel, Orocildo e Maria que sempre me estimularam a dar este grande passo. Estas pessoas com muita sabedoria, discernimento, bom senso e dedicação estiveram ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por serem meus pais, meus avós, fonte de inspiração, apoio e ensino diário.

A minha afilhada Samara pela paciência, compreensão e estímulo constante. Por ter aceito se privar de minha companhia pelos estudos. Meu agradecimento por trazer sentido e felicidade a minha vida e por me completar.

A minha irmã Juliane pelo carinho, compreensão, incentivo e pela nossa amizade que vai além das divergências de irmãs.

(in memoriam) Aos meus avós Wani e Nazur e a minha dinda Sandra Mara, pelo amor, carinho e ensinamentos a mim transmitidos durante o tempo em que passamos juntos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, orientador desta tese, por todo empenho, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, exigência. Gostaria de ratificar a sua competência, participação com discussões, correções, sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Aos Professores que aceitaram participar da Banca de Defesa desta Tese, proporcionando discussões e sugestões que servirão para crescimento, aprendizado e incentivo à pesquisa.

Ao programa de pós-graduação em Química e ao CECOM, que forneceram o apoio necessário à realização da pesquisa.

Á todos os colegas e professores da pós-graduação em Química pelo convívio e aprendizado.

Ao Prof. Dr. Julian Geshev e seu aluno MSc. Jean Lui Cuaila, cuja colaboração nas análises de magnometria, foi imprescindível para a realização deste trabalho, pelo apoio e paciência.

Ao departamento de química e física da UFRGS pelas análises realizadas.

A minha amiga de laboratório e para toda vida Silene que participou diretamente deste trabalho e me ajudou em todos os momentos.

Á todos os meus amigos e amigas que sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação, em especial Jacqueline Kautz, Debora Tomasini, Michele Johann, Yolice Ruiz, Vera Fischer e Josiane dos Santos.

Á minha amiga Michele Schulz, que mesmo distante sempre esteve me escutando, aconselhando e incentivando com carinho e dedicação.

Aos meus familiares, em especial minha prima Michele, que sempre me deram amor e força, valorizando meus potenciais.

Á todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Tese de Doutorado.

Á Capes e ao CNPq, pela bolsa concedida.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Participação em Congressos

1. XIV Latin American Symposium on Polymers. Síntese de novos materiais poliméricos e interação com nanopartículas de ferro. 2014.
2. 12 Congresso Brasileiro de Polímeros. Síntese e caracterização de polímeros de ácidos graxos provenientes do óleo de soja. 2013.
3. 53 Congresso Brasileiro de Química. Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos livres empregados na síntese de materiais poliméricos. 2013.
4. III Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente. 2012.
5. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel. Estudo para utilização do biodiesel como matéria-prima na obtenção de ésteres graxos de alta pureza. 2012.
6. 22 ICCT - International Conference on Chemical Thermodynamics. Study for obtaining high-purity fatty esters from biodiesel feedstock. 2012.
7. IV Escola Temática em Química - Cromatografia e técnicas afins. 2011.

Apresentação de Trabalhos

1. **Moraes, D.C.** ; Da Silva, S.P. ; Samios, D. . Síntese de novos materiais poliméricos e interação com nanopartículas de ferro. **XII Latin american symposium on polymers.** 2014.
2. Da Silva, S.P. ; **Moraes, D.C.** ; Samios, D. . Polímeros derivados do biodiesel de canola para revestimento de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄. **XII Latin american symposium on polymers.** 2014.

3. Moraes, D.C. ; Da Silva, S.P. ; Alves, J.E. ; Otaguro, H. ; Samios, D. . Síntese e caracterização de polímeros de ácidos graxos provenientes do óleo de soja. **12 Congresso Brasileiro de Polímeros**.2013.

4. Da Silva, S.P. ; **Moraes, D.C.** ; Otaguro, H. ; Samios, D. . Estudo da interação de polímeros obtidos do ácido oleico com composto metálico. **12 Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2013.

5. Moraes, D.C. ; Alves, J.E. ; Samios, D. . Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos livres empregados na síntese de materiais poliméricos. **53 Congresso Brasileiro de Química**. 2013.

6. Moraes, D.C. . Estudo para a utilização de biodiesel como matéria-prima na obtenção de ésteres graxos de alta pureza. **5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel**. 2012.

7. Moraes, D.C. ; Guzatto, R. ; Albuquerque, R. ; Samios, D. . Study for obtaining high-purity fatty esters from biodiesel feedstock. **22 ICCT - International Conference on Chemical Thermodynamics**. 2012.

LISTA DE ABREVEATURAS

AO – Ácido oleico

AGS – Ácido graxo do biodiesel de soja

AGCa – Ácido graxo do biodiesel de canola

EAO – Epóxido do ácido oleico

EAGS – Epóxido do ácido graxo do biodiesel de soja

EAGCa – Epóxido do ácido graxo do biodiesel de soja

PAO – polímero do ácido oleico

PAGS – polímero do ácido graxo do biodiesel de soja

PAGCa – polímero do ácido graxo do biodiesel de canola

PAO-Fe – nanopartícula de ferro recoberta com polímero do ácido oleico

PAGS-Fe - nanopartícula de ferro recoberta com polímero do ácido graxo do biodiesel de soja

PAGCa-Fe – nanopartícula de ferro recoberta com polímero do ácido graxo do biodiesel de canola

PAO-Co - nanopartícula de cobalto recoberta com polímero do ácido oleico

PAGS-Co - nanopartícula de cobalto recoberta com polímero do ácido graxo do biodiesel de soja

PAGCa-Co - nanopartícula de cobalto recoberta com polímero do ácido graxo do biodiesel de canola

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química de ácido graxo, glicerol e triglicerídeo.....	4
Figura 2: Fórmula estrutural dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.	6
Figura 3: Esquema geral da reação de transesterificação.....	9
Figura 4: Demonstrativo da estrutura do triglicerídeo e seus sítios reativos.	10
Figura 5: Mecanismo proposto por Nicolau e colaboradores.	12
Figura 6: Representação da célula unitária e estrutura cristalina do espinélio.....	14
Figura 7: Representação do momento magnético associado ao movimento eletrônico (a) orbital e (b) spin.	16
Figura 8: Representação esquemática de spin atômico em estrutura (a) ferromagnética, (b) ferrimagnética e (c) antiferromagnética (d) estrutura de domínios.	18
Figura 9: Exemplos de curva de magnetização em função do campo magnético aplicado (a) material ferromagnético e (b) material superparamagnético.	19
Figura 10: Moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície das nanopartículas.	21
Figura 11: Esquema de obtenção e provável estrutura dos polímeros de ácidos graxos.	29
Figura 12: Fluxograma da metodologia aplicada para recobrimento das nanopartículas de ferro e cobalto.	33
Figura 13: Fragmento do triglicerídeo.	37
Figura 14: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja com os respectivos deslocamentos químicos.	38
Figura 15: Espectro de RMN ^1H do óleo de canola.	39
Figura 16: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de soja com respectivos deslocamentos químicos.	39
Figura 17: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de canola.....	40
Figura 18: Espectroscopia de RMN ^1H da obtenção de AGL variando a quantidade de catalisador em 25 mL de etanol: a) 2,5 g KOH, b) 5,0 g KOH e c) 7,5 g KOH.	41
Figura 19: Espectro de RMN ^1H do ácido oleico (a) e dos ácidos graxos obtidos a partir do biodiesel de soja (b), biodiesel de canola (c).....	43

Figura 20: Espectroscopia de infravermelho dos ácidos graxos a) AO – ácido oleico, b) AGS – ácido graxo de soja e c) AGCa - ácido graxo de canola.....	45
Figura 21: Curva termogravimétrica dos ácidos graxos a) AO – ácido oleico, b) AGS – ácido graxo de soja e c) AGCa - ácido graxo de canola.....	47
Figura 22: Espectros de RMN ¹ H dos epóxidos a) EAO – epóxido do ácido oleico, b) EAGS – epóxido do ácido graxo de soja e c) EAGCa - epóxido do ácido graxo de canola.....	49
Figura 23: Espectroscopia de infravermelho dos epóxidos a) EAO – epóxido do ácido oleico, b) EAGS – epóxido do ácido graxo de soja e c) EAGCa - epóxido do ácido graxo de canola.....	52
Figura 24: Espectro de RMN ¹ H dos polímeros: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGES – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.....	54
Figura 25: Espectroscopia de infravermelho dos polímeros: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGES – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.....	56
Figura 26: Curva de TGA dos polímeros sintetizados: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGES – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.....	58
Figura 27: Representação de dois monômeros dos polímeros de ácidos graxos.	60
Figura 28: Teste de suspensão das nanopartículas de ferro recobertas com polímeros.	62
Figura 29: Teste de suspensão das nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros.	62
Figura 30: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e CoFe ₂ O ₄ .	64
Figura 31: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de ferro recobertas com os polímeros: a) PAO-Fe: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe: polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe: polímero do ácido graxo de canola.....	65
Figura 32: Espectroscopia de infravermelho comparativo do PAO: polímero de ácido oleico, PAO-Fe: nanopartícula de ferro recoberta com polímero de ácido oleico e Fe ₃ O ₄ : nanopartícula de ferro.....	66
Figura 33: Representação dos três tipos de coordenação da carboxila às nanopartículas – a) bidentada, b) monodentada e c) quelato bidentado.	67

Figura 34: Interação entre o grupo –COO do polímero do ácido oleico e o átomo de ferro e ilustração da carboxila ligada ao Fe ³⁺ em um sítio octaédrico, formando uma estrutura bidentada.....	67
Figura 35: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de cobalto recobertas com os polímeros: a) PAO-Co: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co: polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co: polímero do ácido graxo de canola.	69
Figura 36: Espectroscopia de infravermelho comparativo do PAO: polímero de ácido oleico, PAO–Co: nanopartícula de cobalto recoberta com polímero de ácido oleico e CoFe ₂ O ₄ : nanopartícula de cobalto.	70
Figura 37: Curva termogravimétrica das nanopartículas de ferro.....	72
Figura 38: Curva de TGA das nanopartículas de ferro recobertas com polímeros sintetizados: a) PAO-Fe - polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe – polímero do ácido graxo de canola.....	73
Figura 39: Curva termogravimétrica das nanopartículas de cobalto.....	75
Figura 40: Curva de TGA das nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros sintetizados: a) PAO-Co - polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co – polímero do ácido graxo de canola.	76
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura com imagens em 5 μm a) Fe ₃ O ₄ - nanopartículas de ferro pura e nanopartículas de ferro recoberta com: b) PAO–Fe - polímero do ácido oleico, c) PAGES–Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa–Fe - polímero do ácido graxo de canola.	78
Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura com imagens em 5 μm a) CoFe ₂ O ₄ - nanopartícula de cobalto pura e nanopartícula de cobalto recoberta com: b) PAO–Co – polímero do ácido oleico, c) PAGES–Co - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa–Co - polímero do ácido graxo de canola.....	79
Figura 43: Microscopia eletrônica de transmissão a) Fe ₃ O ₄ - nanopartículas de ferro pura e nanopartículas de ferro recoberta com: b) PAO–Fe - polímero do ácido oleico, c) PAGES–Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa–Fe - polímero do ácido graxo de canola.	80
Figura 44: Histograma a) Fe ₃ O ₄ - nanopartículas de ferro, b) PAO-Fe- polímero do ácido oleico, c) PAGES–Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa–Fe - polímero do ácido graxo de canola.	81
Figura 45: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de óxido de ferro.....	83

Figura 46: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com polímeros: a) PAO-Fe, b) PAGES-Fe e c) PAGCa-Fe	84
Figura 47: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de óxido de cobalto.....	85
Figura 48: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de CoFe_2O_4 recobertas com polímeros: a) PAO-Co, b) PAGES-Co e c) PAGCa-Co	87
Figura 49: Curva de magnetização das nanopartículas de Fe_3O_4 à 25 °C.....	88
Figura 50: Curva de magnetização das Fe_3O_4 recoberta com os polímeros: a) PAO-Fe: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe: Polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe: Polímero do ácido graxo de canola.	89
Figura 51: Curva de magnetização das nanopartículas de CoFe_2O_4	90
Figura 52: Curva de magnetização das CoFe_2O_4 recoberta com os polímeros: a) PAO-Co: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co: Polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co: Polímero do ácido graxo de canola.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns.	5
Tabela II: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácidos graxos.	7
Tabela III: Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal e inversa.	15
Tabela IV: Comparação com os métodos de síntese.	25
Tabela V: Perfil graxo do óleo de soja e canola.	38
Tabela VI: Efeito da concentração de KOH na formação de AGL.	42
Tabela VII: Temperatura de degradação dos ácidos graxos.	46
Tabela VIII: Conversão e seletividade dos epóxidos de ácidos graxos produzidos.	50
Tabela IX: Temperatura de degradação dos polímeros de ácidos graxos.	59
Tabela X: Massa molecular, grau de polimerização e índice de polidispersão dos polímeros sintetizados.	59
Tabela XI: Principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho das nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4	63
Tabela XII: Temperatura de degradação dos polímeros recobertos com Fe_3O_4	72
Tabela XIII: Perda de massa das amostras de nanopartículas com polímeros.	74
Tabela XIV: Principais temperaturas de degradação dos polímeros de ácidos graxos recobertos com CoFe_2O_4	75
Tabela XV: Perda de massa total dos polímeros adsorvidos as nanopartículas.	77
Tabela XVI: Valores da magnetização de saturação, coercividade e da magnetização remanescente para as nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros.	91

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1. ÓLEOS VEGETAIS.....	3
2.1.1 Óleo de Soja	7
2.1.2 Óleo de Canola	8
2.1.3 Biodiesel a partir de Óleos Vegetais	9
2.2 POLÍMEROS DE ÓLEOS VEGETAIS.....	10
2.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	12
2.3.1 Propriedades Cristalinas das ferritas.....	13
2.3.2 Propriedades Magnéticas	15
2.3.3 Estabilidade das Nanopartículas em uma dispersão	20
2.3.4 Síntese de Nanopartículas Magnéticas	21
2.3.4.1 Coprecipitação	22
2.3.4.2 Decomposição Térmica	23
2.3.4.3 Microemulsão	24
2.3.4.4 Método hidrotermal	24
2.4 APLICAÇÕES	26
3. OBJETIVOS.....	27
3.1 OBJETIVO GERAL.....	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	28
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.2.1 Etapa 1: Obtenção dos Ácidos Graxos	30
4.2.2 Etapa 2: Epoxidação dos Ácidos Graxos.....	30
4.2.3 Etapa 3: Polimerização dos Ácidos Graxos Epoxidados.....	31
4.2.4 Etapa 4: Síntese das Nanopartículas	31
4.2.4.1 Nanopartículas de ferro - Fe_3O_4	31
4.2.4.2 Nanopartículas de cobalto – $CoFe_2O_4$	32
4.2.5 Interação das nanopartículas magnéticas com os Polímeros	32
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34

4.3.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H	34
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	34
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.3.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	35
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.3.7	Difração de Raios-X (DRX)	35
4.3.8	Magnometria.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	37
5.1.1.	Óleo de Soja e Canola	37
5.1.2.	Biodiesel de Soja e Canola	39
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	40
5.2.1	Ressonância Magnética Nuclear ^1H	40
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho	44
5.2.3	Análise Termogravimétrica	46
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EPOXIDADOS.....	48
5.3.1.	Ressonância Magnética Nuclear ^1H	48
5.3.2.	Espectroscopia de Infravermelho	51
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE ÁCIDOS GRAXOS	53
5.4.1	Ressonância Magnética Nuclear ^1H	53
5.4.2	Espectroscopia de Infravermelho	55
5.4.3	Análise Termogravimétrica	57
5.4.4	Cromatografia de permeação em gel	59
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	61
5.5.1	Teste de suspensão	61
5.5.2	Espectroscopia de Infravermelho	63
5.5.3	Análise Termogravimétrica	71
5.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	78
5.5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	80
5.5.6	Difração de Raios-X	82
5.5.7	Magnometria.....	88
6.	CONCLUSÕES.....	93

7. TRABALHOS FUTUROS	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

RESUMO

No presente trabalho foi realizada a polimerização de ácidos graxos epoxidados derivados dos biodiéseis de soja e canola na presença do anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamina. Também é apresentado nesse estudo a síntese de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 a partir do método de coprecipitação. O objetivo deste estudo é o recobrimento de nanopartículas magnéticas com polímeros dos ácidos graxos epoxidados visando diminuir a aglomeração destas nanopartículas. Esse recobrimento foi evidenciado através do teste de solubilidade e da análise de infravermelho, onde observou-se bandas de estiramento Fe–O em $570 - 565 \text{ cm}^{-1}$. Através da microscopia eletrônica de transmissão foi observado o aumento do diâmetro das nanopartículas de 12,2 nm (Fe_3O_4) para 13,2, 13,6 e 14,6 após o recobrimento (PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe). Através da difração de raios X foram encontrados valores de 11,4, 10,8, 9,9 e 11,1 nm para as nanopartículas de Fe_3O_4 , PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe, enquanto que para as nanopartículas de CoFe_2O_4 , PAO-Co, PAGES-Co e PAGCa-Co esse valor foi de 10,8, 9,8, 10,1 e 10,4, respectivamente. As propriedades magnéticas foram caracterizadas através da magnetização em função do campo magnético e mostrou comportamento superparamagnético para as nanopartículas de Fe_3O_4 e ferromagnético para as nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a metodologia utilizada pode abrir um novo caminho para a pesquisa, uma vez que não foram encontradas informações sobre o recobrimento de nanopartículas de ferro ou cobalto com os polímeros obtidos através dos ácidos graxos dos biodiéseis.

ABSTRACT

In this work the polymerization of epoxidized fatty acids, derived from soybean and canola biodiesel, were performed, in the presence of cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine. The synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 are presented, which were obtained from the co-precipitation method. The aim of this study was to coat the synthesized nanoparticles with polymers obtained from epoxidized fatty acids in order to reduce the magnetic nanoparticles agglomeration. The nanoparticles coating was evidenced by solubility tests and infrared spectroscopy analysis, in which, the stretching band of Fe-O, at $570\text{-}565\text{ cm}^{-1}$, was observed. Transmission electron microscopy showed the increase in nanoparticles diameter, from 12.2 nm (Fe_3O_4), to 13.2, 13.6, and 14.6 nm, after their coating with PAO-Fe, PAGES-Fe, and PAGCa-Fe, respectively. The particle size calculated from X-ray diffractograms were 11.4, 10.8, 9.9 and 11.1 nm, for nanoparticles of Fe_3O_4 , PAO-Fe, PAGES-Fe, and PAGCa-Fe, respectively. Whereas, the particles size of CoFe_2O_4 , PAO-Co, PAGES-Co, and PAGCa-Co nanoparticles, were 10.8, 9.8, 10.1 and 10.4 nm, respectively. Magnetic properties were characterized using the Vibrating Sample Magnetometer and a superparamagnetic behavior in iron nanoparticles (Fe_3O_4) and ferromagnetic in cobalt nanoparticles (CoFe_2O_4) were observed. The results presented here demonstrated that the methodology can open a new field of investigation, once there is no reports on the coating of iron or cobalt nanoparticles with polymers obtained from the fatty acids of biodiesels.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de produtos não renováveis tem gerado problemas ao meio ambiente, devido ao seu longo tempo de degradação. Estes problemas podem ser amenizados pelo uso de fontes renováveis na síntese de materiais poliméricos. Os recursos renováveis podem fornecer uma plataforma sustentável para substituir polímeros derivados do petróleo por polímeros de fontes renováveis.¹ Estes polímeros podem ser obtidos a partir de fontes como amido,² lignina,³ proteína, celulose, quitosana,⁵ óleos vegetais^{6; 7; 8} e biodiesel.^{9; 10; 11}

Embora o desenvolvimento de polímeros renováveis tenha mostrado grande progresso, a pequena parcela (<5%) destes no mercado deve-se a seu alto custo e baixo desempenho quando comparados com os polímeros convencionais. Um desafio para a indústria biorenovável é sintetizar materiais com propriedades que correspondem aos produtos atuais, ou seja, produzir materiais de alta massa molecular em elevada quantidade e baixo custo.^{1; 6}

Em busca de matérias-primas que preencham tais requisitos, os óleos vegetais e os biodieseis podem ser utilizados como materiais de partida para a síntese de novos produtos com uma vasta gama de variações estruturais e funcionais. A disponibilidade abundante faz dos óleos vegetais uma matéria-prima atraente para a indústria do plástico. Os óleos vegetais e os ácidos graxos derivados dos mesmos são considerados matérias-primas renováveis das mais importantes processadas na indústria química e na preparação de materiais poliméricos.^{12; 13; 14} A diversidade e aplicações dos ácidos graxos mostra sua importância em gerar novos produtos e justifica o empenho no desenvolvimento de novas tecnologias.

Por outro lado, para serem utilizados como substratos nas reações de polimerização, os óleos vegetais e seus ácidos graxos tem sua reatividade aumentada através da inserção de grupos funcionais na molécula. A epoxidação é uma das inúmeras variedades de reações químicas que têm sido realizadas para converter óleos vegetais em intermediários de maior valor agregado. Os epóxidos são suscetíveis ao processo de polimerização quando submetidos ao calor em presença de um agente reticulante, geralmente aminas e anidridos.^{10; 15} Estes materiais epoxidados têm sido amplamente utilizados para a produção de polímeros combinados às partículas

orgânicas ou inorgânicas, tanto sintéticos ou naturais, em escala macro, micro ou nano.¹⁶

Nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais cujas dimensões variam na escala de 1-100 nanômetros. Estes materiais, como nanopartícula, nanoesferas ou materiais nanoestruturados, são inseridos em meio aquoso ou orgânico, a fim de desenvolver produtos com propriedades aprimoradas ou totalmente novas. Estes produtos inovadores são empregados em tecnologias industriais, como indústrias farmacêuticas, biotecnológicas, biomédicas, química, como também em materiais eletrônicos, na robótica e na aeronáutica.^{17; 18}

As nanopartículas magnéticas têm se destacado dentre as nanopartículas por apresentarem propriedades específicas como alta coercividade, alta suscetibilidade magnética e serem atóxicas. Além de propriedades como superparamagnetismo e magneto-resistência.

O método convencional mais simples de síntese das nanopartículas magnéticas é a coprecipitação. Porém, este método gera partículas agregadas devido às forças de interação entre elas. Assim, cada vez mais se tem buscado o recobrimento ou funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas pelo uso de agentes surfactantes. Estes agentes protegem a superfície da partícula contra a oxidação e estabilizam-na em meio aquoso ou orgânico. Alguns estudos apresentam a forte ligação química entre os ácidos carboxílicos e nanopartículas magnéticas, tornando o ácido oleico um promissor surfactante para a estabilização destas nanopartículas.^{19; 20} Diante da interação do grupo carboxila com a superfície da nanopartícula magnética, forma-se uma camada de recobrimento desagregando as nanopartículas.²¹

Desde 2006, o grupo de pesquisa do laboratório de instrumentação e dinâmica molecular (LINDIM/UFRGS) vem desenvolvendo biodiesel e materiais poliméricos a partir do mesmo e, recentemente, outra linha de pesquisa na área de nanopartículas magnéticas compõe o laboratório. Visando interligar essas linhas de pesquisa, este trabalho busca utilizar os biodieseis de soja e canola como matéria-prima para a síntese de polímeros de ácidos graxos e utiliza-los no revestimento de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

2. REFERENCIAL TEÓRICO

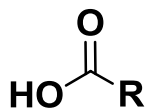
O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões ambientais, mas também pela possibilidade desses materiais apresentarem propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.²² Neste contexto, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos vegetais têm recebido atenção especial como matéria-prima, devido à sua abundância, disponibilidade e pureza relativamente alta, sendo considerados ótimos substratos pelas suas funcionalidades carboxílicas e oleofínicas, que permitem uma variedade de transformações, passando a exercer um papel importante em muitos segmentos tais como, materiais poliméricos, lubrificantes, biocombustíveis, indústria farmacêutica, cosméticos e alimentos entre outros.¹²

2.1. ÓLEOS VEGETAIS

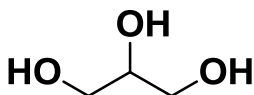
Óleos vegetais têm sido utilizados por séculos na produção de lubrificantes, revestimentos, tintas, plastificantes, agroquímica, entre outros. A maior parte da produção destina-se ao consumo humano, aproximadamente 80%, 5% destina-se ao consumo animal e apenas 15% destina-se a síntese de novos materiais químicos.²³

O principal componente dos óleos vegetais são os triglicerídeos, ésteres formados a partir de três ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e um glicerol.^{7; 24}

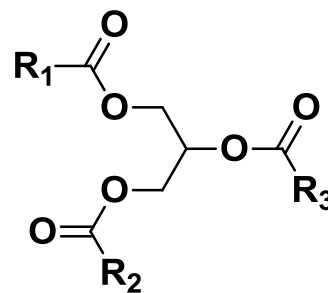
A estrutura molecular dos triglicerídeos, ácidos graxos e glicerol são apresentados na figura 1.



a) **Ácido Graxo**



b) **Glicerol**



c) **Triglicerídeo**

R - cadeia graxa

Figura 1: Estrutura química de ácido graxo (a), glicerol (b) e triglicerídeo (c).

Os tipos de ácidos graxos nos óleos vegetais variam dependendo da fonte de matéria-prima. As propriedades físico-químicas são principalmente determinadas pelos ácidos graxos, como, o comprimento da cadeia e o número e a localização das duplas ligações na cadeia graxa.^{7; 22; 25}

As cadeias carbônicas dos ácidos graxos saturados podem adotar uma ampla variedade de conformações que tendem a ser completamente estendidas, a fim de minimizar o efeito estérico.²⁶ As fortes interações de Van der Waals resultantes do empacotamento das cadeias, conduz a um elevado ponto de fusão quando comparado aos ácidos graxos insaturados. Estes possuem, geralmente, duplas ligações com configuração *cis* o que implica em uma dobra rígida de 30° na cadeia, interferindo na organização cristalina.²⁷ Ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos decorrentes das interações de Van der Waals fracas entre as cadeias. Isso pode ser estendido aos triglicerídeos: quando formados principalmente de ácidos graxos saturados eles possuem pontos de fusão mais elevados e são sólidos à temperatura ambiente, enquanto que triglicerídeos com maior proporção de ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos e são líquidos na mesma temperatura.^{26; 28}

O grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras é dado pelo índice de iodo.^{12; 29} Trata-se do número de gramas de iodo que reagem com 100 g de amostra. Sob determinadas condições, o iodo é adicionado quantitativamente às duplas ligações não-conjugadas das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Assim, quanto maior o número de insaturações, maior será o índice de iodo. Então, os óleos vegetais são classificados, segundo seu índice de iodo, em secantes (maior que 130), semi-secantes (entre 90 e 130) e não-secantes (menor que 90).¹²

Os três ácidos graxos presentes nos triglicerídeos não são necessariamente idênticos, de maneira que podem existir inúmeras combinações com os diversos ácidos graxos conhecidos na natureza. O modo como esses ácidos se distribuem ainda não foi completamente esclarecido, contudo sabe-se que não é aleatório.³⁰ A Tabela I mostra os mais comuns:

Tabela I: Ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns.²⁹

Símbolo*	Nome usual	Fórmula	T_{fusão} (°C)
<i>Ácidos Graxos Saturados</i>			
12:0	Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44,8
14:0	Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54,4
16:0	Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	62,9
18:0	Estearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70,1
20:0	Araquídico	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	76,1
22:0	Behênico	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	80,0
24:0	Lignocérico	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	84,2
<i>Ácidos Graxos Insaturados</i>			
16:1 (9)	Palmitoléico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	- 0,5
18:1 (9)	Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	13,2
18:2 (9,12)	Linoléico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	- 5,0
18:3 (9,12,15)	Linolênico	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ (CH ₂) ₇ COOH	-11,0
20:4 (5,8,11,14)	Araquidônico	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₄ (CH ₂) ₃ COOH	- 49,5

*Número de átomos de carbono: número de ligações duplas.

(^o) Posição das duplas ligações nas cadeias.

Geralmente, o comprimento da cadeia dos ácidos graxos apresenta entre 12 e 20 átomos de carbono, com ácido palmítico (16:0), ácido estearico (18:0), ácido oleico (18:1), ácido linoléico (18:2) e ácido linolênico (18:3) os ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns (Figura 2).²³

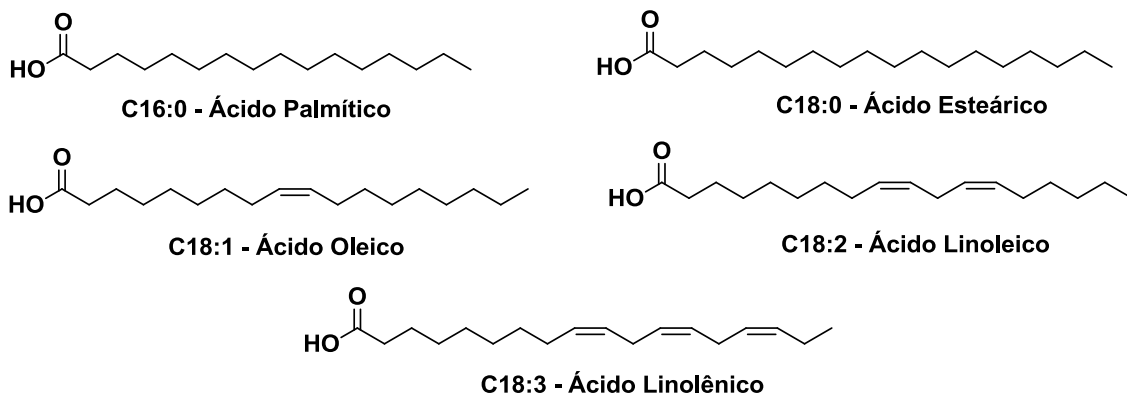


Figura 2: Fórmula estrutural dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

As ligações duplas estão situadas em diferentes posições ao longo da cadeia podendo ser conjugada ou não e o número médio de duplas por triglicerídeo varia de acordo com o tipo de óleo. Por exemplo, o óleo de soja apresenta em média 4,6 ligações duplas por moléculas enquanto o óleo de linhaça apresenta 6,6.²⁵ Portanto, a natureza do óleo tem um papel importante nas propriedades dos produtos obtidos a partir destes.^{12; 31}

A tabela II fornece o teor de ácidos graxos em vários óleos comuns e o número médio de ligações duplas por unidade de triglicerídeo. No caso dos mais exóticos óleos de mamona e tungue os principais ácidos graxos são ácido ricinoleico (87,5%) e α -eleosteárico (84%), respectivamente.

Em termos de estrutura química, poucas exceções devem ser mencionadas, pois alguns ácidos graxos possuem outros tipos de grupos funcionais, principalmente anéis epóxidos, grupamento hidroxila, ligações triplas e função éter.²³

Tabela II: Composição química de alguns óleos vegetais em porcentagem de ácidos graxos. ²³

Óleos	Ácidos Graxos					Média de ligações duplas por triglicerídeo
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoléico	Linolênico	
Canola	4,1	1,8	60,9	21,0	8,8	3,9
Milho	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2	4,5
Algodão	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7	3,9
Linhaça	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6	6,6
Oliva	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6	2,8
Soja	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8	4,6
Tungue	---	4,0	8,0	4,0	---	7,5
Mamona	1,5	0,5	5,0	4,0	0,5	3,0
Palma	39,0	5,0	45,0	9,0	---	---
Girassol	6,0	4,0	42,0	47,0	1,0	---

Uma maneira de conseguir a quebra da molécula de um triglicerídeo em seus ácidos graxos é através do tratamento com soluções alcalinas concentradas a quente. O processo de hidrólise alcalina dos óleos, mais conhecido como saponificação, consiste na hidrólise total ou parcial dos triglicerídeos, geralmente em meio aquoso e sob aquecimento, tendo um álcali como catalisador.

Essa reação tem como resultado a liberação do glicerol e formação de sais ácidos graxos, originados pela incorporação do sódio ou potássio à molécula de ácido graxo. E, esses sais de ácidos graxos são convertidos em ácidos graxos livres após a acidificação.

1.1.1 Óleo de Soja

A soja é um dos mais antigos produtos agrícola conhecidos. Na atualidade, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O óleo surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos.

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas

por cientistas da antiga China. A soja possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-20% de gordura e 35-40% de proteínas.^{32; 33}

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja, são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, palmítico, oleico, linoléico e linolênico,^{34; 35} conforme observado na Tabela 2. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos.

A soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O Brasil (desde 2004), ocupa o segundo lugar de maior produtor de soja do mundo, com uma produção estimada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) de aproximadamente 96,2 milhões de toneladas (safra 14/15), que vem a suprir o seu mercado interno e ainda exportar para diversos países do mundo.³⁶

Portanto, o óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades, sendo também fonte de matéria-prima para as indústrias cosmética, farmacêutica, alimentícia, veterinária, de ração animal, de vernizes, tintas, plásticos e lubrificantes entre outros.²⁹ A sua mais recente aplicação é na produção do biodiesel.

2.1.2 Óleo de Canola

A canola (*Brassica napus* L.) é uma planta oleaginosa da família das crucíferas, derivada da colza, a qual foi obtida através de melhoramentos genéticos inicialmente no Canadá em 1974. A palavra CANOLA (*Canadian Oil Low Acid*) denomina uma planta cujo óleo tem baixos teores de ácido erúcido, substância que limita seu uso para consumo humano. A partir de então surgiram variedades cujas sementes se extraem um dos mais saudáveis óleos para consumo humano. É uma cultura de inverno, sendo semeada no Brasil em maio/junho e colhido em outubro/novembro. Suas sementes têm aproximadamente 40 a 45% de óleo de excelente qualidade, sendo mais de 60% monoinsaturados e apenas 6% saturados. O farelo passou

a ser largamente utilizado na formulação de rações para alimentação animal, tornando-se também uma ótima alternativa para os criadores. A cultura da canola foi introduzida comercialmente no Brasil em 1997, importando sementes do Canadá, distribuídas através de parcerias a produtores e empresas interessadas. Atualmente, a cultura já é de domínio dos produtores, tendo sua área de cultivo aumentada a cada ano. O óleo e o farelo têm grande procura, sendo que toda a produção é industrializada e comercializada no país.

2.1.3 Biodiesel a partir de Óleos Vegetais

O biodiesel, aqui éster de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais e gorduras animais, é obtido através de uma reação química conhecida como transesterificação,^{37; 38; 39} na qual o triglicerídeo reage com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Na Figura 3 é apresentado um esquema geral para a produção de biodiesel. Os ésteres resultantes dependerão do álcool e do óleo vegetal escolhido.

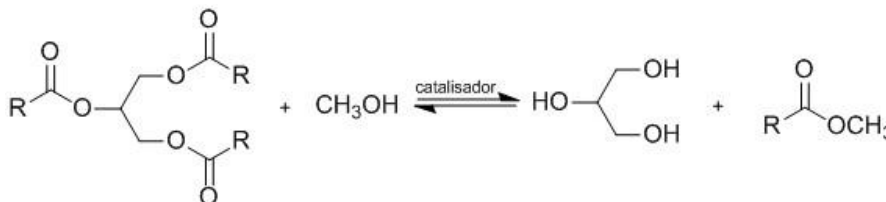


Figura 3: Esquema geral da reação de transesterificação.

Óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel.^{40; 41} Normalmente, a escolha do óleo leva em consideração aspectos econômicos e geográficos. Suas características dependem de alguns fatores como origem, qualidade e composição da matéria-prima utilizada.

Além de poder ser utilizado como combustível, o biodiesel apresenta uma série de outras aplicações. Pode ser utilizados como intermediário na produção de álcoois graxos, que são utilizados como surfactantes em materiais de limpeza. Ésteres de cadeia ramificada são utilizados como lubrificantes, que tem como vantagem serem biodegradáveis. A utilização de biodiesel para a obtenção de ácidos graxos aponta outra importante aplicação deste produto.

Como citado, os ésteres de alguns óleos podem ser utilizado em outras finalidades, como matéria-prima para síntese de compostos como resinas, poliuretanas, polióis, epóxidos e polímeros. No entanto, esta capacidade sucede de um dos maiores problemas para a utilização do biodiesel como combustível, que são as duplas ligações de sua cadeia carbônica. Estas ligações reagem facilmente para formar outros compostos, mas quando o éster metílico é usado como combustível, esta alta reatividade é indesejada, pois diminui a estabilidade à oxidação.⁴²

2.2 POLÍMEROS DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são matérias-primas renováveis muito usadas pela indústria na fabricação de surfactantes e cosméticos.²² Além disso, eles são utilizados há décadas como monômeros na síntese de novos produtos de elevado peso molecular, como resinas, plásticos, plastificantes, revestimentos de pisos e superfícies, veículos oleosos, entre outros.^{22; 43}

Na produção de materiais poliméricos, a reatividade dos óleos vegetais deve ser aumentada pela introdução de grupos hidroxila na posição das ligações insaturadas.

Para que uma reação de polimerização ocorra, é necessário que o monômero possua no mínimo dois sítios suscetíveis para permitir o crescimento da cadeia.^{44; 45} No caso dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais, os sítios podem ser as duplas ligações, as hidroxilas, as carbonilas e outro grupo eventualmente presente.⁴³ A figura 4 demonstra os sítios reativos em uma molécula de triglicerídeo, onde dupla ligação, grupamento éster e as posições alílicas (e bisalílicas) estão representados pelos números 1, 2 e 3, respectivamente.

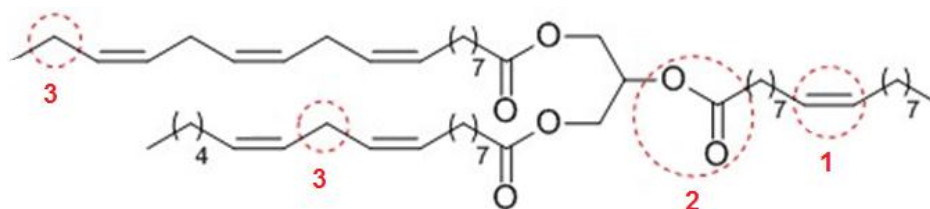


Figura 4: Estrutura do triglicerídeo e seus sítios reativos: dupla (1), éster (2) e posição alílica (3).⁷

Os polímeros produzidos poderão ser reticulados ou não dependendo do número de grupos hidroxila ou epóxido presentes no óleo e da posição desses grupos na cadeia do ácido graxo. Diferentes materiais poliméricos tais como, óleos oxipolimerizados, resinas alquídicas, resinas acrílicas e resinas epóxi têm sido preparados a partir de triglicerídeos.

O processo de polimerização de sistemas epóxi envolve a reação de abertura do anel epóxi pela ação de iniciadores e segue com o crescimento da cadeia. Os grupamentos epóxi, caracterizados por possuir um oxigênio em ligação cíclica com dois carbonos, podem ser polimerizados utilizando iniciadores aniônicos ou catiônicos devido à grande instabilidade gerada pela tensão do anel de três membros.

O mecanismo de polimerização desse grupamento em presença de anidrido utilizando aminas terciárias como iniciadores é amplamente discutido na literatura.^{10; 15}

Nicolau e colaboradores^{10; 46} propuseram em 2009 um mecanismo para as reações de polimerização de oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado, utilizando anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico na presença de uma amina terciária (Figura 5). Este mecanismo pode ser estendido para outros ésteres graxos assim como para ácidos graxos livres obtidos de óleos vegetais. No entanto, não há relatos na literatura de polímeros obtidos a partir de ácidos graxos de soja e canola juntamente com o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.

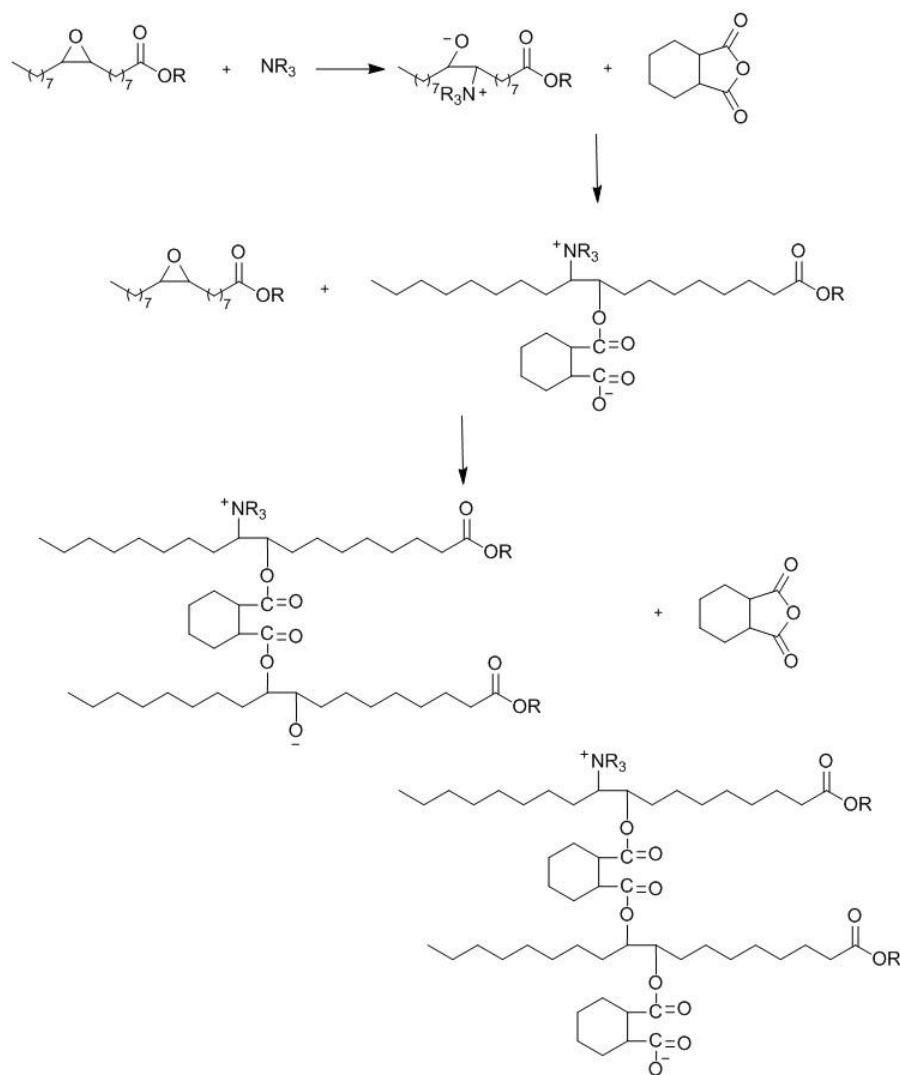


Figura 5: Mecanismo proposto por Nicolau e colaboradores para as reações de polimerização de oleato de metila epoxidado e ácido oleico epoxidado.

2.3 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Nanopartículas magnéticas são de grande interesse em diversas áreas, incluindo fluidos Magnéticos^{47; 48}, Catalises^{49; 50}, biotecnologia/biomedicina⁵¹, ressonância magnética de imagem⁵², entre outros. Ainda que diversos métodos tenham sido desenvolvidos para a síntese de nanopartículas magnéticas com composições diferentes, a aplicação bem sucedida das mesmas é altamente dependente da estabilidade das partículas sob diferentes condições. Na maioria das aplicações, as partículas têm um melhor desempenho quando seu tamanho é inferior a um valor crítico, o que depende do material, mas é tipicamente cerca de 10-20 nm. Em seguida, cada nanopartícula torna-se

um único domínio magnético e apresenta comportamento superparamagnético quando a temperatura está acima da chamada temperatura de bloqueio.

Essas nanopartículas têm um momento magnético constante individual e se comportam como um átomo paramagnético gigante com uma resposta rápida a campos magnéticos aplicados com magnetismo residual desprezível e coercividade (o campo necessário para trazer a magnetização para zero). Estas características tornam as nanopartículas supermagnéticas muito atraente para uma ampla gama de aplicações biomédicas porque o risco de formação de aglomerados é insignificante à temperatura ambiente.

No entanto, um problema inevitável associado com partículas deste tamanho (10-20 nm) é a sua instabilidade intrínseca durante longos períodos de tempo. Tais partículas tendem a formar aglomerados para reduzir a energia associada com a área superficial elevada em relação ao volume das partículas nanométricas. Além disso, as nanopartículas magnéticas sem recobrimento são quimicamente ativas, e são facilmente oxidadas ao ar, resultando geralmente em perda de magnetismo. Para muitas aplicações é imprescindível desenvolver estratégias de proteção para estabilizar quimicamente as nanopartículas magnéticas evitando sua degradação durante ou após a síntese. Essas estratégias incluem recobrimentos com espécies orgânicas, incluindo surfactantes⁵³ ou polímeros⁵⁴, ou recobrimentos com uma camada inorgânica, como sílica⁵⁵ ou carbono⁵⁶.

Em vários casos a proteção não somente estabiliza as nanopartículas, mas também pode ser usada para outras funcionalizações, por exemplo, com outras nanopartículas ou outros ligantes, dependendo da aplicação desejada. Nanopartículas funcionalizadas são muito promissoras para aplicações em catalises, biomarcadores e bioseparação. As mesmas podem apresentar vantagens como alta dispersão, alta reatividade, e fácil separação.^{57; 58; 59}

2.3.1 Propriedades Cristalinas das ferritas

As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro grupos: espinélio (sistema cúbico), magnetoplumbita (hexagonal), granada e perovskita (cúbico, monocíclico ou ortorrômbico). Sendo que, distribuem-se principalmente dentro do grupo caracterizado por ter sua estrutura cristalina tipo espinélio cúbica.⁶⁰

Nessa estrutura os íons de oxigênio acomodam-se formando uma estrutura cúbica de face centrada e os cátions distribuem-se ocupando os átomos de oxigênio, formando sítios tetraédricos (Figura 6A) e octaédricos (Figura 6B).

A estrutura cristalina do espinélio (Figura 6C), XY_2O_4 , onde os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico denso de face centrada, gera dois tipos de sítios de coordenação, a tetraédrica (X) composta por quatro íons de oxigênio e a octaédrica (Y) composta por seis íons de oxigênio, como demonstrado na figura 6.

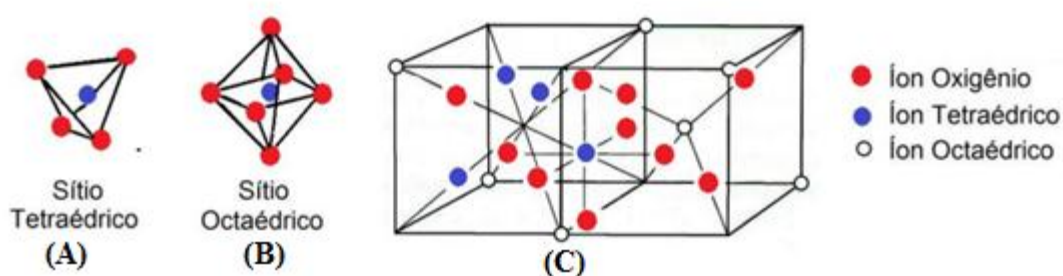


Figura 6: Representação da célula unitária e estrutura cristalina do espinélio. Sítios tetraédricos (6A), octaédricos (6B) e célula unitária (6C).

As ferritas são representadas pela fórmula química $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ou $MO.Fe_2O_4$, onde M é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Os íons metálicos ocupam dois interstícios formados pelos íons de oxigênio, um que tem simetria tetraédrica, e um segundo onde os íons de oxigênio ocupam os vértices de um octaedro. Uma célula unitária possui 8 fórmulas químicas, possuindo então 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos parcialmente ocupados por cátions metálicos.⁶¹

Conforme a distribuição dos cátions, a estrutura espinélio é classificada como normal, inversa ou mista (Tabela III). Em uma estrutura normal os metais divalentes M^{2+} ocupam o sítio A e, os íons trivalentes Fe^{3+} o sítio B. Enquanto que para a estrutura inversa, o sítio A é preenchido pelos íons Fe^{3+} e o sítio B pelos íons M^{2+} e Fe^{3+} . Já a estrutura mista encontra-se numa situação intermediária entre a estrutura normal e a estrutura inversa.

Tabela III: Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal e inversa.

Material	Fórmula	Estrutura espinélio	Sítio A	Sítio B
Magnetita	Fe_3O_4	Inversa	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$
Ferrita de cobalto	CoFe_2O_4	Inversa	Fe^{3+}	$\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}$
Maguemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$	Inversa	Fe^{3+}	$1/2 \text{Fe}^{3+}_{5/3}$
Ferrita de zinco	ZnFe_2O_4	Normal	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Ferrita de Manganês	MnFe_2O_4	Normal	Mn^{2+}	Fe^{3+}

2.3.2 Propriedades Magnéticas

O magnetismo é um fenômeno físico ligado ao movimento dos elétrons nos átomos, já que uma carga em movimento gera um campo magnético. O tipo de magnetismo apresentado pelos átomos de diferentes materiais depende do número e da maneira como os elétrons estão organizados. O movimento de núcleos atômicos também contribui para as propriedades magnéticas dos materiais, porém esta contribuição é geralmente desprezível quando comparada à contribuição eletrônica. Cada elétron possui dois tipos de movimentos possíveis, um de rotação ao redor do seu eixo e outro movimento orbital ao redor do núcleo, que dão origem a momentos magnéticos (Figura 7).⁶²

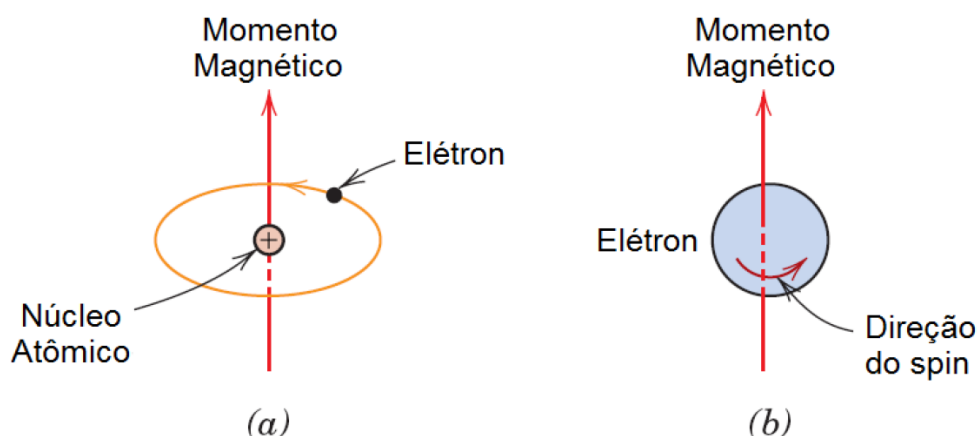


Figura 7: Representação do momento magnético associado ao movimento eletrônico (a) orbital e (b) spin.

Os átomos possuem em sua estrutura muitos elétrons em movimento orbital e de spin. Sendo o momento magnético associado a cada tipo de movimento uma grandeza vetorial, o momento magnético total do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos. O momento magnético associado ao movimento orbital do elétron ao redor do núcleo é normal ao plano de órbita, enquanto o momento magnético associado ao spin do elétron é paralelo ao eixo de rotação.

Neste caso, existem duas possibilidades: primeiramente os momentos magnéticos de todos os elétrons encontram-se orientados de forma que se cancelam mutuamente, e o átomo não apresenta nenhum momento magnético resultante. Tal comportamento é característico de materiais diamagnéticos. A segunda possibilidade ocorre quando o cancelamento dos momentos magnéticos dos elétrons é somente parcial, ficando o átomo com um momento magnético resultante. Esse é o caso dos materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Se os momentos atômicos magnéticos estão alinhados e sua estrutura cristalina permite interações de acoplamento entre os momentos, temos um material ferromagnético. Os materiais ferromagnéticos distinguem-se dos paramagnéticos devido às diferentes interações entre os átomos: as substâncias ferromagnéticas são caracterizadas por possuírem uma magnetização (espontânea) que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético e são caracterizadas por mudanças drásticas a uma determinada temperatura crítica, chamada temperatura de Curie. Abaixo da temperatura de Curie um material ferromagnético possui uma magnetização espontânea, isto é, todos

os momentos magnéticos numa região de escala microscópica (domínios) estão alinhados; acima da temperatura de Curie a ordenação magnética dos spins é quebrada pela energia térmica e o material passa a ter comportamento paramagnético.⁶³ Na presença de campo externo os dipolos magnéticos se alinham na direção do campo aplicado, exibindo valores altos e positivos de susceptibilidade magnética. Outra importante característica de materiais ferromagnéticos é a presença de domínios magnéticos, que são pequenas regiões orientadas ao acaso umas às outras nas quais os momentos de dipolo encontram-se alinhados em uma mesma direção.

No ordenamento ferrimagnético os spins estão alinhados antiparalelamente e possuem magnitude distinta, conduzindo a um momento magnético total não nulo dentro de um domínio magnético. Os materiais ferrimagnéticos caracterizam-se por possuírem spins que se opõem, como nos materiais antiferromagnéticos, em sub-redes diferentes, porém os spins possuem magnitudes diferentes o que faz permanecer uma magnetização espontânea dentro de um domínio.

Quando os materiais têm momentos magnéticos alinhados em direções opostas, ocasionando uma magnetização nula, ocorre o antiferromagnetismo. Quando expostos a um campo magnético externo, os momentos alinham-se na direção do campo apresentando valores baixos e positivos de susceptibilidade magnética.⁶⁴

O paramagnetismo manifesta-se em substâncias cujos átomos possuem subcamadas não preenchidas completamente e, portanto, apresentam momento de dipolo resultante diferente de zero. Esses materiais apresentam susceptibilidade magnética positiva, isto é, a magnetização induzida tem a mesma direção do campo aplicado.^{64; 65}

O ordenamento diamagnético é o comportamento magnético de átomos ou moléculas que não apresentam um momento magnético total. Contudo, os elétrons dos materiais diamagnéticos, quando submetidos a um campo magnético externo, tendem a criar uma corrente em torno do átomo de maneira a se opor ao campo aplicado, sendo considerado o mais fraco dos ordenamentos. O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas só é facilmente observado quando não existem outros tipos de comportamento magnético superposto.

As diferentes orientações dos spins para alguns tipos de comportamento magnético estão representadas na Figura 8.

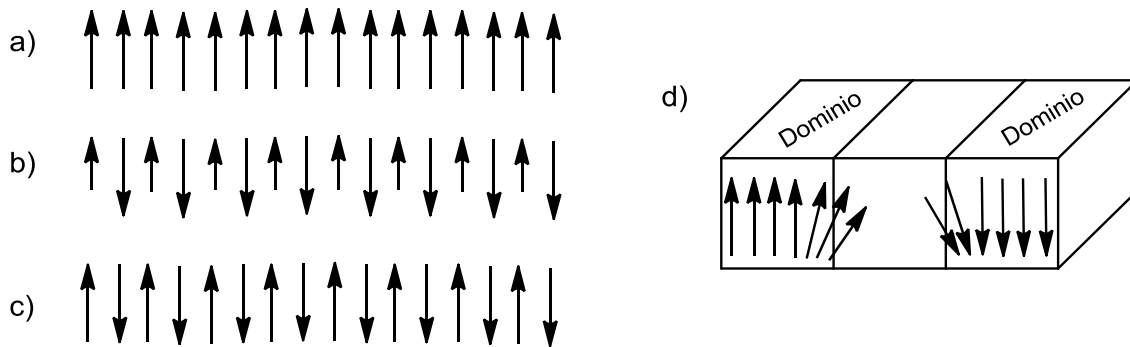


Figura 8: Representação esquemática de spin atômico em estrutura (a) ferromagnética, (b) ferrimagnética e (c) antiferromagnética (d) estrutura de domínios.

Partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas com diâmetros na escala nano podem apresentar flutuações térmicas espontâneas do momento magnético (quebra da ordem a longo alcance) que se comportam como íons paramagnéticos com spin gigante e apresentam comportamento de superparamagnetismo.⁶⁶

O superparamagnetismo ocorre devido à influência das flutuações térmicas sobre o momento magnético, ou seja, enquanto o campo magnético tende a alinhar os momentos, as flutuações térmicas tendem a desalinhá-los. Esta característica surge quando as nanopartículas tem um diâmetro menor que o chamado diâmetro crítico (aquele no qual as partículas são monodomínio, e esse valor deve ser menor que 25 nm), D_c , e apresentam magnetização espontânea à temperatura ambiente.^{64; 67} Para diâmetros menores do que o diâmetro crítico, a energia associada à anisotropia diminui até que a energia térmica seja suficiente para superar a orientação preferencial do momento da partícula.

Nanopartículas superparamagnéticas possuem um único domínio magnético, e sua magnetização é considerada como um grandioso momento magnético, soma de todos os momentos magnéticos individuais carregados pelos átomos que a constitui.^{63; 68} Nelas, os momentos magnéticos atômicos estão alinhados paralelamente numa só direção e por isso não há histerese. Assim, a magnetização remanente M_r e o campo coercivo H_c são nulos.

Os sistemas superparamagnéticos possuem ciclo de histerese com ausência de coercividade, pois a desmagnetização não está relacionada ao campo magnético e sim a temperatura. Após a remoção do campo externo, os momentos magnéticos de cada

partícula orientam-se aleatoriamente de modo a que o momento total seja nulo, ou seja, a amostra não apresenta magnetização de remanência.⁶⁹ E por fim, devem exibir ausência de histerese acima da temperatura de bloqueio (TB), temperatura na qual ocorre uma transição e os momentos são bloqueados, ou seja, incapazes de relaxar. Acima da temperatura de bloqueio as partículas são superparamagnéticas, abaixo, podem ser ferromagnéticas ou não, dependendo de sua estrutura cristalina.⁷⁰ A temperatura de bloqueio é determinada através das curvas de magnetização em função da temperatura.⁷¹

Em materiais ferromagnéticos, a estrutura de múltiplos domínios e as interações entre eles fazem com que, após a aplicação de um campo magnético, exista um valor não nulo para a magnetização, mesmo após a retirada do campo. Esse valor é magnetização remanescente e, para que ela se anule, é necessário a aplicação de outro campo magnético em sentido contrário, cujo valor é denominado coercividade.

Na figura 9, encontram-se exemplificadas curvas de magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético aplicado (H).

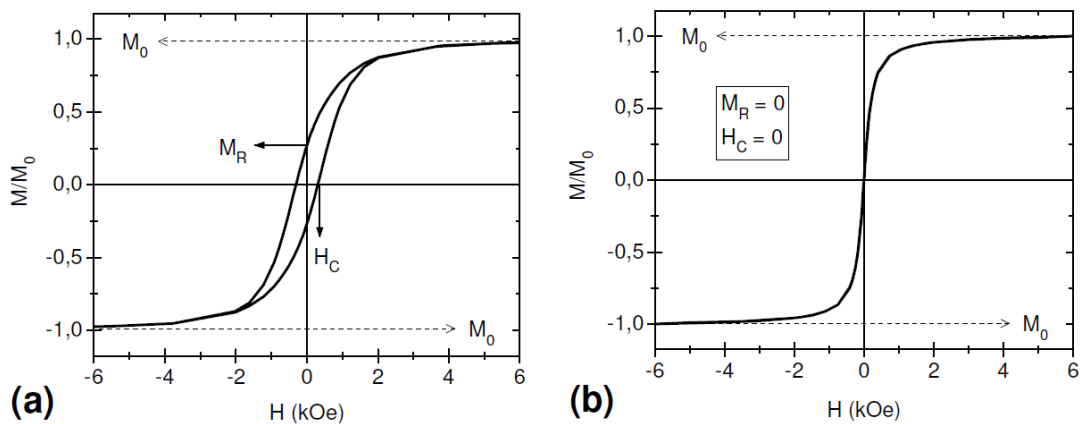


Figura 9: Exemplos de curva de magnetização em função da intensidade do campo magnético aplicado (a) material ferromagnético e (b) material superparamagnético.

A ferrita de cobalto é frequentemente identificada por ter spins ferromagnéticos ao longo da direção da célula cúbica, dependendo do método da síntese. Apresenta alta coercividade (5400 Oe), moderada magnetização de saturação (80 emu/g), alta estabilidade química e mecânica e alta taxa de remanescência.⁷² São conhecidas dentre as ferritas, como a única a ser classificada como material duro magneticamente, devido à alta coercividade.

2.3.3 Estabilidade das Nanopartículas em uma dispersão

Na ausência de qualquer revestimento, nanopartículas magnéticas apresentam superfícies hidrofóbicas com uma grande área superficial em relação ao volume. Devido às interações hidrofóbicas entre as partículas, estas vão unir-se e formar grandes aglomerados, resultando no aumento do tamanho da partícula. Estes aglomerados exibem forte atração magnética entre eles. Quando dois grandes aglomerados se aproximam, cada um deles entra no campo magnético do vizinho. Além das forças de atração entre as partículas, cada partícula está no campo magnético vizinho e torna-se mais magnetizada. A adesão de partículas magnéticas remanescentes provoca magnetização mútua, resultando num aumento da agregação.

Uma vez que as partículas são atraídas magneticamente, para além da floculação usual, devido às forças de van der Waals, a modificação da superfície das partículas é muitas vezes indispensável. Para a estabilização das nanopartículas magnéticas, é aconselhável revestir as mesmas.⁵¹ As moléculas ideais para a estabilização das nanopartículas devem ser biocompatíveis e biodegradáveis. Contudo, as moléculas mais comumente utilizadas são os surfactantes, tais como ácido oleico⁷³, citrato de sódio e triton X-100, entre outros. Os surfactantes são moléculas com pelo menos duas regiões, uma parte solúvel em solventes polares (parte hidrofílica) e outra insolúvel em solventes polares (parte hidrofóbica).

Surfactantes (tensoativos) possuem um grupo polar numa das extremidades, geralmente um grupo carboxilato ou amina, e uma cadeia apolar a ele ligada. Essas moléculas adsorvem as partículas do grupo polar deixando a cadeia apolar voltada para o solvente, o que permite que as nanopartículas sejam dispersas em solventes apolares e que não se aglomerem devido ao impedimento estérico.⁷³ Desse modo, as moléculas de surfactante podem evitar a nucleação das partículas, o seu crescimento e a sua aglomeração.⁷⁴

A figura 10 representa uma partícula magnética com partículas surfactantes adsorvidas na superfície.

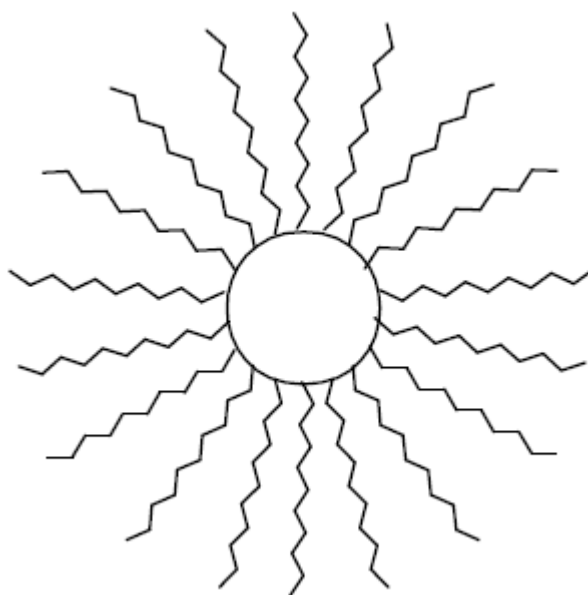


Figura 10: Moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície das nanopartículas.

Ao longo das últimas décadas, tem havido um aumento no número de rotas sintéticas para nanopartículas de Fe_3O_4 , tal como, coprecipitação, método de micelas reversas, decomposição térmica de organometálicos e compostos de coordenação.⁷⁵

2.3.4 Síntese de Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas foram sintetizadas com um número de diferentes composições e fases, incluindo óxidos de ferro, como Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{76; 77; 78} metais puros, como Ferro (Fe) e Cobalto (Co) ferromagnéticos, como MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 ^{79; 80}, assim como ligas, CoPt_3 e FePt ^{81; 82}.

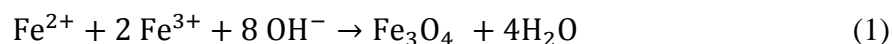
Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram dedicadas à síntese de nanopartículas magnéticas. Muitas publicações descrevem rotas sintéticas eficientes para controlar a forma, alta estabilidade e nanopartículas magnéticas monodispersas. Diversos métodos podem ser empregados na síntese de nanopartículas magnéticas, dentre eles, incluem coprecipitação, decomposição térmica, síntese microemulsão e síntese hidrotérmica.

2.3.4.1 Coprecipitação

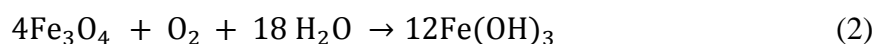
A coprecipitação consiste na preparação de uma solução homogênea contendo cátions desejados seguido da precipitação dos mesmos na forma de óxidos, oxalatos, hidróxidos, entre outros. A precipitação simultânea ocorre em decorrência da mudança de pH com a adição de um ânion formador de um sal insolúvel.^{83; 84}

É um método fácil e conveniente para sintetizar óxidos de ferro a partir de soluções aquosas de sais de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ por adição de uma base à temperatura ambiente ou elevada. A forma, o tamanho e a composição da nanopartícula magnética depende muito do tipo de sal usado (cloretos, nitratos, sulfatos), da concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, da temperatura reacional, do pH e força iônica.⁷⁰

Convencionalmente, magnetita é preparada adicionando-se uma base (NaOH ou NH_4OH) a uma mistura aquosa de cloretos de Fe^{2+} e Fe^{3+} a uma razão molar de (1:2). A reação química é dada pela equação 1.



Na presença de oxigênio ocorre a reação de oxidação da magnetita (2):



Com isso, a solução passaria de preta para amarela, isso afetaria a pureza do produto final e as propriedades físicas e químicas das nanopartículas.

Na síntese por coprecipitação, a morfologia das partículas depende da temperatura reacional e da natureza da base utilizada, sendo que partículas maiores são obtidas com altas temperaturas. É um método simples, reprodutível e possui como vantagem ser realizado em fase aquosa, amostras hidrofílicas e biocompatíveis, uma vez que se use o ligante apropriado.

Em estudos recentes^{85; 86}, pesquisadores obtiveram significantes avanços no preparo de nanopartículas magnéticas, de diferentes tamanhos, pelo método de coprecipitação, baseados no uso de aditivos orgânicos como agentes estabilizantes. Por exemplo, as magnetitas com 4-10 nm pode ser estabilizada em solução aquosa com 1% de polivinilalcool (PVA). No entanto, quando utiliza PVA contendo 0,1% em mol de

grupos carboxil as nanopartículas formam precipitados aglomerados.⁸⁷ Esse resultado indica que a escolha do surfactante é importante para a estabilização das nanopartículas.

Outro estabilizante de grande interesse é o ácido oleico. A adição deste pode melhorar a distribuição do tamanho de partícula devido à camada de proteção formada na superfície de nanopartículas Fe₃O₄. A adição de ácido oleico, 4% em peso, obteve o valor mais alto de magnetização de saturação (Ms) de 82,06 emu / g.⁸⁸

2.3.4.2 Decomposição Térmica

Dentre os métodos de síntese de nanopartículas descritos na literatura, a síntese coloidal orgânica provou ser uma rota de síntese com excelente cristalinidade, controle de forma e tamanho.^{89; 90}

Nesse método, precursores organometálicos, que geralmente contém elementos chave para o material nanocristalino desejado, são injetados em um solvente orgânico aquecido (100-350 °C) juntamente com o ligante escolhido. Assim, é induzido um aumento rápido na concentração de monômeros através da decomposição térmica do precursor, o crescimento dos nanocristais pela agregação de monômeros à superfície dos núcleos e o posterior recobrimento da superfície do nanocristal com as moléculas do ligante.

Essas sínteses orgânicas geralmente fornecem amostras com baixa polidispersão porque a nucleação a altas temperaturas ocorre quase instantaneamente, e, assim, o estágio de crescimento das partículas é bem separado do evento inicial de nucleação. Além disso, a alta temperatura da reação facilita a alta qualidade das partículas magnéticas.

Esse método possui vários aspectos sintéticos controláveis, tais como a escolha do precursor molecular, tipos de ligantes, temperaturas reacionais e tempo de crescimento.

Na síntese de nanopartículas de cobalto por decomposição térmica, a forma e o tamanho podem ser controlados.⁹¹ Dumestre e colaboradores (2002) descreve a síntese de nanotubos de cobalto^{92; 93} e níquel⁹⁴ com altas temperaturas e redução de complexos organometálicos. Por instantes, nanotubos ferromagnéticos de cobalto monodispersos são sintetizados através da decomposição de [Co(η³-C₈H₁₃)(η⁴-C₈H₁₂)] sob atmosfera de hidrogênio a 150 °C na presença de uma mistura de hexadecilamina e ácidos graxos, como, ácido láurico, octanóico ou esteárico.

2.3.4.3 Microemulsão

A microemulsão é um sistema isotrópico, termodinamicamente estável constituído de ao menos um líquido imiscível disperso em outro, tais como água e um solvente orgânico (óleo), na forma de gotículas nanométricas estabilizadas por uma camada de surfactantes.^{95; 96} O surfactante geralmente são moléculas denominadas anfifílicas constituídas por uma parte polar e outra apolar.

Enquanto as microemulsões parecem homogêneas em escala macroscópica, microscopicamente elas são meios heterogêneos que exibem microfases ou domínios distintos.

Dependendo da proporção dos componentes e do valor do balanço hidrofílico-lipofílico do surfactante utilizado, a formação das microgotículas pode ser na forma de micelas inchadas de óleo dispersas na fase aquosa como a microemulsão ou micelas inchadas de água dispersas em óleo como a microemulsão em fase reversa.

Usando a técnica de microemulsão, nanopartículas podem ser preparadas como esferóides e também como tubos. Embora muitos tipos de nanopartículas magnéticas foram sintetizadas de maneira controlada usando o método de microemulsão, a forma e o tamanho da partícula podem variar. Além disso, a síntese em microemulsões normalmente é bastante restrita e o rendimento das nanopartículas é baixo quando comparado com outro método, como coprecipitação ou decomposição térmica. Grandes quantidades de solventes são necessárias para sintetizar certa quantidade de amostra. Portanto, não é um processo muito eficiente para ser realizado em grande escala.

2.3.4.4 Método hidrotermal

O método hidrotermal se baseia nas reações simples ou heterogêneas, na presença de solventes aquosos sob alta pressão e condições de aquecimento que permitem a dissolução e recristalização dos materiais que são relativamente insolúveis em condições normais.⁹⁷

O crescimento de cristais e a transformação de materiais em condições hidrotermais requer um recipiente capaz de conter solvente corrosivo a altas temperaturas e pressões. O aparato para tecnologia hidrotermal ideal deve ter as seguintes características: ser inerte a ácidos, bases e agentes oxidantes, fácil montagem, comprimento suficiente para obter uma configuração desejada no gradiente de

temperatura, ser à prova de vazamentos e ser reforçado o suficiente para suportar altas temperaturas.

A tabela IV apresenta um resumo das vantagens e desvantagens dos métodos descritos acima.

Tabela IV: Comparação com os métodos de síntese.⁷⁰

Método	Síntese	Temp. Reacional (°C)	Tempo reacional	Solvente	Agentes de superfície	Controle tamanho	Controle forma	Rendimento
Coprecipitação	Muito simples, condição ambiente	20-90	Minutos	Água	Necessário durante ou após a reação	Relativamente pequena	Médio	Alto
Decomposição térmica	Complicado, atmosfera inerte	100-350	Horas/dias	Compostos orgânicos	Necessário durante a reação	Muito pequena	Muito bom	Alto
Microemulsão	Complicado, Condição ambiente	20-50	Horas	Compostos orgânicos	Necessário durante a reação	Relativamente pequena	Bom	Baixo
Hidrotermal	Simples, alta pressão	220	Horas	Água/etanol	Necessário durante a reação	Muito pequena	Muito bom	Médio

Dentre esses métodos, a coprecipitação de nanopartículas magnéticas demonstrou ser o caminho mais favorável, devido suas condições reacionais. Por isso, esse será o método empregado na síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

2.4 APLICAÇÕES

As nanopartículas magnéticas funcionalizadas ou quimicamente modificadas são constituídas basicamente de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos (grupos funcionais) e seletivos para íons ou moléculas, que por meio das modificações químicas em sua superfície permitem diferentes tipos de reações específicas que possibilitam uma ampla variedade de aplicações.

As nanopartículas magnéticas podem ser aplicadas na contenção de derrames de óleo no mar com barreiras magnéticas, ou selando vazamentos de rachaduras em tanques de materiais perigosos, na separação de diversos tipos de material (lixo e óleo) e no desenvolvimento de amortecedores inteligentes.^{98; 99}

Uma das principais aplicações das nanopartículas magnéticas é na área biomédica como carregadores de fármacos ou na ressonância magnética nuclear. A miniaturização de um sistema carreador de drogas até a escala nanométrica permite boa estabilidade, absorção e transferência tissular quantitativa excelente, e, assim, a esperada atividade farmacodinâmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou nas células alvo, sem sobrecarregar o organismo. Baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, a ressonância magnética nuclear fornece uma imagem das estruturas anatômicas as quais podem ser destacadas pelo uso de agentes de contraste. As nanopartículas representam uma classe alternativa de agentes de contraste para esse método, com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam o comportamento dos prótons de diferentes tecidos permitindo, assim, obter mais detalhes a respeito de órgãos em seres vivos.

Outras aplicações são nas áreas tecnológicas e ambientais como obtenção de tintas para impressora e construção de alto-falantes de alta performance. Ao adicionar as partículas magnéticas, em baixas concentrações, em tintas de impressoras os caracteres impressos possuirão certo momento magnético que podem ser identificados com tecnologias análogas às dos discos rígidos de computadores, abrindo a possibilidade de serem utilizados para detecção de baixa precisão, por exemplo, em leitores de código de barras.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral o revestimento de nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 com polímeros obtidos a partir dos ácidos graxos dos biodieseis de soja e canola e ácido oleico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar ácidos graxos livres a partir dos biodieseis de soja e canola;
- Produzir epóxidos a partir dos ácidos graxos;
- Polimerizar os ácidos graxos epoxidados usando o anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico em presença de trietilamina;
- Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação;
- Sintetizar nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método de coprecipitação;
- Determinar as condições ideais para o recobrimento das nanopartículas com o polímero;
- Analisar a morfologia e a dispersão das nanopartículas, puras e recobertas.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A parte experimental desta tese foi desenvolvida no laboratório 104 do Centro de Combustíveis - CECOM do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram o óleo de soja e canola obtidos comercialmente (Salada - Bunge).

Os reagentes utilizados foram: ácido oleico, etanol (99,9% P.A.), ácido fórmico (85,0%), cloreto de ferro II, cloreto de ferro III e cloreto de cobalto III fornecidos pela Synth (São Paulo, Brasil); hidróxido de potássio (85,0%), peróxido de hidrogênio (30,0%) e hidróxido de amônio – Nuclear (Diadema - São Paulo); ácido clorídrico, tolueno (99,5%) e trietilamina – Merck (Darmstadt, Alemanha); anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico – Sigma Aldrich Chemical (Milwaukee, WI-USA). Os reagentes citados acima foram utilizados nas sínteses de obtenção de ácidos graxos, epóxidos, polímeros e nanopartículas de ferro e cobalto.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processo de obtenção dos polímeros de ácidos graxos consistiu em três etapas, produção dos ácidos graxo (etapa 1), epoxidação dos ácidos graxos (etapa 2) e polimerização dos epóxidos (etapa 3). Este processo está representado na figura 11.

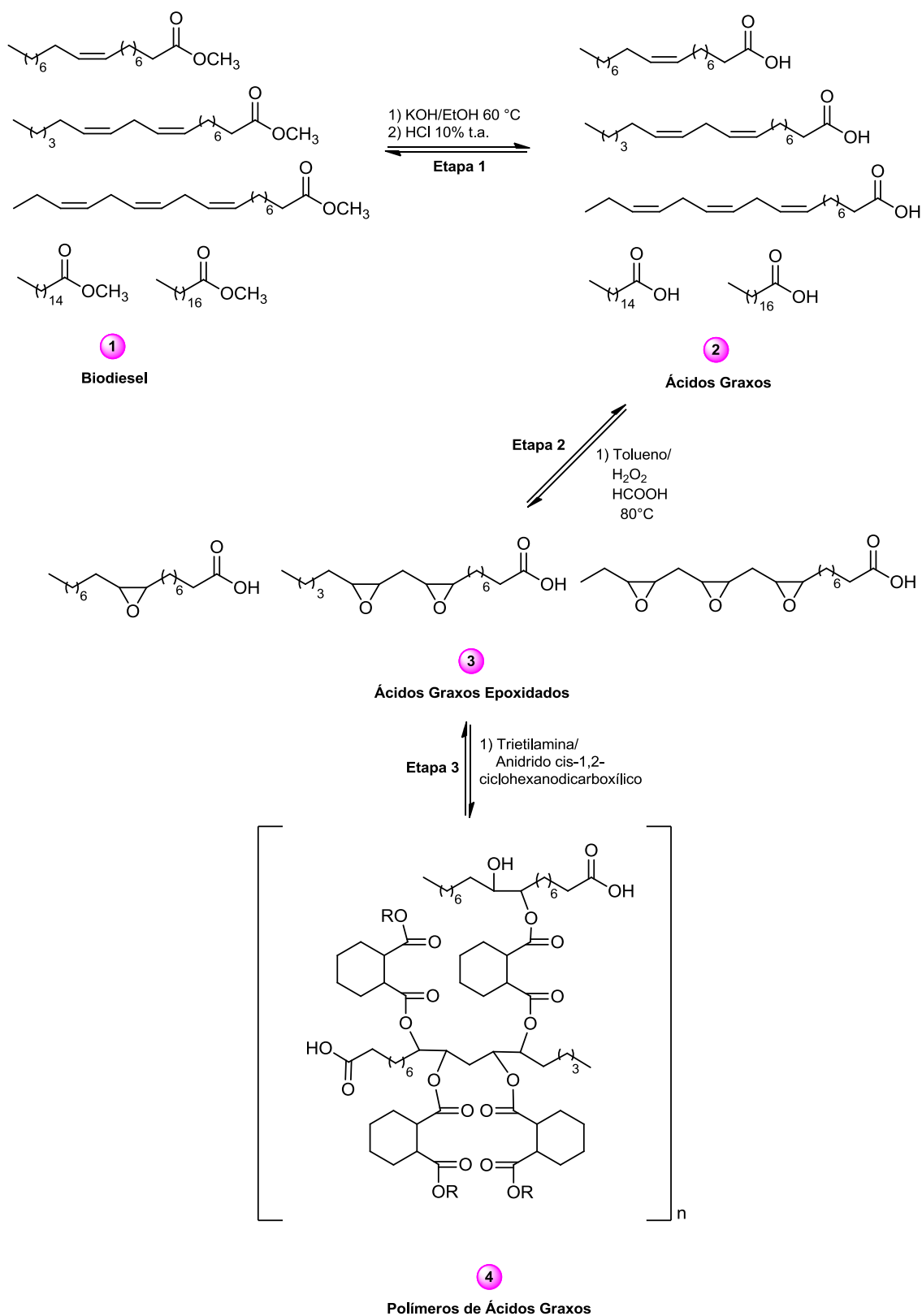


Figura 11: Esquema de obtenção e provável estrutura dos polímeros de ácidos graxos.

4.2.1 Etapa 1: Obtenção dos Ácidos Graxos

Os ácidos graxos foram obtidos a partir da reação de saponificação do triglicerídeo do óleo de soja e canola. Baseado no artigo de Borsotti e colaboradores¹⁰⁰ foi realizado um estudo para obter a melhor condição reacional, onde variou-se a quantidade de catalisador KOH em 2,5, 5,0 e 7,5 g.

Em um balão de 100 mL equipado com condensador de refluxo foram colocados 25 g de óleo (soja ou canola) e aquecidos à 60 °C. Estabilizada a temperatura, foi adicionada uma solução alcóolica de hidróxido de potássio, 25 mL etanol para cada 7,5 g KOH (proporção molar entre óleo:etanol:KOH foi 1:14:4, respectivamente), reagindo durante trinta minutos. Passado esse tempo, o álcool foi removido por rota evaporação e uma solução de HCl 10% foi adicionada para obtenção dos ácidos graxos. Essa reação ocorreu à temperatura ambiente e agitação constante durante trinta minutos, passado esse tempo foi adicionado hexano para facilitar a separação das fases e agitou-se por quinze minutos. Posteriormente, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, no qual a fase orgânica, contendo os ácidos graxos, foi separada da fase aquosa. A fase orgânica foi lavada com água destilada até obtenção de pH 7. Sulfato de sódio anidro foi utilizado para remover a água residual e o hexano foi removido por rota evaporação.

4.2.2 Etapa 2: Epoxidação dos Ácidos Graxos

A epoxidação dos ácidos graxos foi realizada com ácido perfórmico gerado *in situ*, conforme mecanismo apresentado anteriormente na figura 6. Utilizou-se tolueno para minimizar a abertura do anel.^{101; 102} A razão de peróxido: ácido fórmico: insaturações (duplas ligações) utilizada foi de 20:2:1 conforme descrito por Gan e colaboradores.¹⁰¹

Em um balão bitubulado de 500 mL equipado com condensador de refluxo e agitador magnético foram colocados 30 g de ácidos graxos, 150 mL de tolueno e 6,6 mL de ácido fórmico. Em seguida, 150 mL de peróxido de hidrogênio (30%) foram adicionados gota a gota. Após a adição de peróxido, a temperatura foi elevada a 80 °C e mantida por três horas para completar a reação. Transcorrido esse tempo, a mistura reacional foi tratada com uma solução de bissulfito de sódio 10% até não haver mais o aparecimento de bolhas, indicando que não há mais espécie reativa de perácido para

continuar a reação. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de separação, no qual a fase orgânica foi separada da fase aquosa. A fase orgânica foi lavada com água destilada até obter pH 7. Sulfato de sódio anidro foi utilizado para remover a água residual e o tolueno foi removido por evaporador rotatório.

4.2.3 Etapa 3: Polimerização dos Ácidos Graxos Epoxidados

Os polímeros foram sintetizados através da reação dos ácidos graxos epoxidados com anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e trietilamida como iniciador da reação. Em um balão monotubulado de 100 mL equipado com condensador de refluxo e agitação magnética, foram adicionados 20 g de epóxido de ácido graxo, 10 g anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico e 170 µl de trietilamina. A temperatura foi elevada a 150 °C e mantida por três horas e trinta minutos para completar a reação.

As frações molares de epóxido e anidrido foram de $X=0,5$, ou seja, uma razão molar entre epóxido:anidrido foi de 1:1.¹⁰³

4.2.4 Etapa 4: Síntese das Nanopartículas

4.2.4.1 Nanopartículas de ferro - Fe₃O₄

Primeiramente foram preparadas soluções de cloreto de ferro (II) a 2 mol.L⁻¹ e cloreto de ferro (III) a 1 mol.L⁻¹ e misturadas na proporção 4:1 (v/v), respectivamente. A solução de ferro III foi preparada contendo 10g de FeCl₃.6H₂O dissolvidos em 40 mL de HCl 1 mol.L⁻¹ e a solução de ferro II foi preparada pela adição de 4 g de FeCl₂.4 H₂O em 10 mL de HCl 2 mol.L⁻¹. Ambas as soluções foram preparadas em meio ácido para prevenir a formação de hidróxidos. Após, as soluções foram misturadas e 500 mL de solução aquosa de amônia a 0,7 mol.L⁻¹ foi adicionada, sob agitação mecânica contínua e temperatura ambiente. Transcorridos trinta minutos, o precipitado formado foi lavado com água destilada (1 L) até obtenção de pH 7. A amostra foi aquecida a 70 °C por trinta minutos para evaporação de traços de amônia.¹⁰⁴ O precipitado foi mantido em água destilada até sua interação com os polímeros.

4.2.4.2 Nanopartículas de cobalto – CoFe₂O₄

As nanopartículas de cobalto foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Em um béquer, foi dissolvido 0,04 mol de cloreto de cobalto (II) e 0,08 mol de cloreto de ferro (III) em uma solução contendo 200 mL de água destilada e 10 mL de HCl.¹⁰⁵ A solução de sais de cloretos foi gotejada lentamente em 100 mL de uma solução aquosa de NaOH 3,0 mol.L⁻¹ sob agitação mecânica e temperatura de 70 °C. A solução foi aquecida até 90 °C e manteve-se a agitação por 3 horas.

Ao término do processo, o precipitado foi lavado com água destilada até obter pH 7. O precipitado foi mantido em água destilada até sua interação com os polímeros.

4.2.5 Interação das nanopartículas magnéticas com os Polímeros

Em um béquer, 1 g de polímeros foram aquecidos à 90 °C. Estabilizada a temperatura, foi adicionado a nanopartícula em meio aquoso e agitou-se mecanicamente durante uma hora. Após esse período, a água foi descartada e o produto foi lavado com acetona sucessivas vezes para eliminar o excesso de polímero. As amostras foram aquecidas a 70 °C para remoção de traços de acetona. A figura 12 apresenta o fluxograma do recobrimento da nanopartícula com os polímeros.

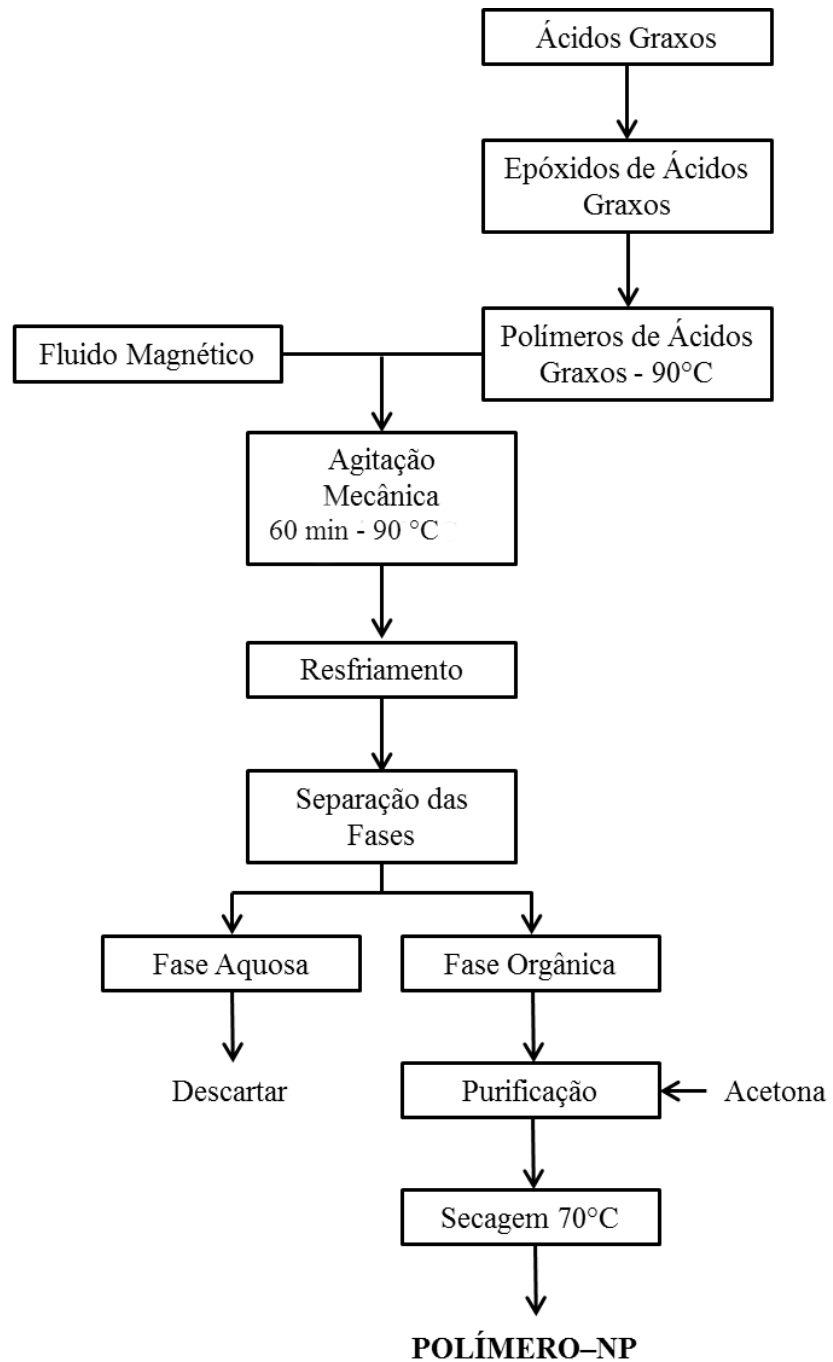


Figura 12: Fluxograma da metodologia aplicada para recobrimento das nanopartículas de ferro e cobalto.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais obtidos em cada etapa do processo foi realizada através das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TGA), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX).

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos no espectrômetro modelo Varian VNMRS – 300 MHz. As amostras foram preparadas em tubos de 5 mm de diâmetro em clorofórmio deuterado como solvente e como padrão interno TMS (trimetilsilano). Para a análise de RMN ^1H foram pesados 20 mg. Todas as amostras foram analisadas a temperatura ambiente e os deslocamentos químicos são dados em ppm. Através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênio foram determinadas a massa molar média dos óleos e o número de duplas ligações, segundo Miyake e colaboradores¹⁰⁶

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

As análises de IV foram realizadas em espectrômetro Varian 640-IR, utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 4000-500 cm^{-1} , com 32 varreduras.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os experimentos de TGA foram realizados em um equipamento marca TA Instruments, com analisador universal V4.5A, no CECOM. Uma corrida de aquecimento foi utilizada em cada amostra, com temperatura inicial de 20 °C e final de 900 °C para nanopartículas de ferro e com temperatura final de 800 °C para nanopartículas de cobalto, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. A massa das amostras utilizadas para análise variaram de 5-10 mg.

4.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise por GPC foi realizada em equipamento GPC Viscotek VE 2001 acoplado com detector Viscotek TDA 302, na Central Analítica- UFRGS. Este equipamento possui quatro colunas de poliestireno/vinilbenzeno e as curvas de calibração foram obtidas com poliestireno. O solvente utilizado na preparação das amostras foi tetrahidrofurano (THF).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens por MET foram realizadas em equipamento MET JEM 1200 EXII, operando em 120 kV, no centro de microscopia eletrônica – UFRGS. Para realizar esta análise as amostras foram suspensas em acetona, através do banho de ultrassom por 10 minutos, gotejadas sob um grid de cobre com uma malha de 200 mesh e metalizadas com carbono grafite.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV, no centro de microscopia eletrônica - UFRGS. A amostra foi depositada sob uma fita de carbono em um *stub* de alumínio e posteriormente metalizada com ouro.

4.3.7 Difração de Raios-X (DRX)

O equipamento utilizado para as análises de DRX foi um difratômetro de raios-X de marca Rigaku, modelo DMAX 2200, operando a 40 kV, 17,5 mA, 200 V, equipado com tubo de cobre (λ 1,54178 Å) e monocromador secundário.

4.3.8 Magnometria

As propriedades magnéticas foram medidas a partir de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer), de marca Microsense, modelo EZ9. O campo máximo é de 20. O comprimento da haste é de aproximadamente 20 cm e a distância entre polos do eletroímã é de aproximadamente 2,5 cm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1. Óleo de Soja e Canola

A massa molecular média (**MM**) e o número de ligações duplas iniciais (**ND_i**) do óleo de soja e canola foram determinados pelo método de Miyake¹⁰⁶, através da utilização da técnica de RMN ¹H e pelas aplicações das equações 3, 4 e 5. As figuras 14 e 15 apresentam os espectros de RMN ¹H do óleo de soja e canola, respectivamente.

$$MM = 15,034 \times \frac{H}{3 \times FN} + 14,026 \times \frac{C+D+E+F+G}{2 \times FN} + 26,016 \times \frac{A-FN}{2 \times FN} + 173,1 \quad (3)$$

onde, **FN** é o fator de normalização calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metileno do glicerol (**B**) conforme demonstrado na equação 4.

$$FN = B/4 \quad (4)$$

A é a área dos hidrogênios vinílicos.

H é a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila do triglicerídeo (**MM** = 15,034g.mol⁻¹).

C, D, E, F e **G** são áreas dos sinais de hidrogênios oleofínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol que aparece na mesma região.

173,1 g.mol⁻¹ é o valor da massa molar do fragmento do triglicerídeo

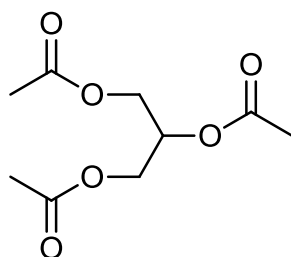


Figura 13: Fragmento do triglicerídeo.

O número de ligações duplas no óleo é dado pela equação 5.

$$ND_i = A_i/2FN \quad (5)$$

De acordo com a equação 3 a massa molecular média do óleo de soja utilizado é de 862,56 g.mol⁻¹ e o número de duplas iniciais foi de 4,53, ou seja, aproximadamente 1,51

ligações duplas por molécula de ácido graxo. Enquanto que o óleo de canola apresentou $MM = 878,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $ND_i = 3,95$, ou seja, 1,31 ligações duplas por molécula de ácido graxo.

O perfil graxo dos óleos de soja e canola utilizados no desenvolvimento desta tese foram calculados a partir das integrais dos respectivos espectros de RMN ^1H .¹⁰⁷ (Tabela V).

Tabela V: Perfil graxo do óleo de soja e canola.

Ácidos Graxos	Óleo de soja (%)	Óleo de canola (%)
18:1	18,5	56,7
18:2	52,0	22,7
18:3	9,0	10,3
Saturados (16:0 e 18:0)	20,5	10,2

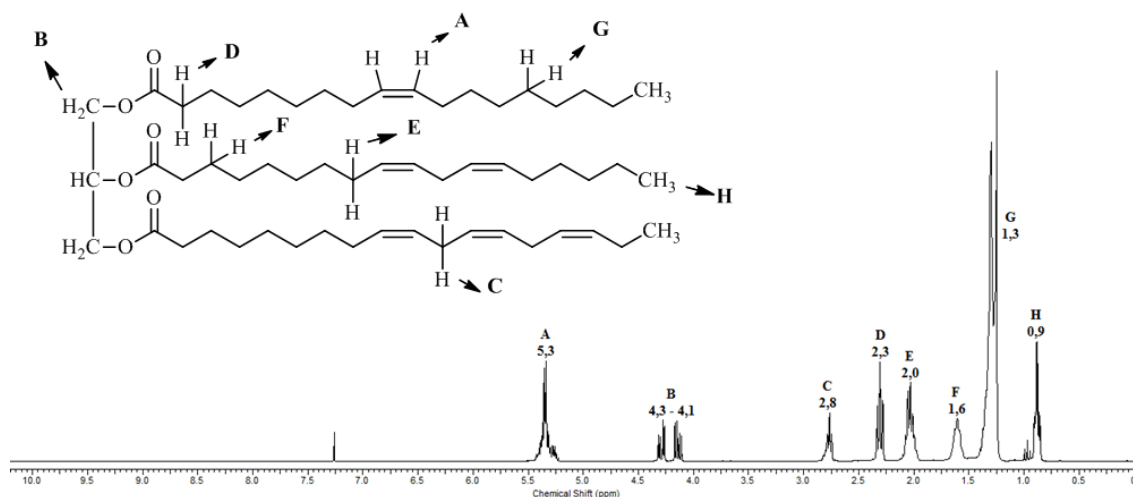


Figura 14: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja com os respectivos deslocamentos químicos.

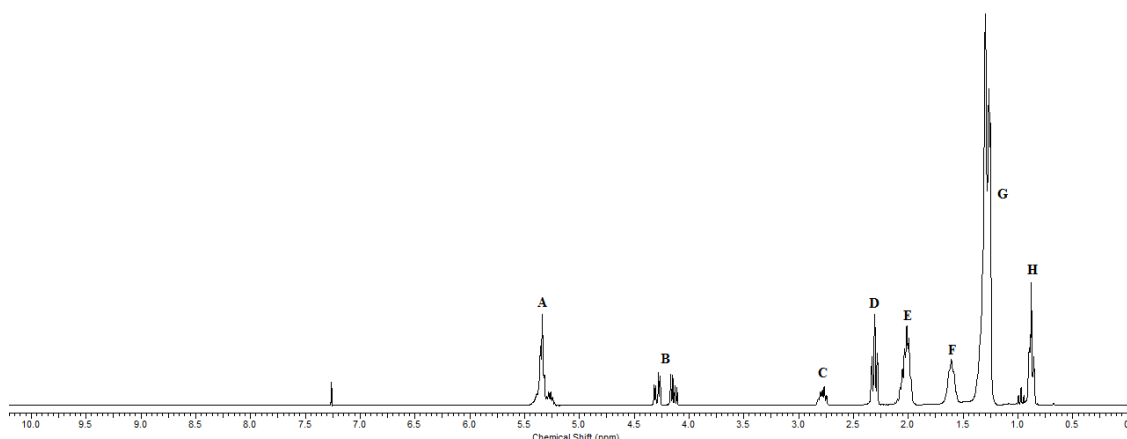


Figura 15: Espectro de RMN ^1H do óleo de canola.

5.1.2. Biodiesel de Soja e Canola

O biodiesel de soja e canola utilizado como matéria-prima para o desenvolvimento desse trabalho foi obtido no laboratório de pesquisa CECOM a partir da metodologia TDSP (*Transesterification Double Step Process*).¹⁰⁸ A estrutura química desses materiais foi confirmada através da técnica de RMN ^1H . Os espectros do biodiesel de soja e canola são mostrados na figura 16 e 17 com indicações dos respectivos deslocamentos químicos.

Pela análise dos espectros foi confirmada a obtenção dos ésteres metílicos através do aparecimento do pico em $\delta = 3,68$ ppm, referente aos hidrogênios da metila da função éster e desaparecimento dos picos entre $\delta = 4,1-4,3$ ppm, referente aos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico I das figuras 16 e 17).

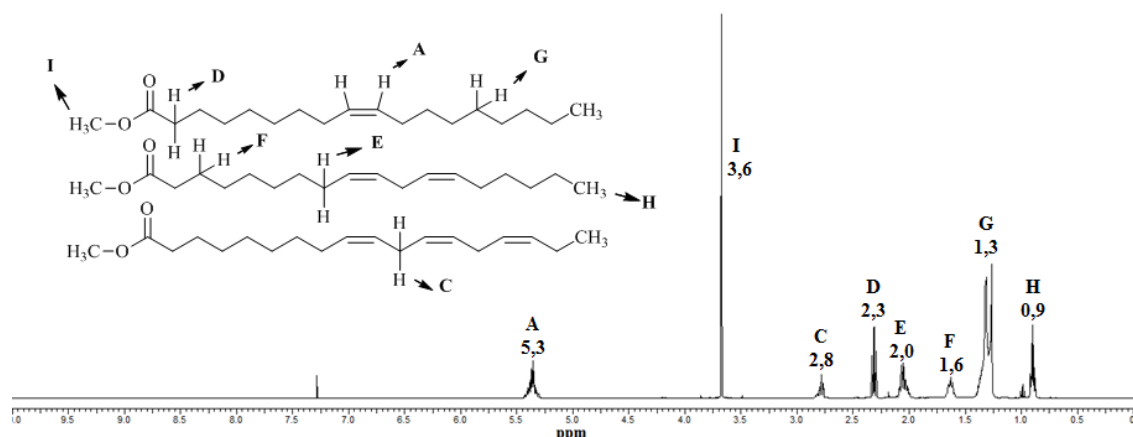


Figura 16: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de soja com respectivos deslocamentos químicos.

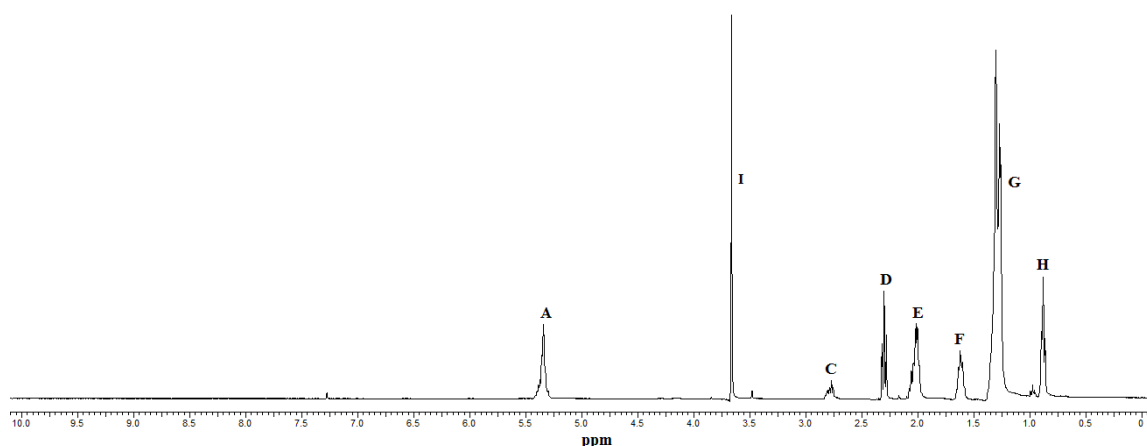


Figura 17: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de canola.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos utilizados nesse estudo foram o ácido oleico (AO) e os ácidos obtidos a partir dos biodieseis de soja (AGS) e canola (AGCa).

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H

O estudo da conversão dos triglicerídeos em ácido graxos foi determinado pela análise de RMN ^1H . A figura 18 mostra os espectros de RMN ^1H para cada variação de catalisador. Nas figuras 18a e 18b são observados sinais em $\delta = 4,1$ ppm, indicando a formação de ésteres etílicos. A total conversão em ácidos graxos livres (AGL) foi observada na figura 18c devido ao desaparecimento dos picos entre 4,1–4,3 ppm, picos referentes aos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol.

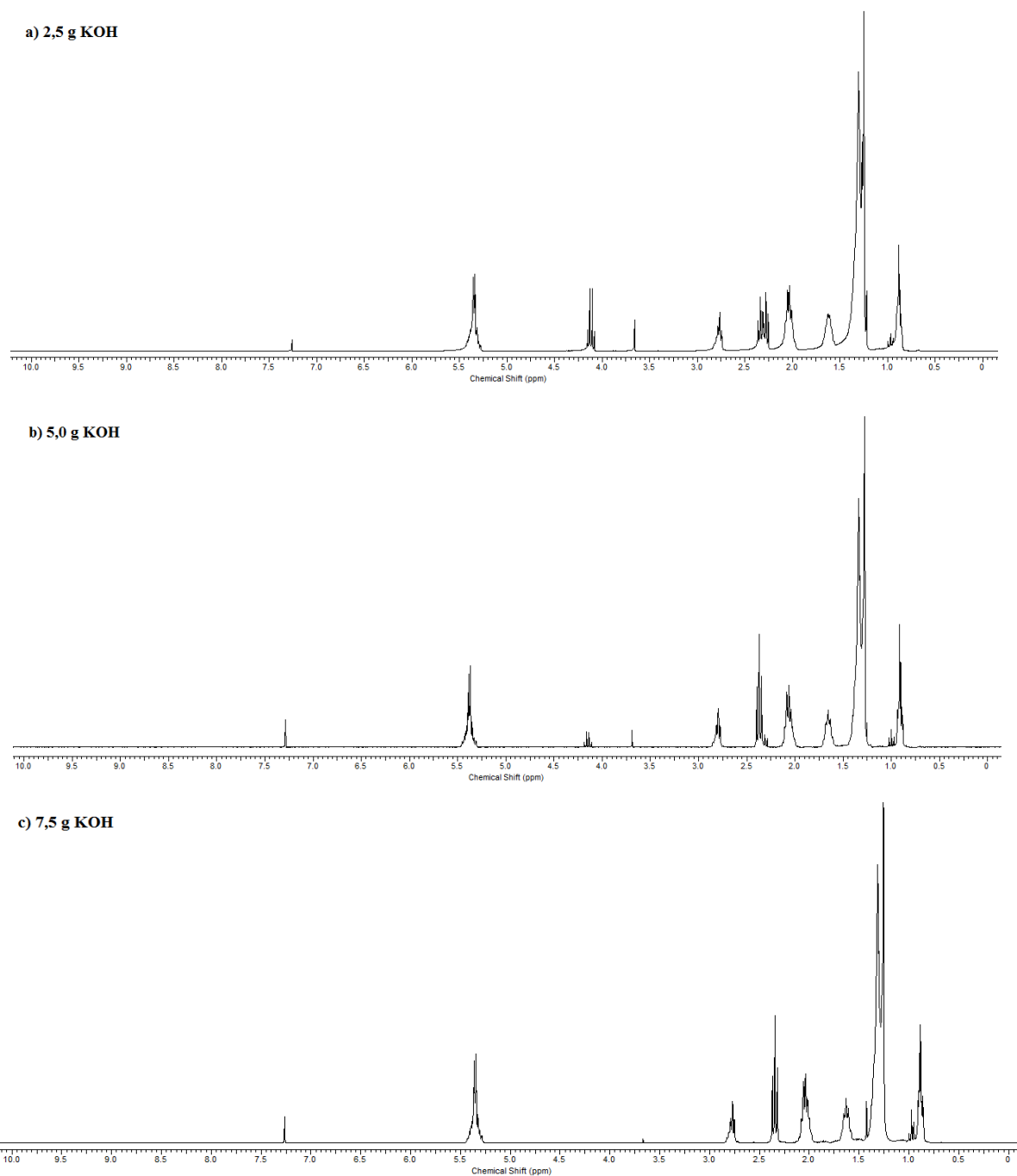


Figura 18: Espectroscopia de RMN ^1H da obtenção de AGL variando a quantidade de catalisador em 25 mL de etanol: a) 2,5 g KOH, b) 5,0 g KOH e c) 7,5 g KOH.

O grau de conversão do biodiesel utilizado em ácidos graxos foi obtido através da interpretação dos espectros de RMN ^1H . Para o cálculo da conversão é utilizado como base o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metileno adjacente a carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$), o qual corresponde a dois hidrogênios e surge em 2,3 ppm. A

escolha desse sinal deve também ao fato deste grupo estar presente em todos os compostos derivados de triglicerídeo (óleo não reagido, biodiesel, sabões, ácidos graxos livres e qualquer outro composto de cadeia longa que possa ser formado ao longo do processo).

A equação 6 expressa a fórmula utilizada para o cálculo da conversão em ácidos graxos livres, relacionando as integrais dos sinais de RMN ^1H dos hidrogênios do grupo metoxila.

$$C_{AGL} = \frac{I_f - I_i}{I_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde, C_{AGL} é a conversão de ácidos graxos livres, I_i é o valor da integral dos hidrogênios do grupo metoxila da matéria-prima (ver figura 16) e I_f é o valor da integral dos hidrogênios do grupo metoxila dos ácidos graxos livres (ver figura 18).

A tabela VI mostra o efeito da concentração de catalisador no rendimento de ácidos graxos. Foi observado que a quantidade de catalisador influencia na seletividade da reação. O aumento na concentração de KOH desviou a seletividade para reação de saponificação. As reações catalisadas com 7,5 g de KOH obtiveram um rendimento de 100% AGL. Os resultados estão coerentes, quanto maior o teor de catalisador, maior o teor de AGL.

Tabela VI: Efeito da concentração de KOH na formação de AGL.

	KOH (g)	AGL (%)
1	2,5	52
2	5,0	91
3	7,5	100

A figura 19 mostra os espectros de RMN ^1H do ácido oleico, ácido graxo de soja e ácido graxo de canola. Todos os ácidos graxos apresentaram 100% de conversão. Isso foi constatado mediante o desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo metoxila em $\delta = 3,6$ ppm.

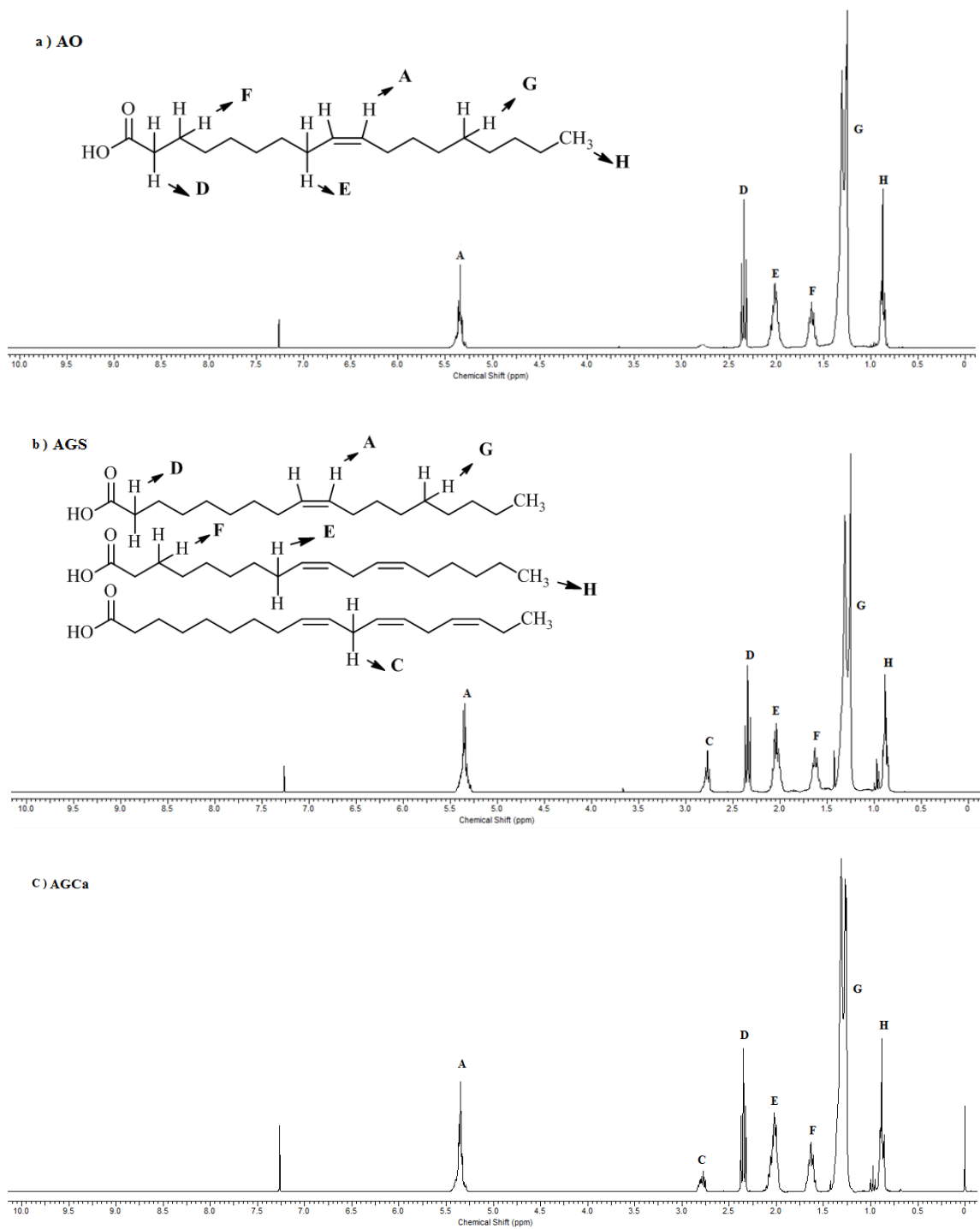


Figura 19: Espectro de RMN ^1H do ácido oleico (a) e dos ácidos graxos obtidos a partir do biodiesel de soja (b), biodiesel de canola (c).

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito utilizada na investigação de ligações de hidrogênio. Os dímeros de ácidos graxos, os quais são formados por interações de hidrogênio, exibem um deslocamento da frequência de estiramento da carbonila para menores números de onda. Assim, em ácidos graxos livres esse estiramento é observado em aproximadamente 1760 cm^{-1} , enquanto em dímeros esse valor é observado entre $1700\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros de infravermelho dos ácidos graxos são similares, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais. A figura 20 mostra bandas intensas em 1709 cm^{-1} para o AO, 1705 cm^{-1} para o AGS e 1707 cm^{-1} para o AGCa. Essas bandas estão relacionadas ao estiramento da carbonila, evidenciando a presença de dímeros. As bandas entre $1250\text{ e }1170\text{ cm}^{-1}$ são devido ao estiramento C–O–C de ácido carboxílico e em aproximadamente 3010 cm^{-1} banda característica das duplas ligações da cadeia graxa. As duas bandas intensas entre $2945\text{ e }2848\text{ cm}^{-1}$ são característicos do estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 . Essas observações indicam a formação dos ácidos graxos.

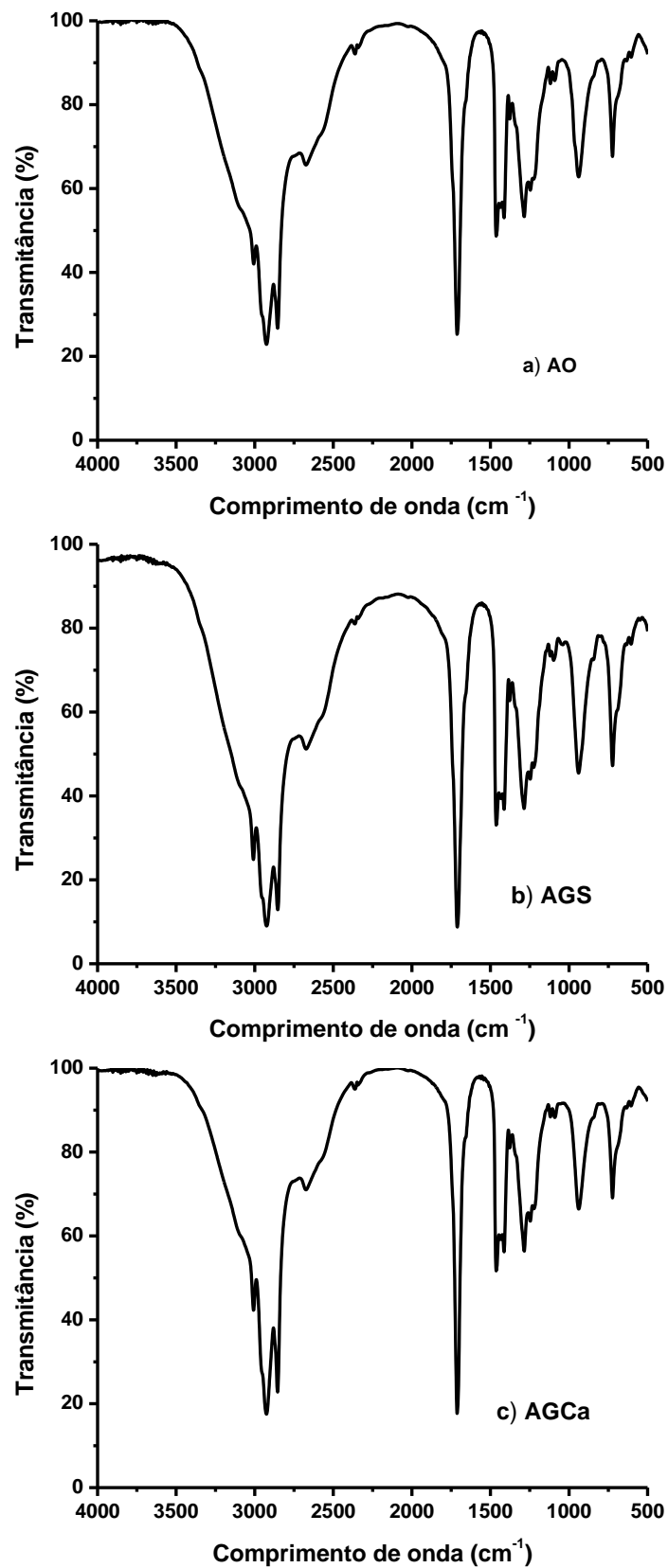


Figura 20: Espectroscopia de infravermelho dos ácidos graxos a) AO – ácido oleico, b) AGS – ácido graxo de soja e c) AGCa - ácido graxo de canola.

5.2.3 Análise Termogravimétrica

Nos termogramas da figura 21, podemos obter informações com relação aos intervalos de temperatura de degradação.

As curvas termogravimétricas apresentam estabilidade térmica até aproximadamente 150 °C. A partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica dos ácidos graxos que ocorreu em uma única etapa correspondendo a 100% da massa inicial. As temperaturas podem ser visualizadas na tabela VII. Como pode ser observado o AGS foi o ácido graxo que apresentou menor temperatura de degradação.

Tabela VII: Temperatura de degradação dos ácidos graxos.

Amostra	Temperatura de degradação (°C)
AO	244
AGS	229
AGCa	259

Legenda: AO – ácido oleico; AGS - ácido graxo do biodiesel de soja; AGCa – ácido graxo do biodiesel de canola.

Através da tabela VII, pode-se concluir que há uma pequena variação no comportamento térmico dos ácidos graxos possivelmente afetados pela variação de duplas ligações nas cadeias graxas.

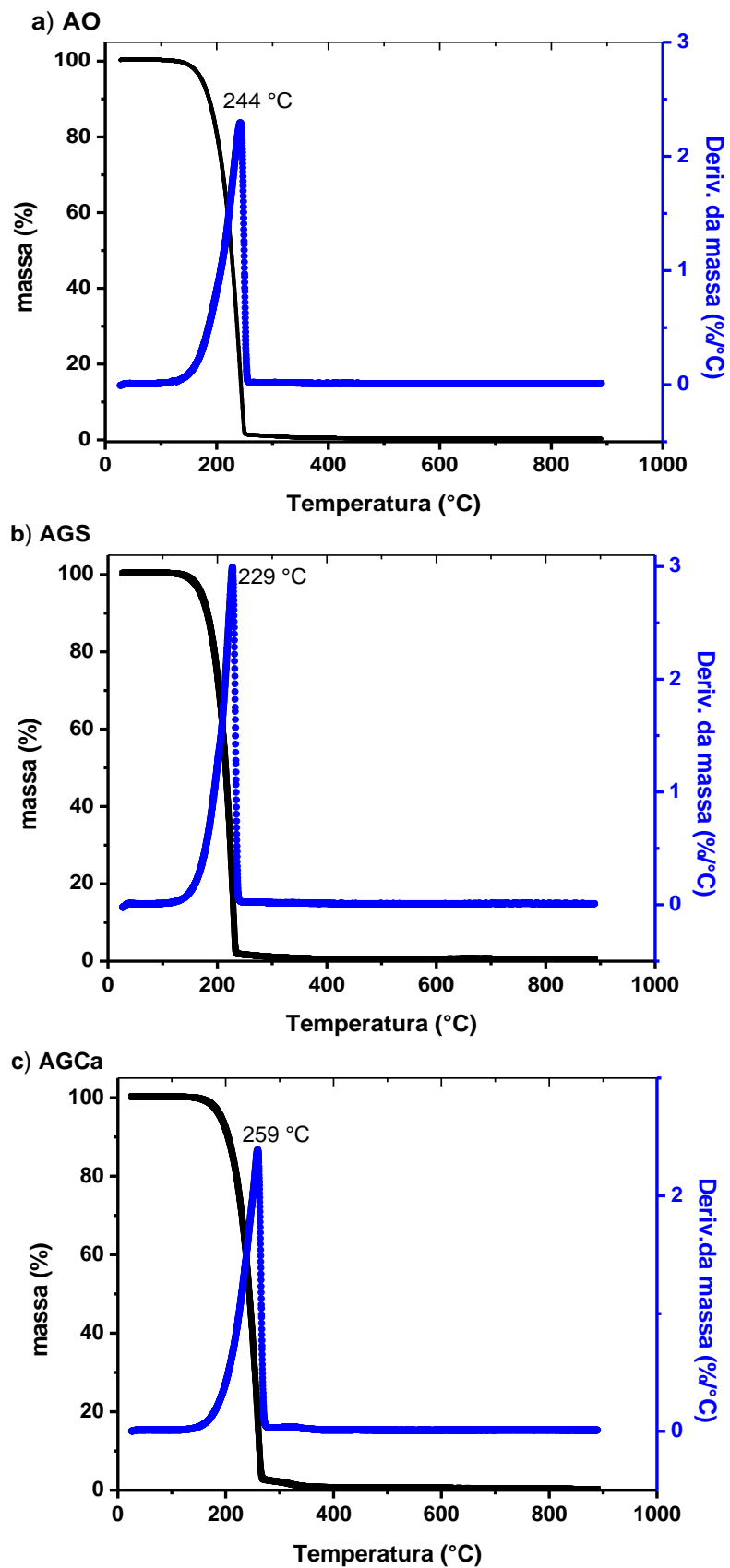


Figura 21: Curva termogravimétrica dos ácidos graxos a) AO – ácido oleico, b) AGS – ácido graxo de soja e c) AGCa - ácido graxo de canola.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EPOXIDADOS

Os ácidos graxos epoxidados foram caracterizados pelas técnicas de RMN ^1H e pela técnica de infravermelho. Os epóxidos produzidos e suas siglas correspondentes são: epóxido do ácido oleico (EAO), epóxido do ácido graxo do biodiesel de soja (EAGS) e epóxido do ácido graxo do biodiesel de canola (EAGCa).

5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear ^1H

A conversão dos ácidos graxos foi calculada através dos sinais de hidrogênio na região de duplas ligações do espectro de RMN ^1H dos ácidos graxos (figura 19 a-c) e dos ácidos graxos epoxidados (figura 22 a-c). A epoxidação do ácido oleico, ácido graxo de soja e do ácido graxo de canola foram consideradas completas, ou seja, com 100% de conversão das duplas ligações. Isso se deve ao total desaparecimento dos sinais de ressonância dos hidrogênios oleofínicos na região de $\delta = 5,3$ ppm.

A confirmação foi obtida através do aparecimento de sinais na região entre $\delta = 2,9-3,1$ ppm, característicos de hidrogênios epoxidílicos. Também, o desaparecimento do pico em aproximadamente $\delta = 2,0$ ppm, referente aos prótons vicinais às insaturações e o surgimento do pico em $\delta = 1,5$ ppm, referente a prótons vicinais aos grupos oxirânicos evidenciam a epoxidação dos referidos substratos.

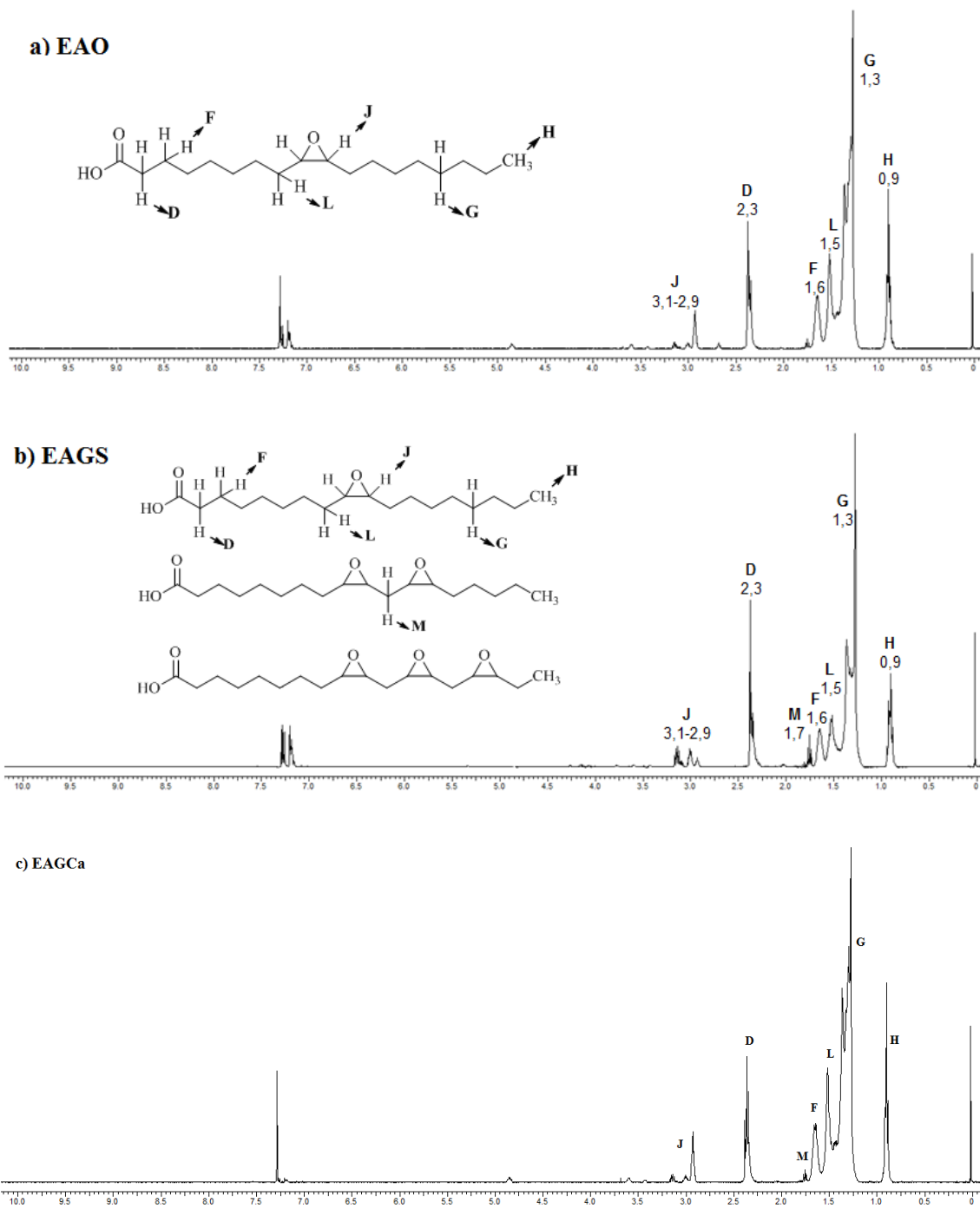


Figura 22: Espectros de RMN ^1H dos epóxidos a) EAO – epóxido do ácido oleico, b) EAGS – epóxido do ácido graxo de soja e c) EAGCa - epóxido do ácido graxo de canola.

A epoxidação dos ácidos graxos insaturados através de um perácido formado *in situ* a partir do peróxido de hidrogênio pode resultar na hidrólise parcial dos anéis epoxidílicos, levando à formação de dióis devido a traços de água em condições ácidas. Considerando tal fato, as seletividades das reações de epoxidação foram calculadas de acordo com as equações 7, 8 e 9, utilizando os sinais do espectro de RMN ¹H.

$$\text{conversão} = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{epóxido (\%)} = \frac{J}{2FN \times ND_i} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{seletividade (\%)} = \frac{\text{epóxido (\%)}}{\text{conversão (\%)}} \quad (9)$$

Onde, **FN** é o fator de normalização, calculado a partir da área dos hidrogênios metilênicos, **ND_i** é o número inicial de ligações duplas da matéria-prima, **A_i** é a área dos hidrogênios vinílicos no espectro da matéria-prima, **A_f** é a área dos hidrogênios vinílicos que sobrou no espectro dos epóxidos e **J** é correspondente à área dos sinais dos hidrogênios epoxidílicos.

A seletividade variou entre 79-81%. Isto indica a formação de dióis, caracterizados por picos muito pequenos próximos à 3,4 e 4,1 ppm. A tabela VIII apresenta a conversão e a seletividade dos epóxidos produzidos.

Tabela VIII: Conversão e seletividade dos epóxidos de ácidos graxos produzidos.

Produto	Conversão (%)	Seletividade (%)
EAO	100	80
EAGS	100	81
EAGCa	100	79

5.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

Observa-se nos espectros da figura 23 que após a reação de epoxidação as bandas características de insaturação (3.000 cm^{-1} , deformação axial de C-H, e 1.649 cm^{-1} , deformação axial de C=C) não foram apresentadas no espectro do epóxido, o que confirma o consumo da insaturação da molécula e a eficiência da reação. O anel oxirano, presente na molécula epoxidada, pode ser evidenciado pela banda em 823 cm^{-1} , associada à absorção em 820 cm^{-1} já existente no espectro do óleo. Esta banda corresponde às vibrações de deformações axial assimétrica do anel oxirano onde a ligação C-C contrai enquanto ambas as ligações C-O estiram.¹⁰⁹ O aparecimento de uma banda pequena e larga próxima a 3500 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento OH, indicando a ocorrência parcial da abertura do anel epóxido, que pode ser confirmada por picos muito pequenos próximos a 3,4 – 4,1 ppm nos espectros de RMN ^1H .

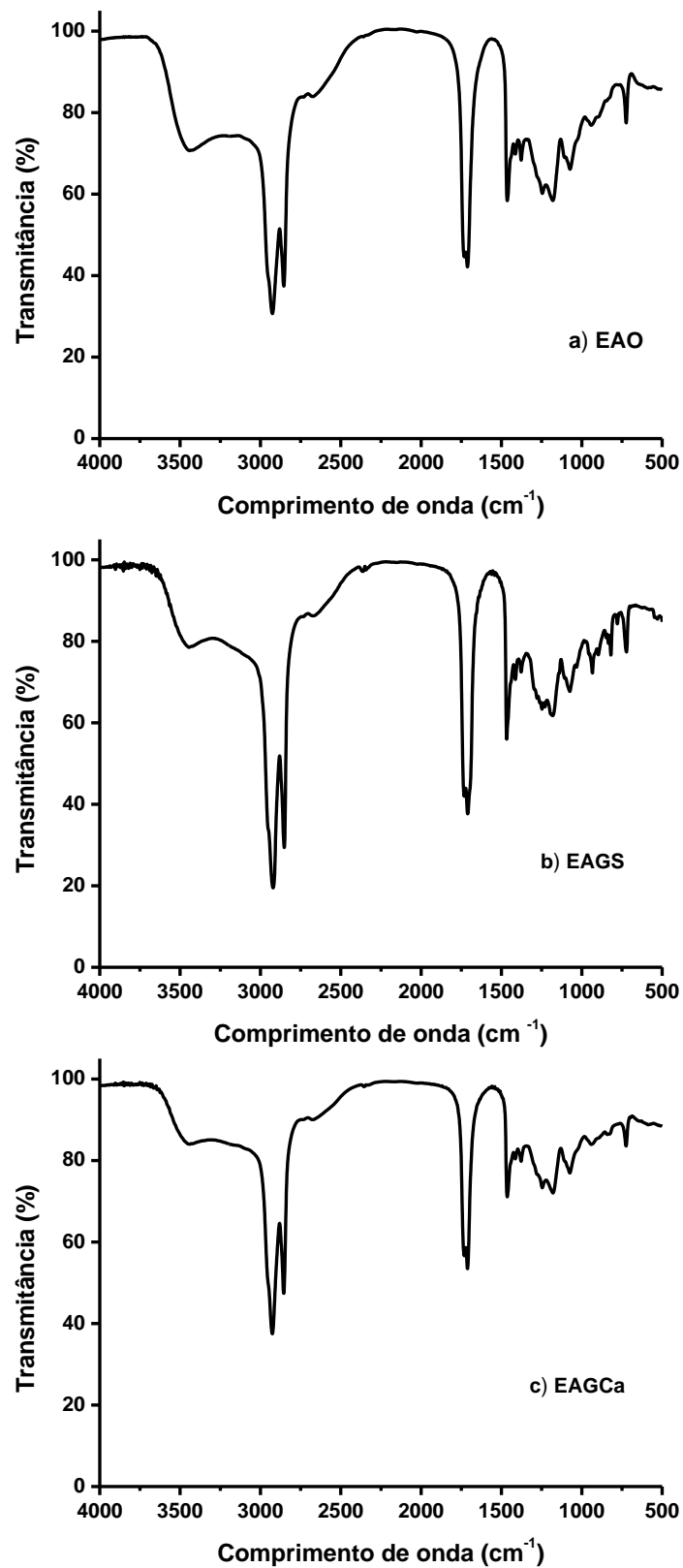


Figura 23: Espectroscopia de infravermelho dos epóxidos a) EAO – epóxido do ácido oleico, b) EAGS – epóxido do ácido graxo de soja e c) EAGCa - epóxido do ácido graxo de canola.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE ÁCIDOS GRAXOS

Os polímeros sintetizados serão citados com as seguintes siglas: Polímero ácido oleico (PAO), polímero ácido graxo do biodiesel de soja (PAGS), polímero ácido graxo do biodiesel de canola (PAGCa).

5.4.1 Ressonância Magnética Nuclear ^1H

Na figura 24, estão representados os espectros de RMN ^1H para os polímeros obtidos a partir dos epóxidos de ácido graxo EAO, EAGS e EAGCa, respectivamente. Em todas as figuras é evidenciado o desaparecimento dos picos entre $\delta = 2,9 - 3,1$ ppm, indicando que ocorreu a abertura do anel epoxidílico presente na cadeia dos epóxidos. O desaparecimento dos sinais em $\delta = 1,5$ e $1,7$ ppm, presente no espectro dos epóxidos (Figura 22) estão relacionados com os prótons de grupos $-\text{CH}_2$ ligados aos anéis oxirânicos. O sinal em $\delta = 0,88$ ppm é característico dos hidrogênios da metila terminal do ácido graxo. A presença do pico em aproximadamente $\delta = 4,98$ para todos os polímeros obtidos é referente aos grupos $-\text{CH}$ ligados ao anidrido. Isso indica a incorporação do anidrido à cadeia dos epóxidos, originando uma ligação éster interna evidenciando a clivagem do anel epóxido e a adição do anidrido a cadeia do polímero.

Além disso, também foi observado em todos os espectros o aparecimento de sinais de ressonância em aproximadamente $\delta = 2,85$ ppm, $\delta = 2,60$ ppm, $\delta = 2,06$ ppm e $\delta = 1,80$ ppm, os quais podem ser relacionados aos grupos $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$ do ciclo hexano do anidrido, respectivamente.

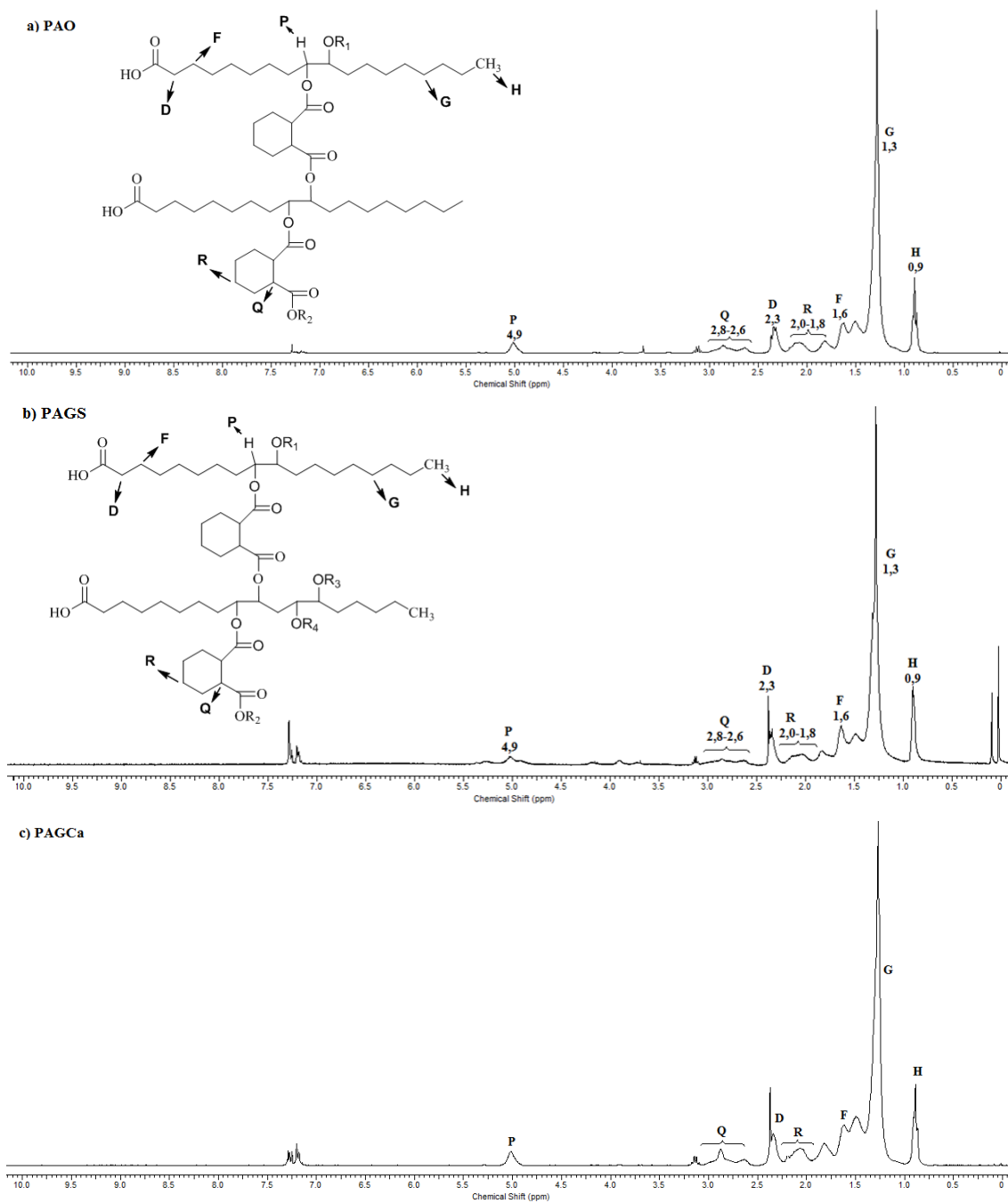


Figura 24: Espectro de RMN ^1H dos polímeros: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGS – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.

5.4.2 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho dos polímeros sintetizados apresentam similaridades. A figura 25 apresenta bandas intensas na região entre 1700-1719 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila. Já a banda próxima à região de 1739 cm^{-1} é característica da carbonila do anidrido. O estiramento C–O–C de éster é caracterizado pelo aparecimento de bandas em aproximadamente 1215-1250 cm^{-1} e 1160-1180 cm^{-1} . A presença de dois picos intensos na região entre 2848 e 2945 cm^{-1} são característicos das longas cadeias do grupo CH_2 .

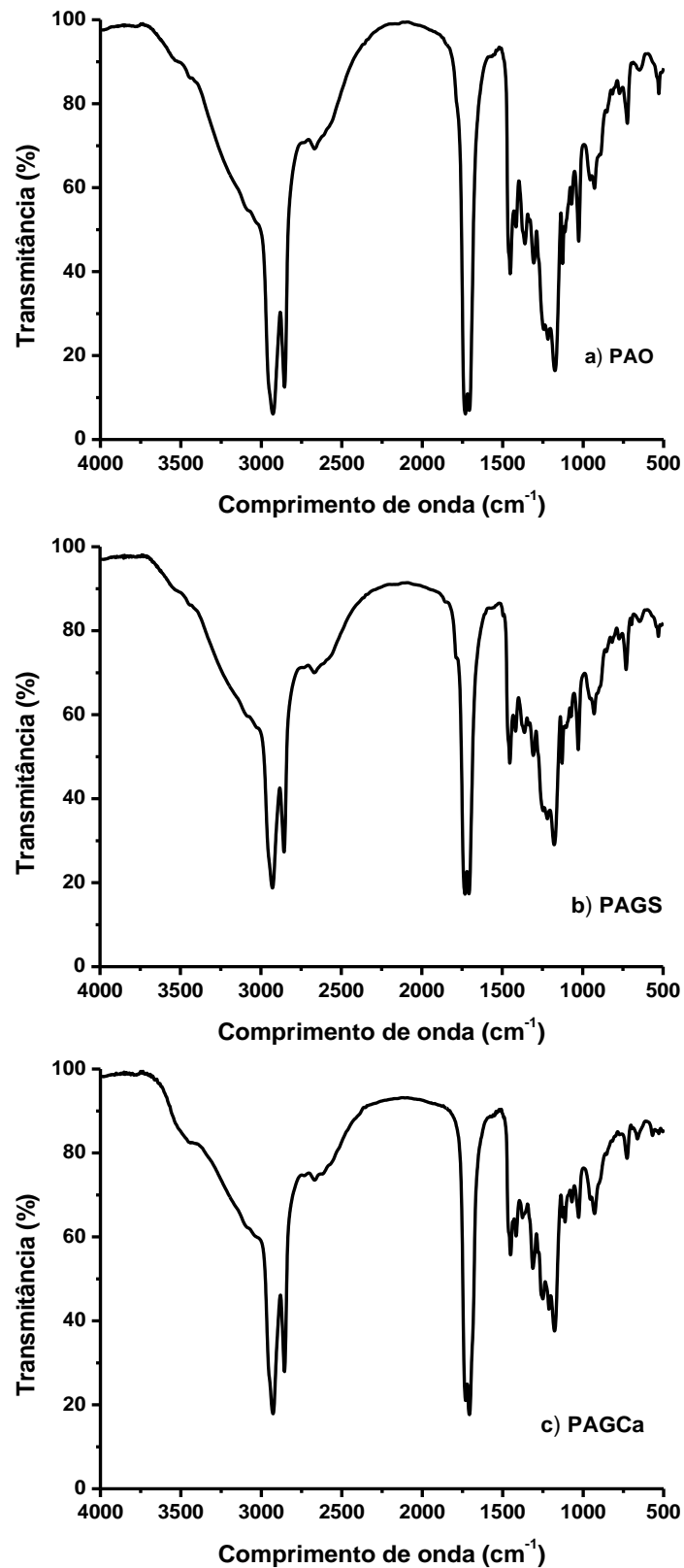


Figura 25: Espectroscopia de infravermelho dos polímeros: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGES – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.

5.4.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada através da análise termogravimétrica. As formas das curvas apresentam semelhança, onde é possível observar um processo de degradação em duas etapas. Essa degradação é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais.

As curvas termogravimétricas dos polímeros (figura 26) apresentaram dois picos de degradação, o primeiro foi observado entre 273–289 °C, correspondendo a perdas de massa inicial entre 32–37 %. Enquanto que o segundo pico de degradação foi observado entre 398–404 °C, correspondendo a perdas de 63–67 %, isso resultou a perda de 100 % da massa inicial para todos os polímeros (PAO, PAGS e PAGCa). Esses valores podem ser observados na tabela VIII.

Autores sugerem que a primeira decomposição está associada à eliminação do carbono- α à carbonila, a qual se refere à quebra da ligação C–C do grupo carboxílico terminal. A segunda degradação está associada à quebra das ligações formadas na reticulação dos grupos epóxi e anidrido resultando em ligações éster e éter.^{110; 111; 112}

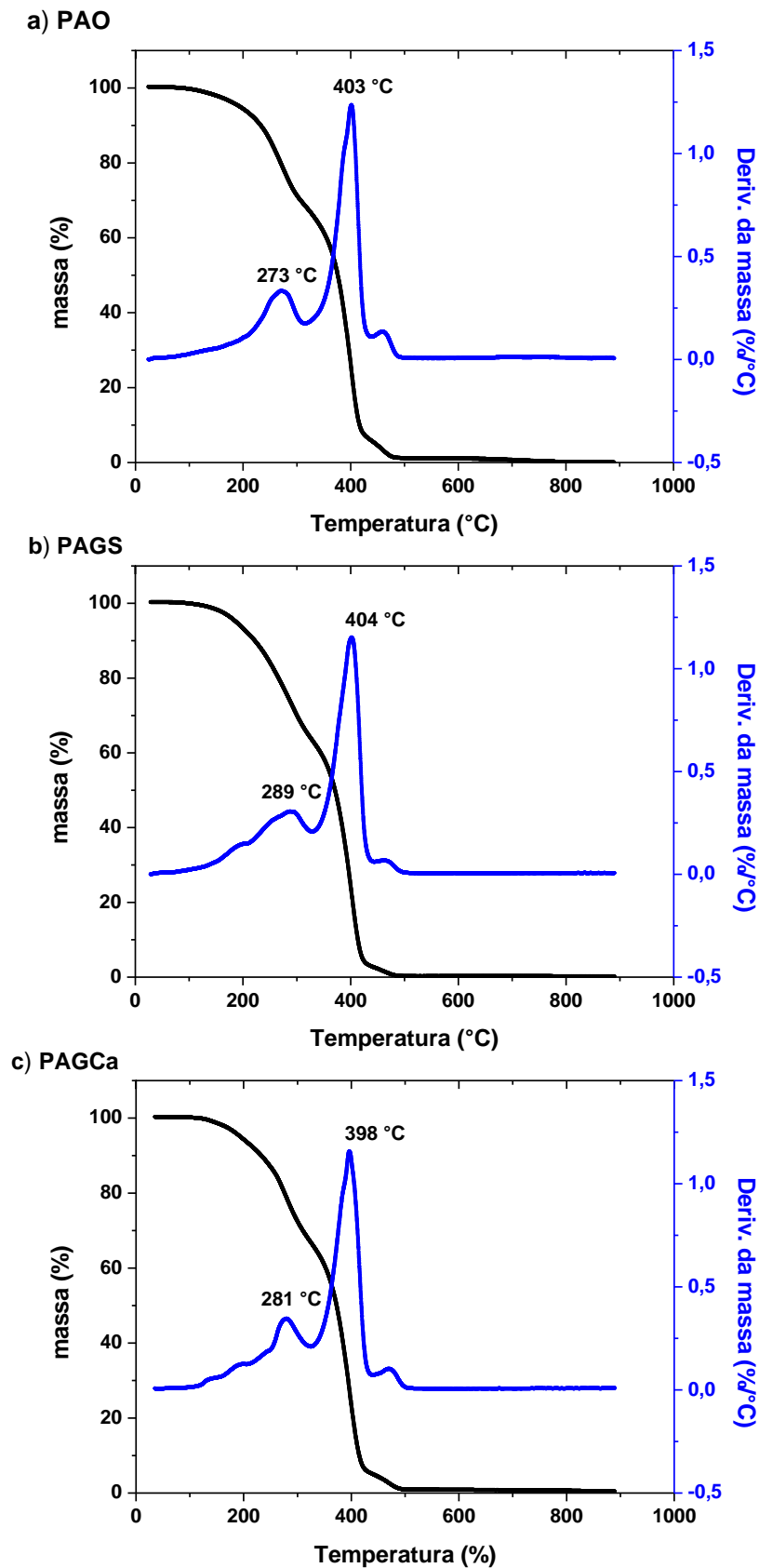


Figura 26: Curva Termogravimétrica dos polímeros sintetizados: a) PAO - polímero de ácido oleico, b) PAGES – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa – polímero do ácido graxo de canola.

Como podem ser observados na tabela IX, os materiais apresentam temperaturas de degradação muito próximas, tanto no primeiro como no segundo processo.

Tabela IX: Temperatura de degradação dos polímeros de ácidos graxos.

Amostra	Temperatura máxima de degradação do primeiro processo (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura máxima de degradação do segundo processo (°C)	Perda de massa (%)
PAO	273	32,4	403	67,6
PAGS	289	36,4	404	63,6
PAGCa	281	33,7	398	66,3

5.4.4 Cromatografia de permeação em gel

A massa molecular média (M_w) dos polímeros sintetizados foi obtida através da cromatografia por exclusão de tamanho. A tabela X apresenta as massas desses polímeros assim como o grau de polimerização e a polidispersividade.

Tabela X: Massa molecular, grau de polimerização e índice de polidispersão dos polímeros sintetizados.

Amostra	M_w (Daltons)	Polidispersão	Grau de polimerização
PAO	9.173	1.532	21,0
PAGS	6.983	1.519	13,7
PAGCa	14.866	2.104	31,0

Uma maneira de conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição das massas molares é através da polidispersividade, definida pela relação M_w/M_n . Quando a diferença entre M_w (massa molecular ponderal) e M_n (massa molecular numérica) é pequena, a dispersão da massa molar é dita estreita e, quando não, é considerada larga. Cada taxa de dispersão é característica de uma classe de polímero. Polímeros de condensação apresentam uma polidispersão estreita enquanto polímeros ramificados apresentam uma polidispersão muito mais larga.¹¹³ Com base nessas informações, os

polímeros PAO, PAGES e PAGCa se enquadram na classe de polímeros de condensação que apresentam uma relação M_w/M_n entre 1-3.

O grau de polimerização é uma caracterização dos polímeros, pois quanto maior o grau de polimerização, maior será o emaranhamento e o número de forças intermoleculares das cadeias e com isso menor a mobilidade do material. Portanto, o PAGCa é o mais rígido dos três produtos sintetizados. O grau de polimerização foi obtido através da equação 10.

$$n = \frac{M_w}{m} \quad (10)$$

Onde:

n é o grau de polimerização,

M_w é a massa molecular

m é massa molecular do monômero (constituído por uma molécula de ácido oleico ou linoléico e uma de anidrido cis-1-2-ciclohexanodicarboxílico). Os monômeros podem ser observados na figura 27.

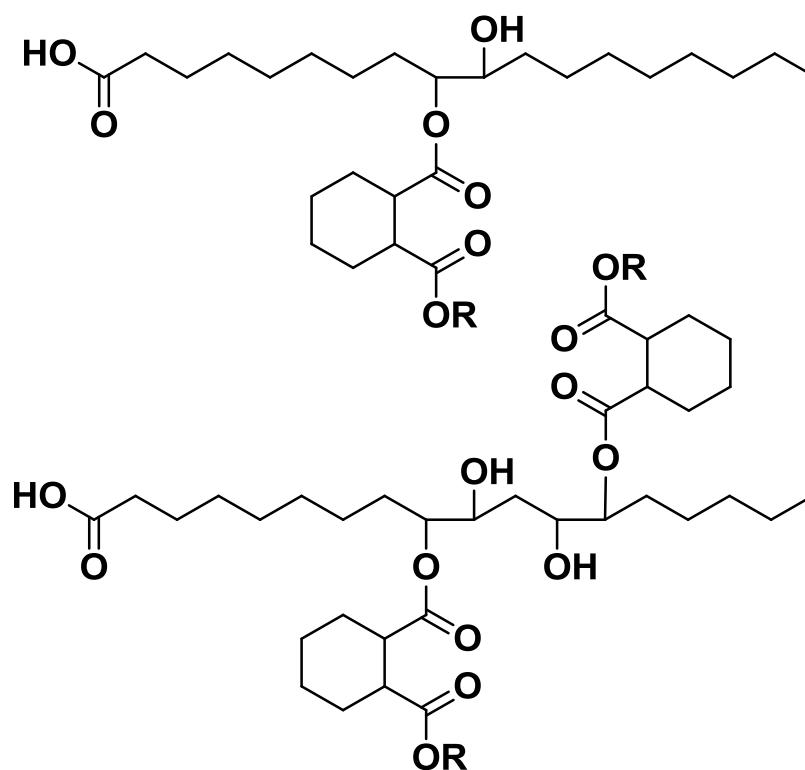


Figura 27: Representação de dois monômeros dos polímeros de ácidos graxos.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas foram citadas como: nanopartícula de ferro (Fe_3O_4) e nanopartícula de cobalto (CoFe_2O_4) e as nanopartículas recobertas com polímeros foram citadas com as seguintes siglas: com Fe_3O_4 – polímero do ácido oleico (PAO-Fe), polímero do ácido graxo do biodiesel de soja (PAGS-Fe) e polímero do ácido graxo do biodiesel de canola (PAGCa-Fe) e com CoFe_2O_4 - polímero do ácido oleico (PAO-Co), polímero do ácido graxo do biodiesel de soja (PAGS-Co) e polímero do ácido graxo do biodiesel de canola (PAGCa-Co).

As nanopartículas puras e recobertas com os polímeros foram caracterizadas pelo teste de suspensão e pelas análises de espectroscopia de infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRx) e Magnometria (VSM).

5.5.1 Teste de suspensão

O recobrimento das nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 com os polímeros podem ser visualizados através do teste de suspensão (Figuras 28 e 29). As nanopartículas puras são facilmente suspensas em água, formando um fluido magnético. Porém, quando essas nanopartículas estão recobertas com polímeros essa miscibilidade não ocorre.

As nanopartículas recobertas foram dispersas em tolueno com auxílio do banho de ultrassom e posteriormente adicionada água destilada. As nanopartículas recobertas permaneceram na fase orgânica (fase superior) enquanto que a nanopartículas puras (branco) permaneceram na fase aquosa (fase inferior). Isso ocorre por que as nanopartículas diminuem a sua polaridade quando recobertas com polímeros, tendo assim uma maior afinidade pelo solvente orgânico. Tal fato é um indicio de que as nanopartículas foram recobertas com os polímeros.

A figura 28 mostra o resultado do teste de suspensão das nanopartículas de ferro recobertas com os polímeros de ácido oleico (PAOFe), polímeros de ácido graxo de soja (POSFe) e polímeros de ácido graxo de canola (POCaFe). Enquanto que na figura 29, as mesmas siglas foram usadas para as nanopartículas de cobalto, substituindo somente a terminação Fe (Fe_3O_4) por Co (CoFe_2O_4).

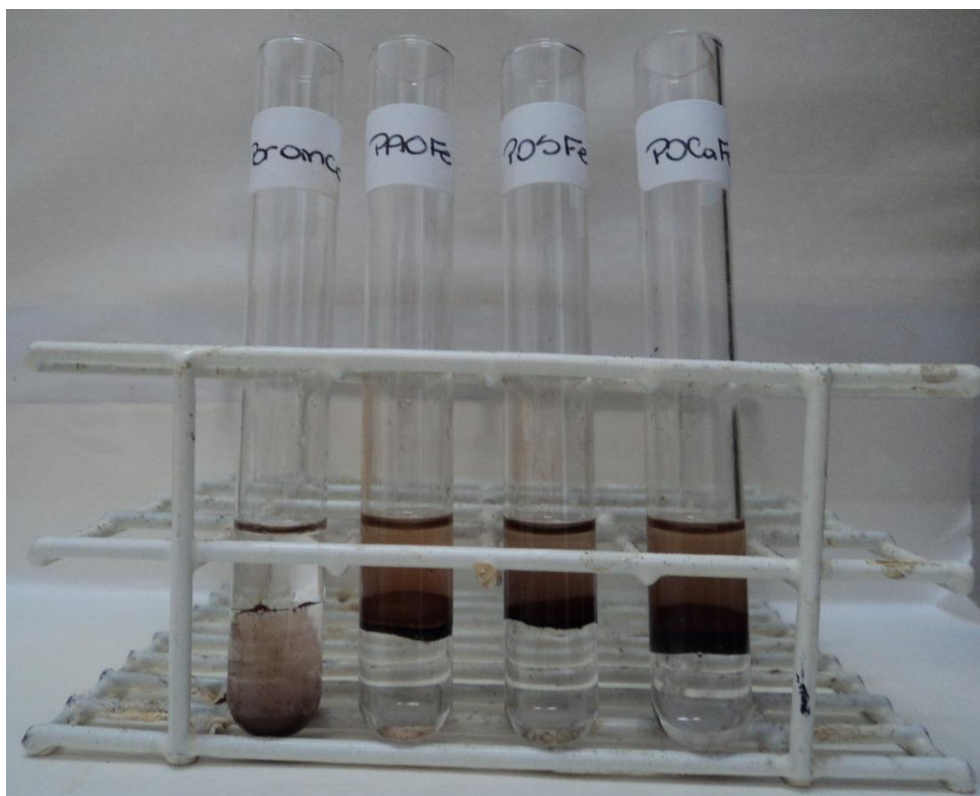


Figura 28: Teste de suspensão das nanopartículas de ferro recobertas com polímeros.

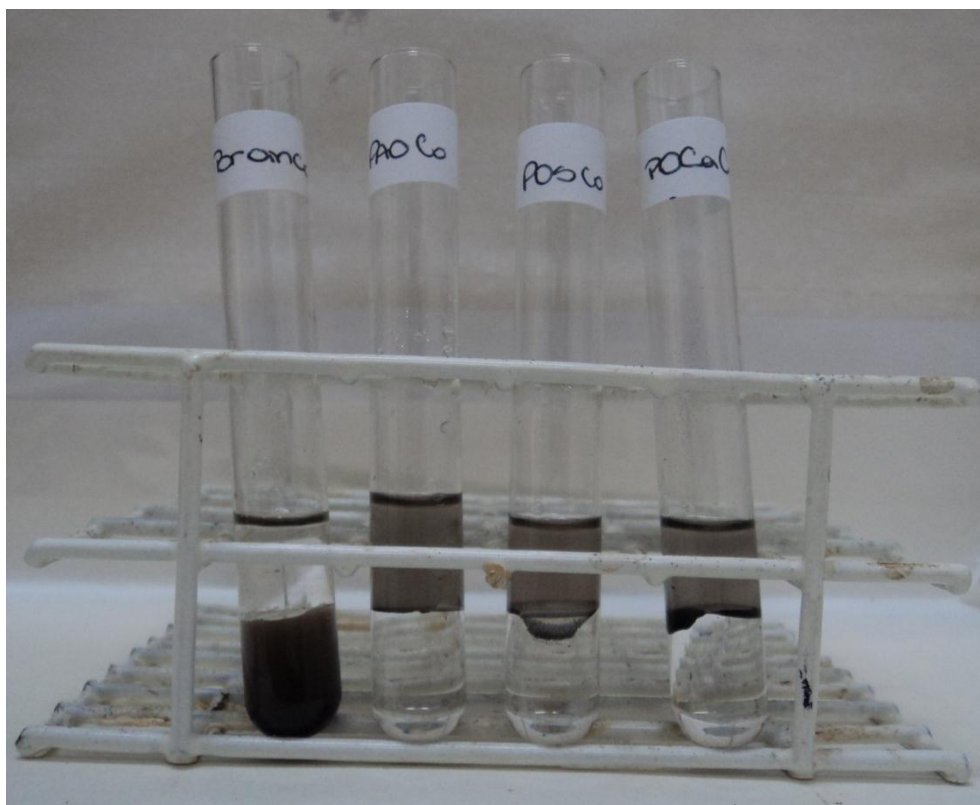


Figura 29: Teste de suspensão das nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros.

5.5.2 Espectroscopia de Infravermelho

Segundo a literatura, os espectros das nanopartículas de ferritas apresentam bandas fortes entre $550\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ e $406\text{-}455\text{ cm}^{-1}$ atribuída às vibrações do metal - oxigênio (M -O) em unidades octaédrico e tetraédrico, característico de estrutura tipo espinélio.^{114; 115}

Os espectros de infravermelho para nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , são mostrados na figura 30. Típico desses espectros são as bandas fortes e largas entre 3100 e 3600 cm^{-1} características de estiramentos de OH decorrente de grupos hidroxila ligados ao metal. Outra banda de absorção correspondente a OH da molécula de água é em torno de 1620 cm^{-1} . As bandas observadas em torno de $500 - 650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às ligações Fe-O. Devido às limitações do equipamento o sinal correspondente à ligação Co-O em torno de 400 cm^{-1} não pode ser visualizado.

A tabela XI apresenta as principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho das nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

Tabela XI: Principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho das nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 .

Atribuição	Fe_3O_4 (cm^{-1})	CoFe_2O_4 (cm^{-1})
OH	3416	3381
OH	1624	1610
Fe-O	647	-
Fe-O	570	591

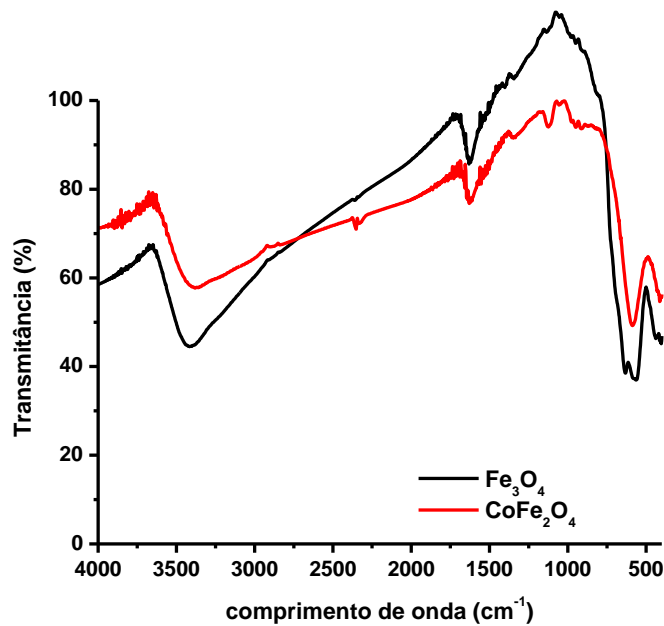


Figura 30: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de Fe₃O₄ e CoFe₂O₄.

A figura 31 apresenta os espectros de infravermelho das nanopartículas de ferro recobertas com polímeros derivado do: ácido oleico (a), ácido graxo de soja (b) e ácido graxo de canola (c). Todos os espectros apresentam os sinais típicos de nanopartículas recobertas com polímeros derivados de ácidos graxos.

Os estiramentos simétrico e assimétrico característicos das longas cadeias do grupo CH₂ do polímero foram identificados na região entre 2932 - 2916 cm⁻¹ e 2855 - 2849 cm⁻¹, respectivamente. O pico referente à ligação C=O do anidrido está sobreposto ao pico referente à carboxila e encontra-se entre 1735 e 1742 cm⁻¹. O estiramento referente à ligação C=O da carboxila encontra-se em torno de 1723 e 1714 cm⁻¹ e entre 1177 e 1162 cm⁻¹ o estiramento C-O. A banda intensa na região entre 570 e 565 cm⁻¹ é característico da ligação Fe-O. Todos esses picos evidenciam o recobrimento das nanopartículas de ferro com os polímeros derivados dos ácidos graxos.

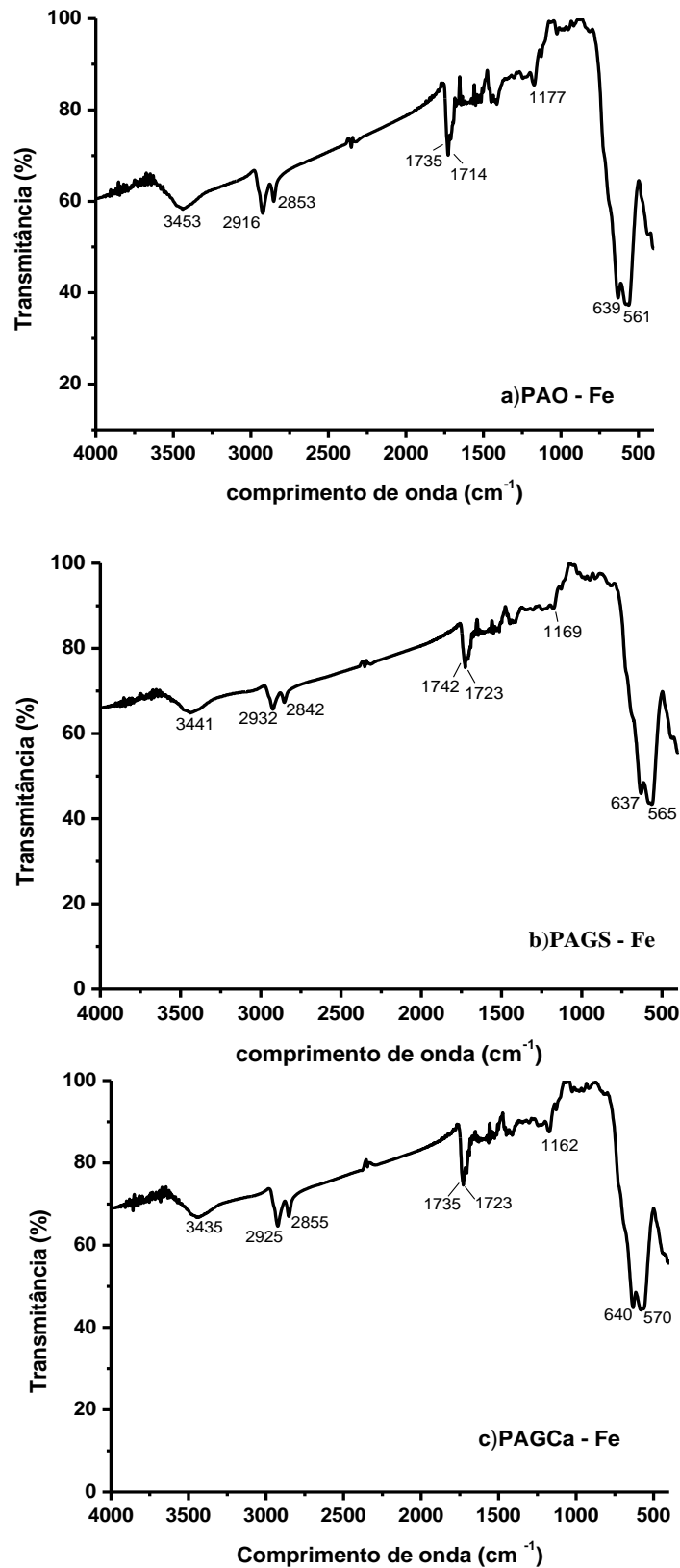


Figura 31: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de ferro recobertas com os polímeros: a) PAO-Fe: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe: polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe: polímero do ácido graxo de canola.

Para visualizar essa interação entre os polímeros e as nanopartículas de ferro, a figura 32 apresenta um comparativo entre os espectros de infravermelho do polímero do ácido oleico, da nanopartícula de ferro revestida com este polímero e da nanopartícula pura.

Podemos observar que o espectro da nanopartícula de ferro recoberto com polímero do ácido oleico apresenta picos característicos dos espectros de PAO e Fe_3O_4 , dentre eles a banda de absorção 2916 e 2853 cm^{-1} correspondente às cadeias alquílicas, a banda em 1714 cm^{-1} referente ao grupo carboxílico de cadeia longa do polímero e em 561 cm^{-1} atribuído à ligação Fe-O .

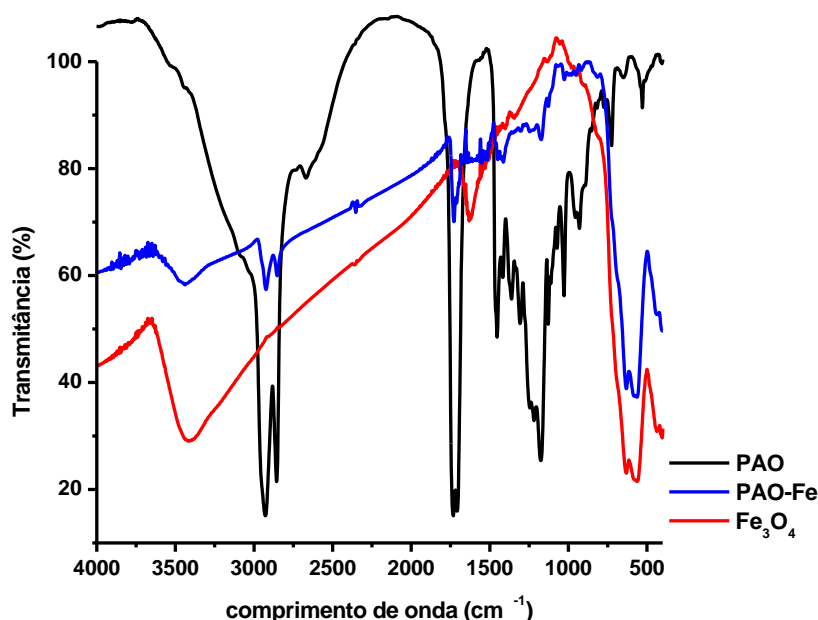


Figura 32: Espectroscopia de infravermelho comparativo do PAO: polímero de ácido oleico, PAO-Fe: nanopartícula de ferro recoberta com polímero de ácido oleico e Fe_3O_4 : nanopartícula de ferro.

Há trabalhos na literatura nos quais relatam que a espectroscopia de infravermelho foi usada no estudo de ácidos carboxílicos de cadeia longa adsorvidos na superfície de óxidos metálicos.^{116; 117} A diferença (Δ), em número de onda, entre os modos assimétricos ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$) e simétricos ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$) pode ser usada para determinar o tipo de interação entre a cabeça oxigenada do polímero e o íon metálico. Para valores de Δ variando de 150 a 200 cm^{-1} tem-se a estrutura de adsorção bidentada, para Δ variando de 130 a 160 cm^{-1} a estrutura é monodentada e para Δ variando de 80 a 120 cm^{-1} a

estrutura quelato bidentado é considerada (figura 33). A figura 34 apresenta uma ilustração de estrutura de adsorção bidentada do polímero do ácido oleico com o Fe^{3+} .

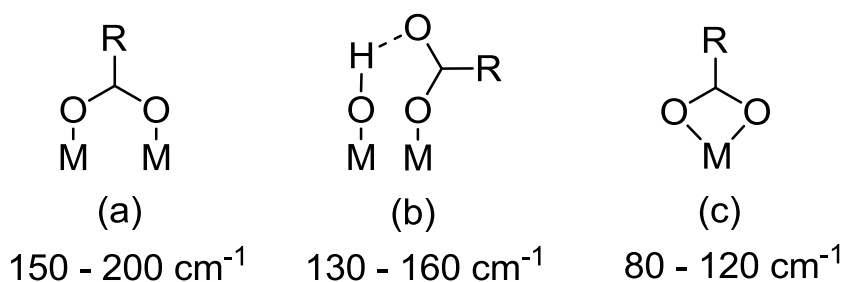


Figura 33: Representação dos três tipos de coordenação da carboxila às nanopartículas – a) bidentada, b) monodentada e c) quelato bidentado.

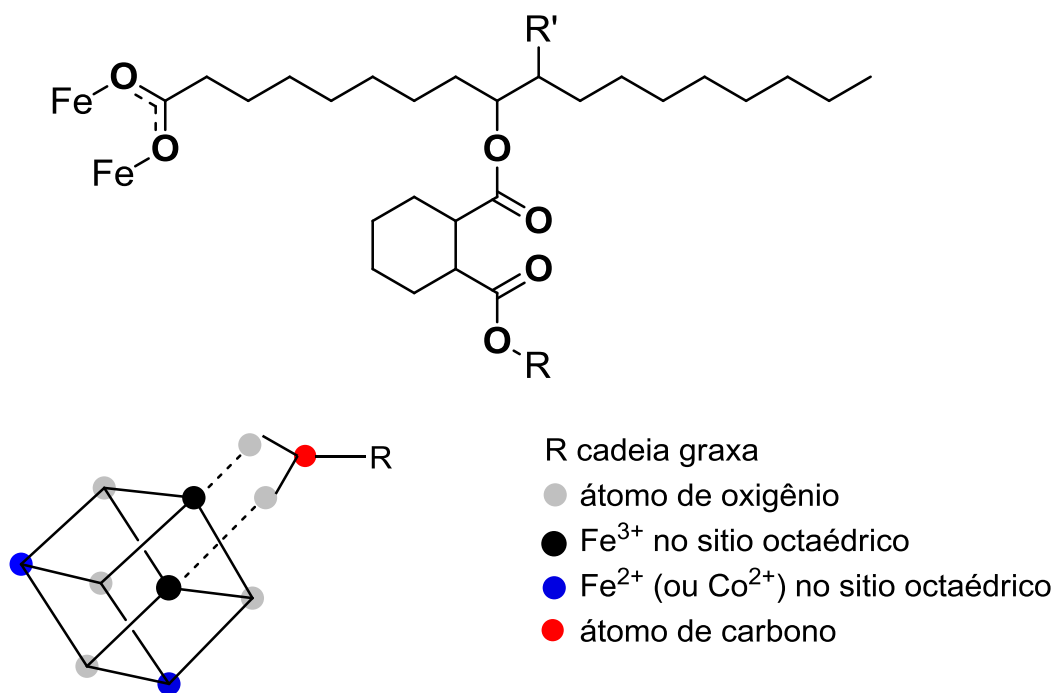


Figura 34: Interação entre o grupo $-\text{COO}$ do polímero do ácido oleico e o átomo de ferro e ilustração da carboxila ligada ao Fe^{3+} em um sítio octaédrico, formando uma estrutura bidentada.

Os números de onda associados com os modos vibracionais assimétricos e simétricos ($-\text{COO}$) nas ferritas recobertas com polímeros foram usados para distinguir o tipo de interação entre a carboxila e o átomo de ferro. O resultado foi adquirido através dos valores correspondentes de Δ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$). Para os PAO-Fe, PAGS-Fe e PAGCa-Fe os valores obtidos foram, respectivamente, Δ ($1541-1428 = 113 \text{ cm}^{-1}$), ($1544-1430 = 114 \text{ cm}^{-1}$) e ($1553-1436 = 117 \text{ cm}^{-1}$). Para os três produtos, os valores de Δ foram atribuídos à estrutura de quelatos bidentados, dados coerentes com a literatura.

De mesmo modo que as nanopartículas de ferro, as nanopartículas de cobalto recobertas por polímeros foram analisadas pela espectroscopia de infravermelho.

Na figura 35 encontra-se o espectro das nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros derivado do: ácido oleico (a), ácido graxo de soja (b) e ácido graxo de canola (c).

Os estiramentos simétrico e assimétrico característicos das longas cadeias do grupo CH_2 do polímero foram identificados na região entre $2945 - 2919 \text{ cm}^{-1}$ e $2865 - 2836 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O pico referente à ligação $\text{C}=\text{O}$ do anidrido está sobreposto ao pico referente à carboxila e encontra-se entre 1745 e 1729 cm^{-1} , enquanto o estiramento referente à ligação $\text{C}=\text{O}$ da carboxila encontra-se em torno de 1719 e 1716 cm^{-1} . A banda intensa na região entre 594 e 591 cm^{-1} é característico da ligação $\text{Fe}-\text{O}$. Como mencionado anteriormente para a figura 30, devido a limitações do equipamento não foi observado por completo a banda referente à ligação $\text{Co}-\text{O}$. Esses picos evidenciam o recobrimento das nanopartículas de cobalto com os polímeros derivados dos ácidos graxos.

Na figura 36, foi feito um comparativo entre os espectros de infravermelho do polímero do ácido oleico, da nanopartícula de ferro revestida com este polímero e da nanopartícula pura para visualizar a interação entre os polímeros e as nanopartículas de cobalto.

Podemos observar que o espectro da nanopartícula de cobalto recoberto com polímero do ácido oleico apresenta picos característicos dos espectros de PAO e CoFe_2O_4 , dentre eles a banda de absorção 2919 e 2849 cm^{-1} correspondente às cadeias alquílicas, a banda em 1719 cm^{-1} referente ao grupo carboxílico de cadeia longa do polímero e em 589 cm^{-1} atribuído à ligação $\text{Fe}-\text{O}$.

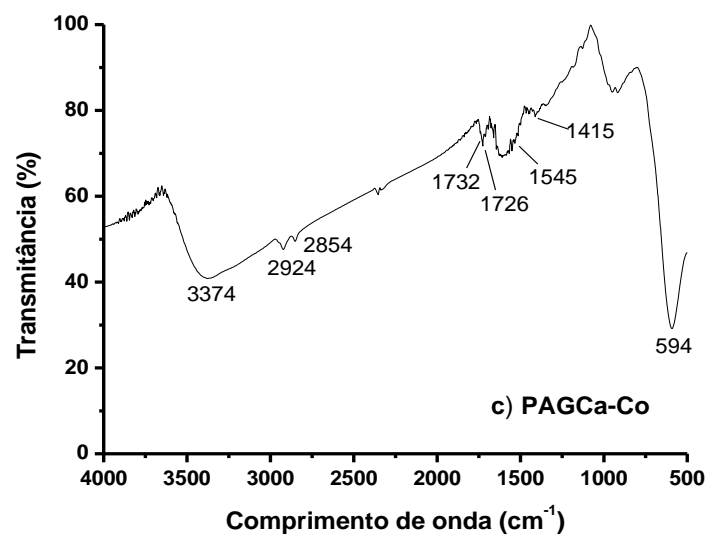
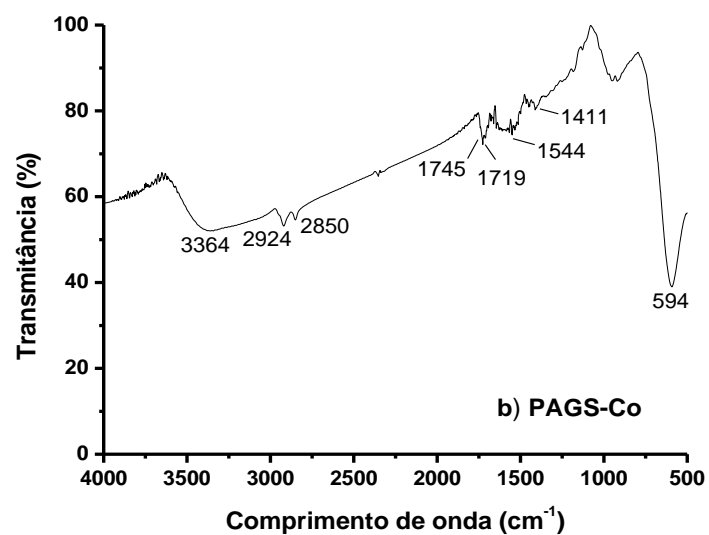
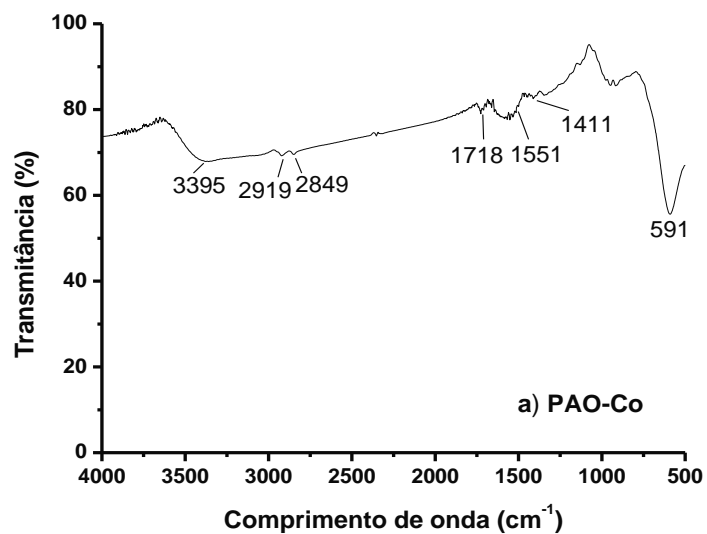


Figura 35: Espectroscopia de infravermelho das nanopartículas de cobalto recobertas com os polímeros: a) PAO-Co: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co: polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co: polímero do ácido graxo de canola.

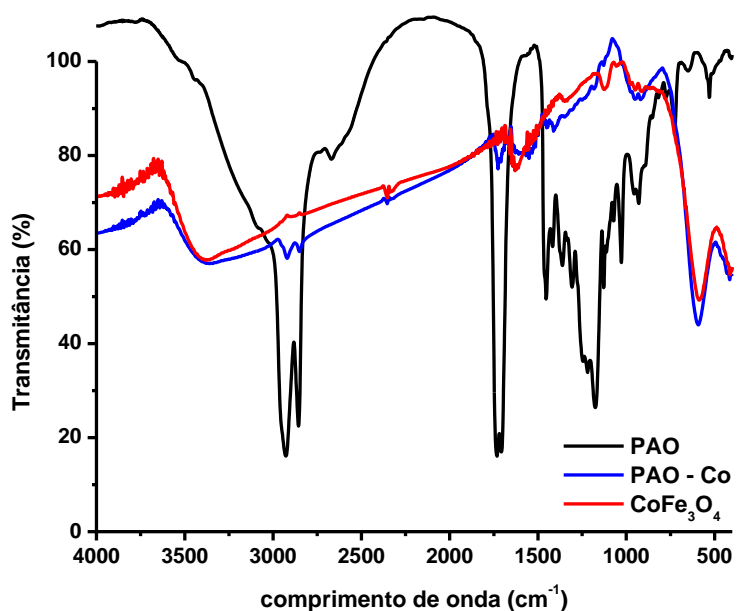


Figura 36: Espectroscopia de infravermelho comparativo do PAO: polímero de ácido oleico, PAO-Co: nanopartícula de cobalto recoberta com polímero de ácido oleico e CoFe₂O₄: nanopartícula de cobalto.

Também foi avaliado o tipo de interação para as ferritas de cobalto recobertas com os polímeros derivados dos ácidos graxos a partir dos números de onda dos modos vibracionais assimétricos e simétricos (–COO). Como já descrito, o resultado foi adquirido através dos valores correspondentes de diferença (Δ) = ($v_{as}(COO) - v_s(COO)$). Para os PAO-Co, PAGES-Co e PAGCa-Co os valores obtidos foram, respectivamente, Δ (1551-1411 = 140 cm⁻¹), (1544-1411 = 133 cm⁻¹) e (1545-1415 = 130 cm⁻¹). Para esses produtos, os valores de Δ foram atribuídos às estruturas monodentadas.

5.5.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das nanopartículas puras e recobertas foi avaliada através da análise termogravimétrica. A figura 37 corresponde à curva termogravimétrica das nanopartículas de Fe_3O_4 . É possível observar um único processo de degradação que é atribuído a perda de água.

As curvas termogravimétricas dessas nanopartículas de ferro recobertas com polímeros (figura 38) apresentaram três picos de degradação, o primeiro foi observado entre 283–317 °C, correspondendo a perdas de massa inicial em torno de 7 %. Enquanto que o segundo pico de degradação foi observado entre 391–417 °C, correspondendo a perdas de 11 %. Como foi discutido no item 5.4.3 (ver pág.57), a primeira decomposição está associada à eliminação do carbono- α à carbonila e a segunda degradação está associada à quebra das ligações formadas na reticulação dos grupos epóxi e anidrido resultando em ligações éster e éter.

Por fim, o terceiro processo de degradação ocorreu em torno de 703-729 °C, o que resultou a perda de 8 % da massa inicial para os produtos (PAO-Fe, PAGS-Fe e PAGCa-Fe). Essa terceira degradação evidencia que ocorreu a interação entre o ferro e os polímeros. Autores também visualizaram essa degradação em nanopartículas de ferro recobertas com ácido oleico.^{17; 86; 117}

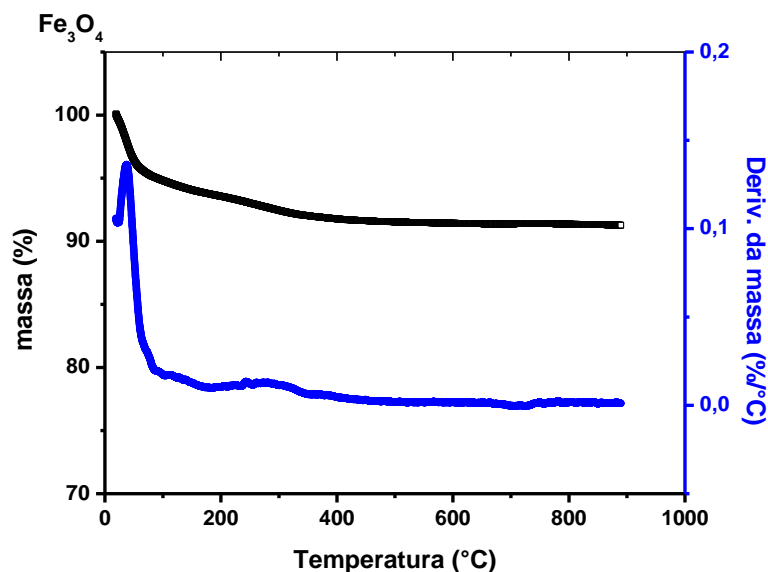


Figura 37: Curva termogravimétrica das nanopartículas de ferro.

A tabela XII apresenta as temperaturas de degradação das nanopartículas de ferro recobertas com os polímeros. Os produtos apresentaram temperaturas de degradação muito próximas em todos os processos.

Tabela XII: Temperatura de degradação dos polímeros recobertos com Fe_3O_4 .

Amostra	Temperatura		Temperatura		Temperatura	
	de máxima de degradação do primeiro processo (°C)	Perda de de massa (%)	de máxima de degradação do segundo processo (°C)	Perda de de massa (%)	de máxima de degradação do terceiro processo (°C)	Perda de de massa (%)
PAO-Fe	286	7,0	382	7,7	694	6,3
PAGS-Fe	317	6,5	417	7,6	712	6,8
PAGCa-Fe	283	6,1	391	11,0	729	7,9

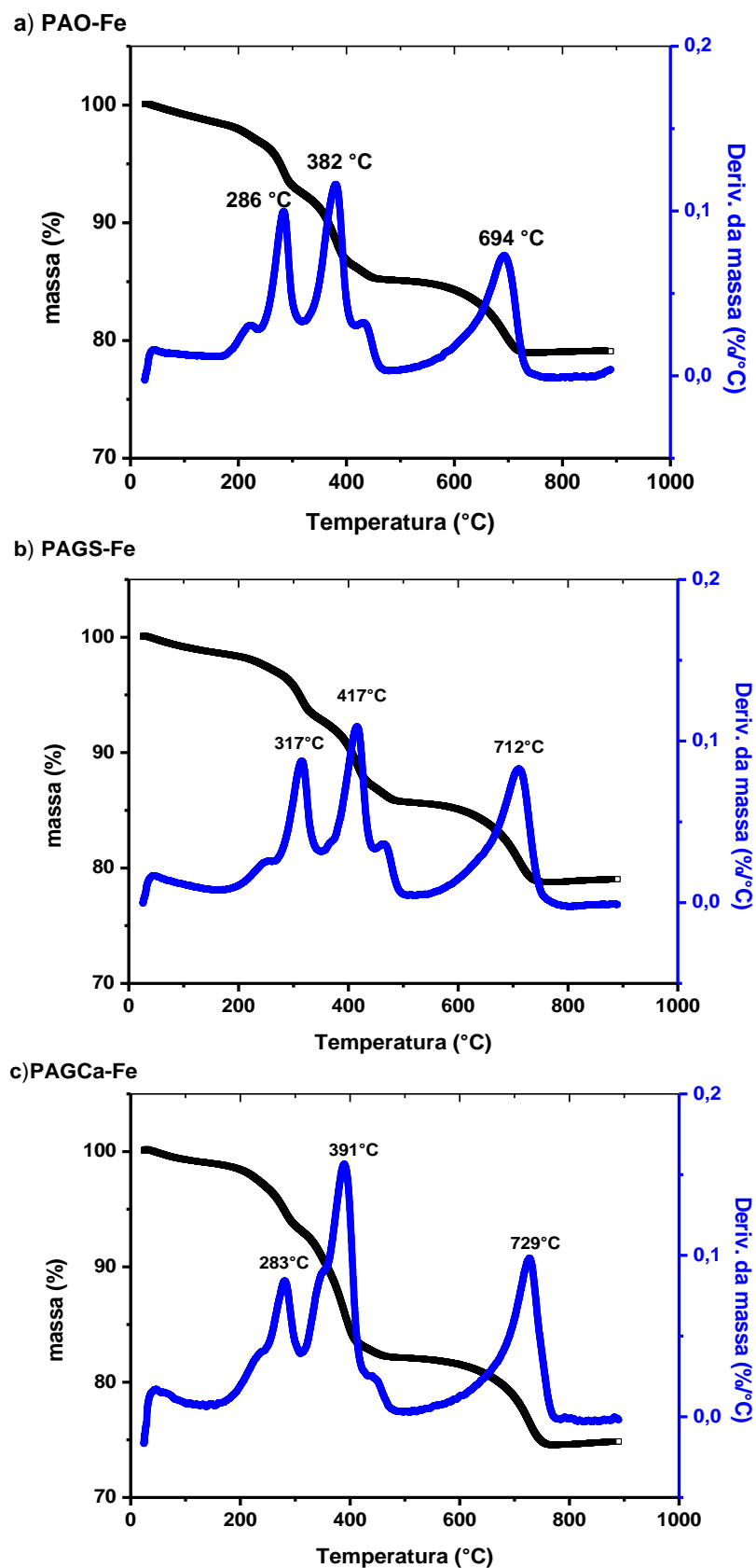


Figura 38: Curva de TGA das nanopartículas de ferro recobertas com polímeros sintetizados: a) PAO-Fe - polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe – polímero do ácido graxo de canola.

A degradação das nanopartículas puras não pode ser observada devido a limitações do equipamento. Este atinge temperatura máxima de 1000 °C enquanto as nanopartículas degradam em temperatura de 1595 °C para Fe₃O₄ e 1492 °C para CoFe₂O₄. Assim, a única perda de massa de Fe₃O₄ foi de 5% referente à água adsorvida na amostra.

A tabela XIII mostra a perda de massa referente aos polímeros adsorvidos as nanopartículas. Estes resultados indicaram que o percentual de perda de massa corresponde aproximadamente 20-25% de polímero e 75-80% de nanopartícula de ferro, ou seja, massa polimérica adsorvida na nanopartícula de ferro foi no máximo 25%.

Tabela XIII: Perda de massa das amostras de nanopartículas com polímeros.

Amostra	Perda de massa (%)
PAO-Fe	21,0
PAGS-Fe	20,9
PAGCa-Fe	25,2

O termograma obtido para a ferrita de cobalto pura, figura 39, apresentou um evento térmico, o que pode ser atribuído à perda de água residual.

O termograma da análise realizada para as nanopartículas de cobalto recobertas com os polímeros PAO-Co, PAGS-Co e PAGCa-Co, figura 40, apresentou quatro eventos térmicos, sendo dois eventos principais.

O primeiro evento pode ser atribuído à perda de água residual, também observado na nanopartícula pura. O segundo evento foi pouco evidenciado nas três amostras de nanopartículas de cobalto revestidas, porém, essa perda é atribuída, principalmente, a eliminação do carbono- α à carbonila. Este evento apresentou uma perda média de 4,1% de massa no intervalo de temperatura entre 277 e 279 °C.

No terceiro evento térmico houve uma perda média de 7,4% de massa, no intervalo de temperatura de 393 a 399 °C, que pode ser atribuída à quebra das ligações formadas na reticulação dos grupos epóxi e anidrido.

Por fim, o quarto processo de degradação ocorreu em torno de 615-626 °C, o que resultou a perda de 8,3 % da massa inicial para os produtos (PAO-Co, PAGS-Co e

PAGCa-Co). Essa degradação pode ser atribuída à decomposição de oleatos quimicamente ligados à superfície da ferrita de cobalto.

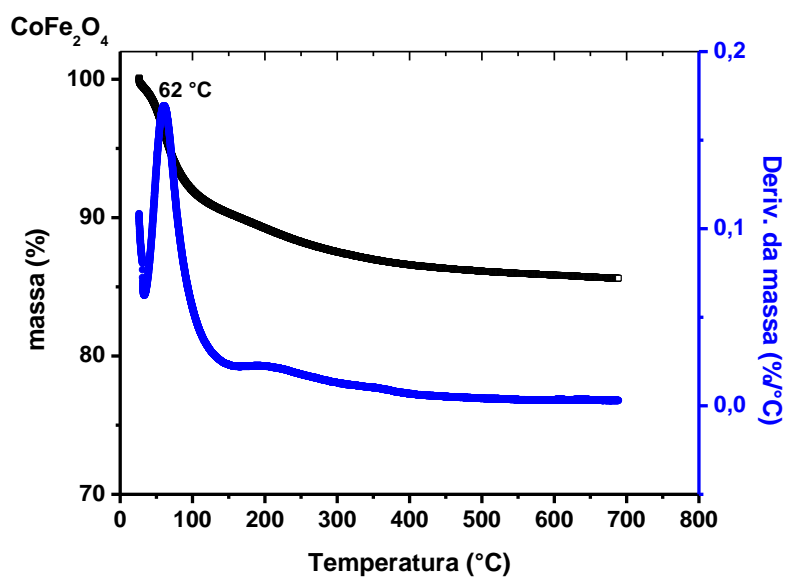


Figura 39: Curva termogravimétrica das nanopartículas de cobalto.

Tabela XIV: Principais temperaturas de degradação dos polímeros de ácidos graxos recobertos com CoFe_2O_4 .

Amostra	Temperatura		Temperatura		Temperatura	
	de máxima de degradação do primeiro processo (°C)	Perda de de massa (%)	de máxima de degradação do segundo processo (°C)	Perda de de massa (%)	de máxima de degradação do terceiro processo (°C)	Perda de de massa (%)
PAO-Co	277	3,7	393	6,4	615	6,4
PAGS-Co	278	4,8	399	8,1	626	9,6
PAGCa-Co	279	4,0	398	7,7	624	8,9

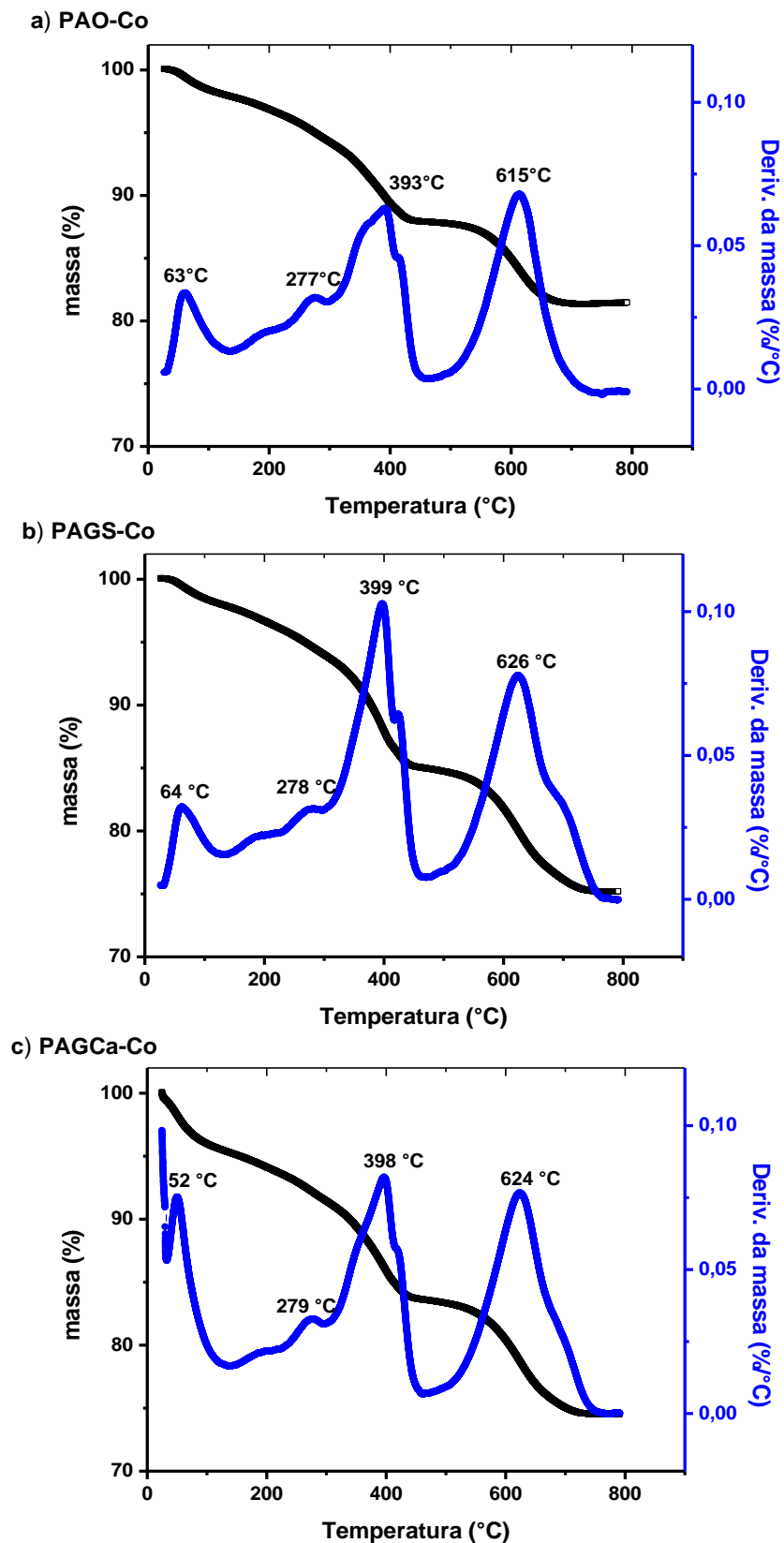


Figura 40: Curva de TGA das nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros sintetizados: a) PAO-Co - polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co – polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co – polímero do ácido graxo de canola.

A tabela XV mostra a perda de massa referente aos polímeros adsorvidos as nanopartículas. O percentual de perda de massa referente à cadeia polimérica corresponde aproximadamente 16-23%, enquanto que o teor de perda de massa de nanopartículas de cobalto foi aproximadamente de 77-84%.

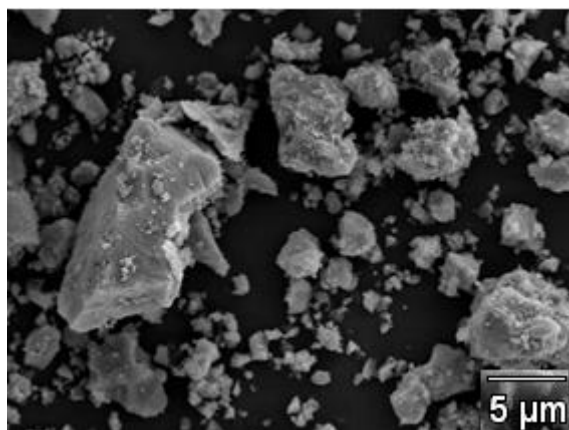
Tabela XV: Perda de massa total dos polímeros adsorvidos as nanopartículas.

Amostra	Perda de massa (%)
PAO-Co	16,5
PAGS-Co	22,5
PAGCa-Co	20,6

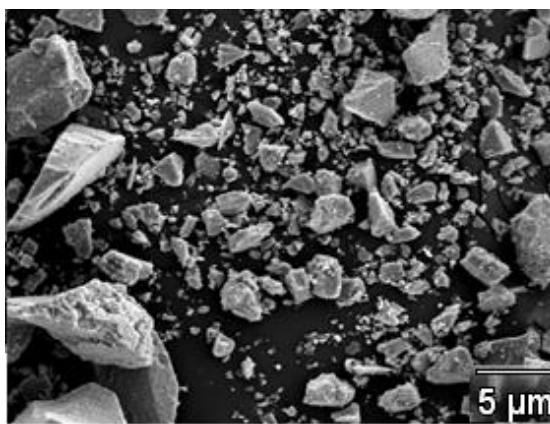
5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 41 mostra a morfologia das nanopartículas de Fe_3O_4 e das nanopartículas recobertas com os polímeros PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe. Observa-se que as partículas formam aglomerados grandes e apresentam morfologia heterogênea. Sendo assim, esta análise não trouxe contribuições significativas para o estudo.

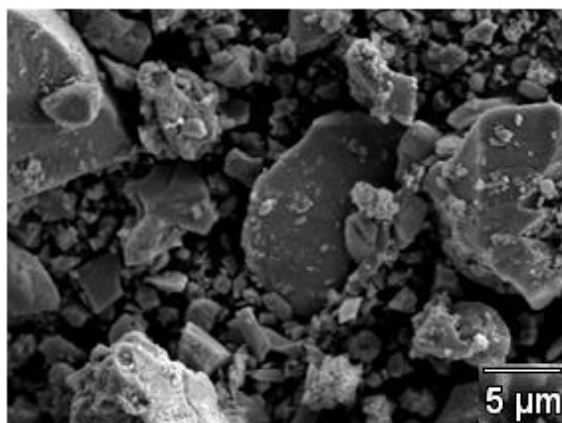
a) Fe_3O_4



b) PAO-Fe



c) PAGES-Fe



d) PAGCa-Fe

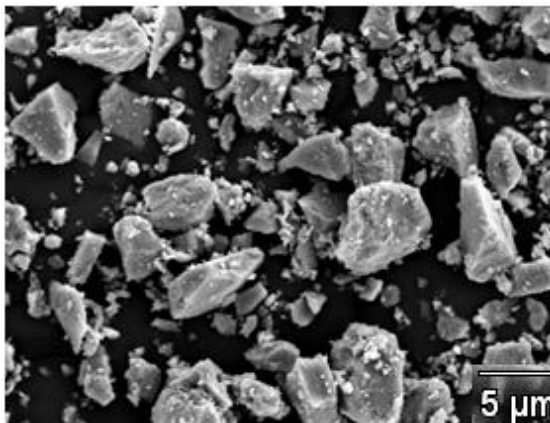
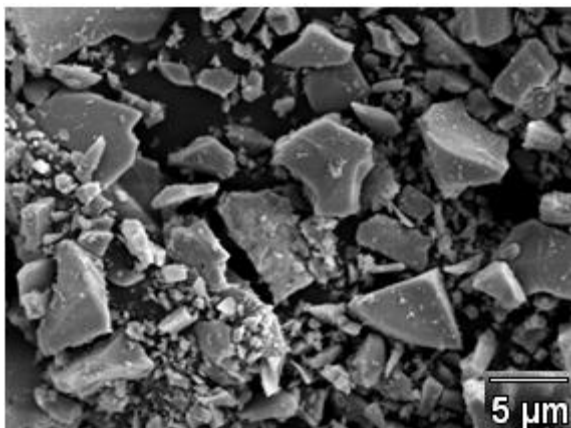


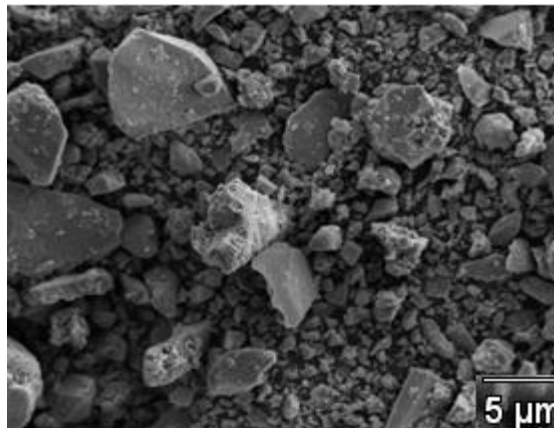
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura com imagens em 5 μm a) Fe_3O_4 - nanopartículas de ferro pura e nanopartículas de ferro recoberta com: b) PAO-Fe - polímero do ácido oleico, c) PAGES-Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa-Fe - polímero do ácido graxo de canola.

A figura 42 mostra a morfologia das nanopartículas de CoFe_2O_4 e das mesmas recobertas com os polímeros PAO-Co, PAGES-Co e PAGCa-Co. Por meio das micrografias, verifica-se de maneira geral, que as amostras obtidas apresentam morfologia constituída de aglomerados de formato irregular.

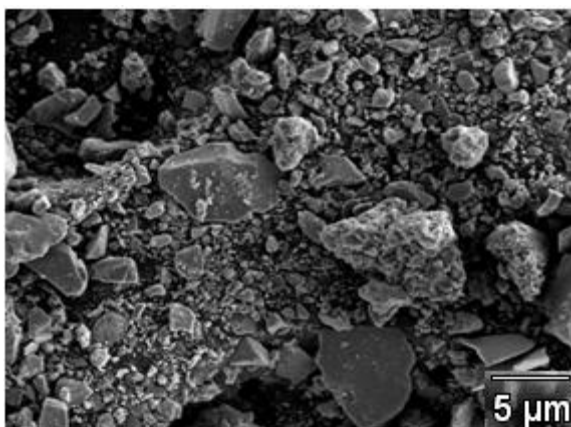
a) CoFe_2O_4



b) PAO-Co



c) PAGES-Co



d) PAGCa-Co

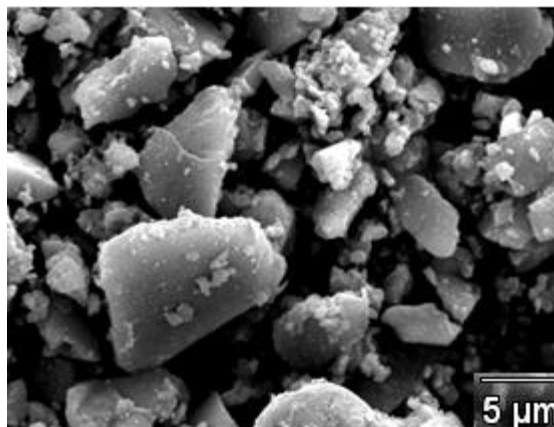
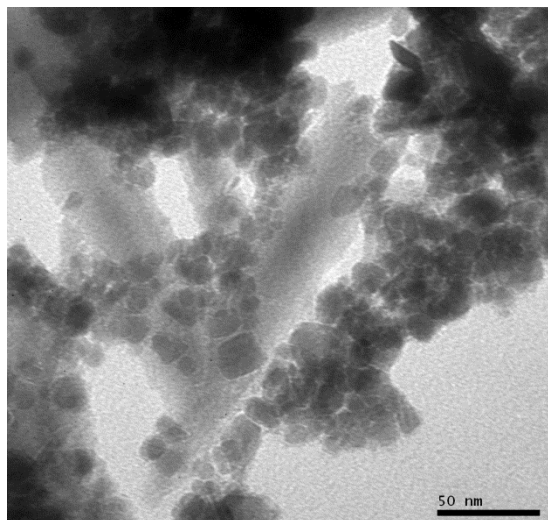


Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura com imagens em 5 μm a) CoFe_2O_4 - nanopartícula de cobalto pura e nanopartícula de cobalto recoberta com: b) PAO-Co - polímero do ácido oleico, c) PAGES-Co - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa-Co - polímero do ácido graxo de canola.

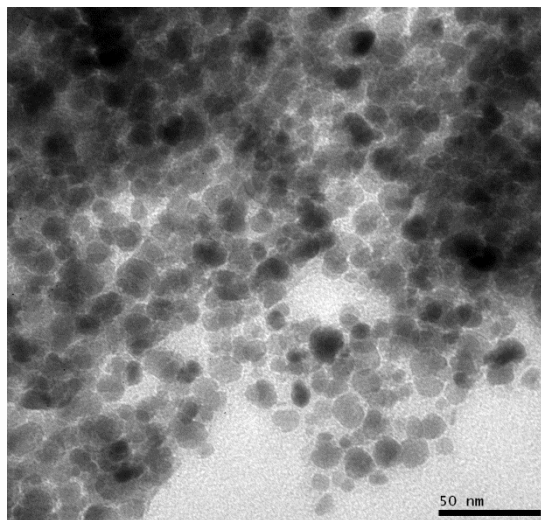
5.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias da figura 43 pertencem as nanopartículas de Fe_3O_4 pura e recobertas com os polímeros. Estas imagens foram bastante semelhantes e mostram nanopartículas em sua maioria de formato esféricas.

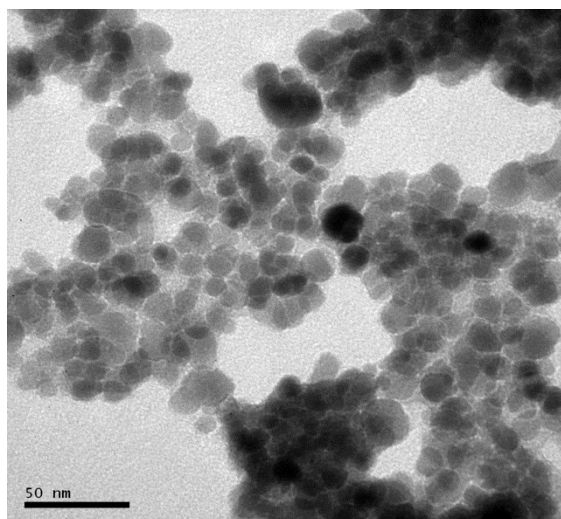
a) Fe_3O_4



b) PAO-Fe



c) PAGES-Fe



d) PAGCa-Fe

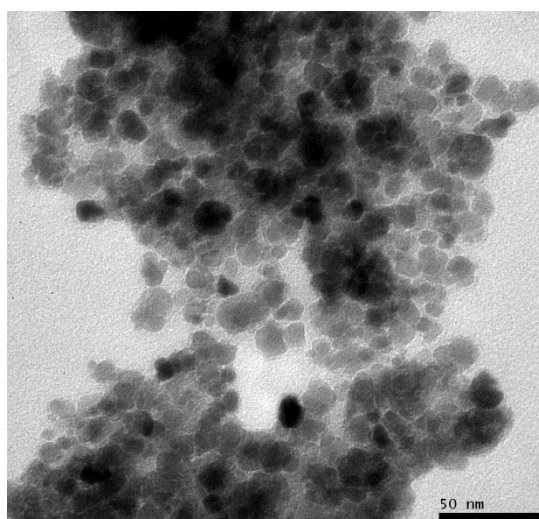


Figura 43: Microscopia eletrônica de transmissão a) Fe_3O_4 - nanopartículas de ferro pura e nanopartículas de ferro recoberta com: b) PAO-Fe - polímero do ácido oleico, c) PAGES-Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa-Fe - polímero do ácido graxo de canola.

Por estas imagens não foi possível observar a camada de polímero recobrindo as nanopartículas, porém há indícios deste recobrimento devido à separação de algumas partículas. Porém, é possível verificar uma menor densidade óptica das nanopartículas recobertas quando comparadas a nanopartícula pura.

Através do software de processamento e análise de imagens digitais *Image J* foi possível calcular o valor médio do diâmetro das nanopartículas. Para este cálculo, foi analisado um número de partículas igual a 70.

Os resultados estão representados no histograma, figura 44, e os diâmetros médios foram de 10,9, 11,7, 12,5 e 12,8 nm para as nanopartículas Fe_3O_4 , PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe, respectivamente.

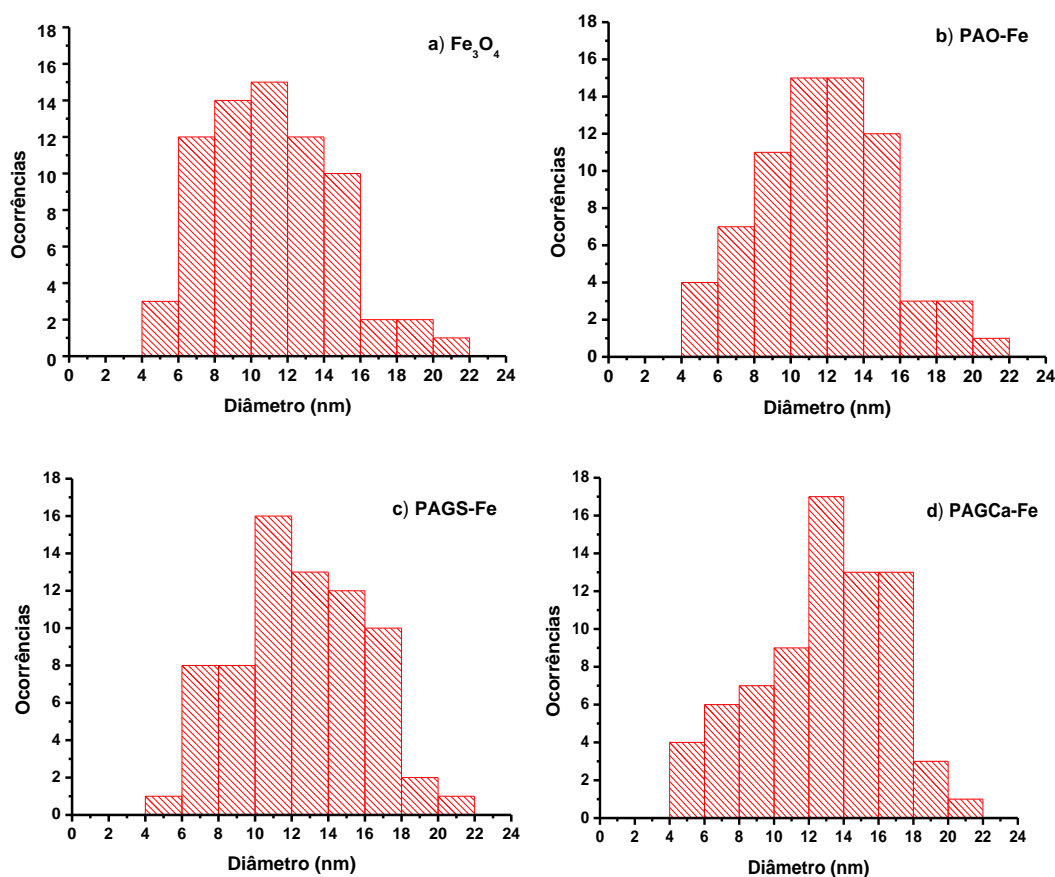


Figura 44: Histograma a) Fe_3O_4 - nanopartículas de ferro, b) PAO-Fe - polímero do ácido oleico, c) PAGES-Fe - polímero do ácido graxo de soja e d) PAGCa-Fe - polímero do ácido graxo de canola.

5.5.6 Difração de Raios-X

Utilizou-se a técnica de DRX para determinar a característica estrutural do material sintetizado a partir das fases difratadas do retículo cristalino. Os difratogramas obtidos a partir da análise por DRX no material apresentam 6 picos mais intensos que foram usados para a identificação da estrutura, comparando-se os ângulos desses picos com os da carta padrão da magnetita.

Os padrões de difração de raios X para as nanopartículas de Fe₃O₄ puras e recobertas com diferentes polímeros de ácidos graxos são apresentados na figura 45 e 46, respectivamente. Os difratogramas exibiram um padrão de difração típico das ferritas com seis picos bem definidos em ângulos 2θ de 30,3°, 35,6°, 43,3°, 53,6°, 57,3° e 63° referentes aos planos de reflexão da estrutura cristalina da ferrita em (220), (311), (400), (440), (531) e (533), respectivamente.

O ângulo 2θ de maior intensidade, 35,6°, e a largura a meia altura no plano (311), foram utilizados para calcular o tamanho do cristalito através da equação de Debye-Scherrer, (Equação 11).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (11)$$

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \quad (12)$$

onde:

D é o diâmetro do cristalito, **K** o fator de correção (igual a 0,9), **λ** o comprimento de onda do CuKα (0,1541 nm), **cosθ** o ângulo de Bragg, **β** é o valor corrigido, da largura do pico à meia altura do pico de maior intensidade no difratograma (em radianos). A correção do erro instrumental é feita usando a largura do pico à meia altura da amostra representado na equação 12 por **B** subtraído do valor da largura do pico à meia altura do padrão de silício **b**.

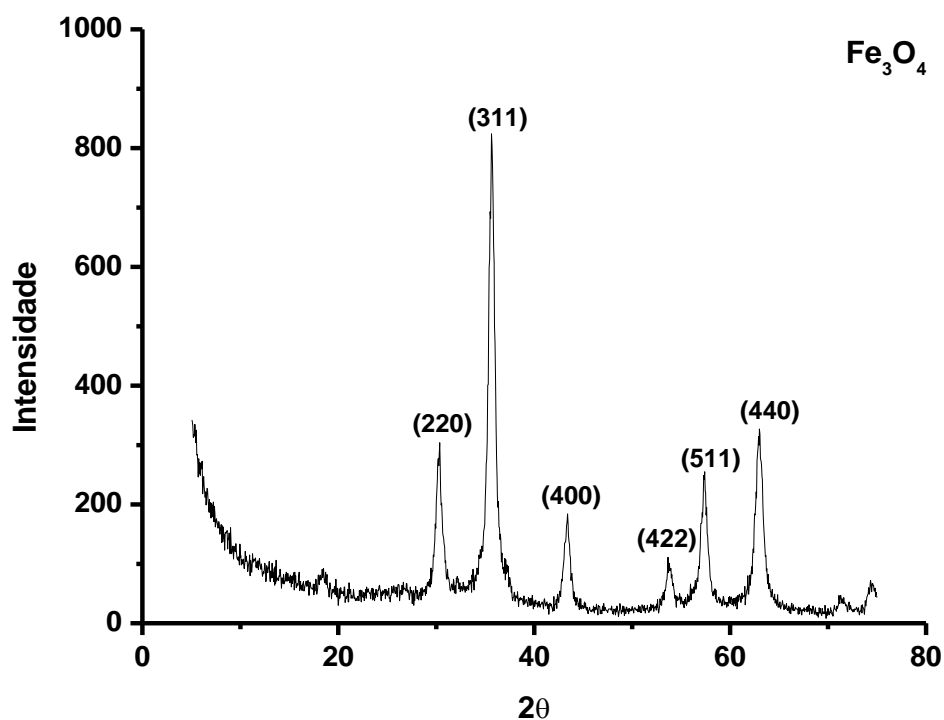


Figura 45: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de óxido de ferro.

Na figura 46 é apresentado o difratograma da magnetita recoberta com polímeros de ácido graxo. Os tamanhos para Fe₃O₄, PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe são respectivamente 11,4, 10,8, 9,9 e 11,1 nm.

A medição das meias alturas dos picos nos difratogramas não permite uma avaliação em relação ao diâmetro médio dos cristalitos, ou seja, estatisticamente essa diferença nos diâmetros não é significativa.

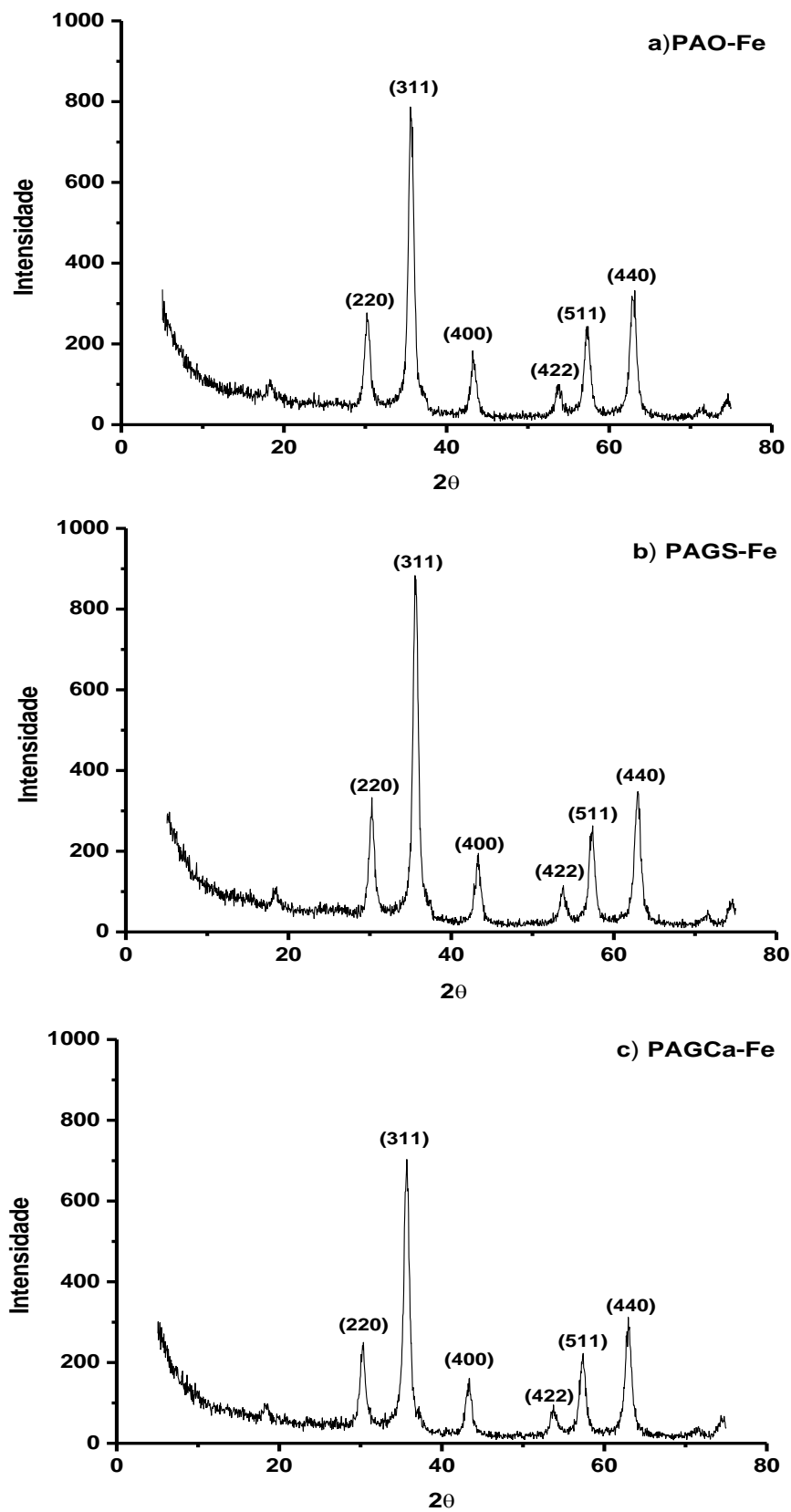


Figura 46: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de Fe₃O₄ recobertas com polímeros: a) PAO-Fe, b) PAGES-Fe e c) PAGCa-Fe .

A estrutura da ferrita de cobalto é definida como espinélio de face centrada cúbica com célula unitária constituída de oito fórmulas unitárias, onde metade dos íons trivalentes Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e a outra metade juntamente com os íons bivalentes Co^{2+} ocupam sítios octaédricos no retículo. Nesse contexto, utilizou-se a técnica de DRX para determinar a característica estrutural do material sintetizado a partir das fases difratadas do retículo cristalino. Os difratogramas obtidos a partir da análise por DRX no material apresentam 7 picos mais intensos que foram usados para a identificação da estrutura, comparando-se os ângulos desses picos com os padrões de ferrita de cobalto descrito na literatura.

Para as nanopartículas de CoFe_2O_4 puras e recobertas com diferentes polímeros de ácidos graxos, os padrões de difração de raios X são apresentados na figura 47 e 48, respectivamente. Os difratogramas apresentaram valores de 2θ em $18,2^\circ$, $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, $43,2^\circ$, $53,7^\circ$, $57,2^\circ$ e 63° referentes aos planos de reflexão da estrutura cristalina da ferrita (112), (220), (311), (400), (420), (511) e (438), respectivamente.

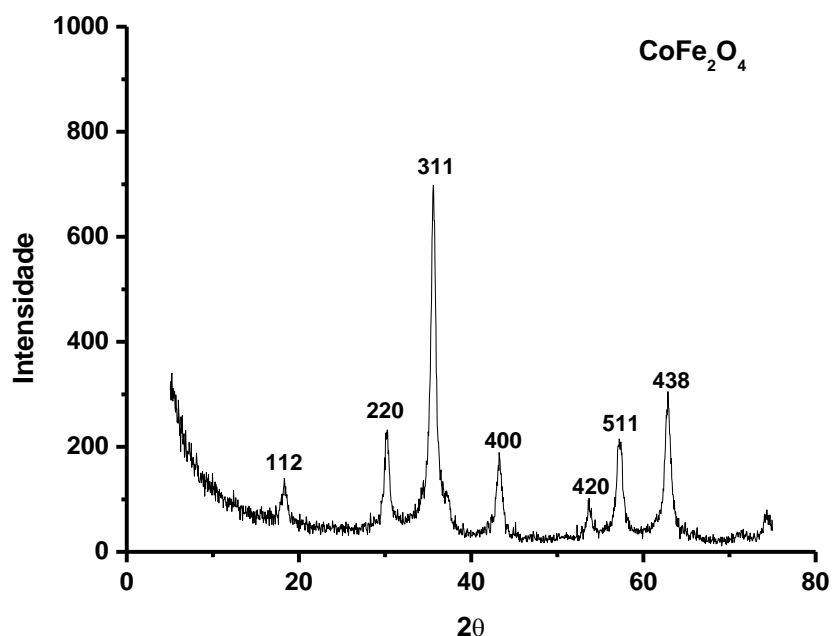


Figura 47: Difratograma de Raios-X das nanopartículas de óxido de cobalto.

Através da equação de Debye-Scherrer, equação 11, o ângulo 2θ de maior intensidade, $35,6^\circ$, foi utilizado para calcular o tamanho do cristalito.

Como já discutido para as nanopartículas de ferro, o mesmo acontece com as nanopartículas de cobalto. Não foi possível uma avaliação em relação ao diâmetro médio dos cristalitos.

Os tamanhos médios para as nanopartículas CoFe_2O_4 , PAO-Co, PAGS-Co e PAGCa-Co são respectivamente 10,8, 9,8, 10,1 e 10,4 nm.

Na figura 48 é apresentado o difratograma da ferrita de cobalto recoberta com polímeros.

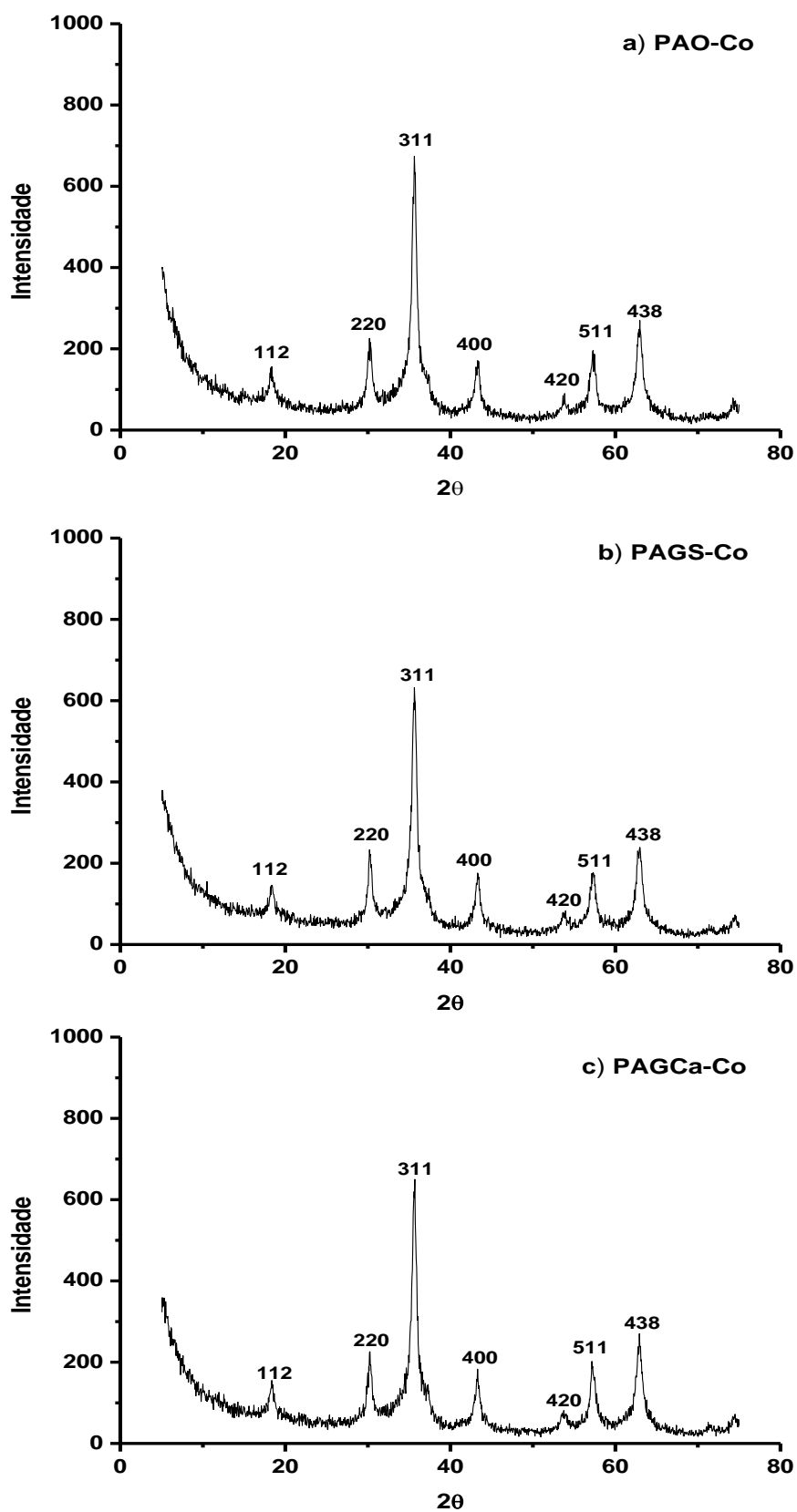


Figura 48: Difratoograma de Raios-X das nanopartículas de CoFe_2O_4 recobertas com polímeros: a) PAO-Co, b) PAGES-Co e c) PAGCa-Co .

5.5.7 Magnetometria

As figuras 49 e 50 apresentam a variação da magnetização específica com o campo magnético aplicado para as nanopartículas Fe_3O_4 e recobertas com polímeros PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe. Para todas as amostras podemos observar que o campo coercivo (responsável pela anulação da magnetização remanente) apresenta valores próximos à zero, como esperado para nanopartículas de magnetita. Tal dado evidencia um comportamento superparamagnético.

Os valores de magnetização da saturação foram obtidos através dos valores atingidos da magnetização para valores máximos do campo magnético são 48, 50, 55 e 31 emu/g para as amostras de Fe_3O_4 , PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe, respectivamente. Esses valores estão abaixo do reportado na literatura (~ 90 emu/g), provavelmente devido à formação de uma camada de spin desalinhado próximo à superfície.

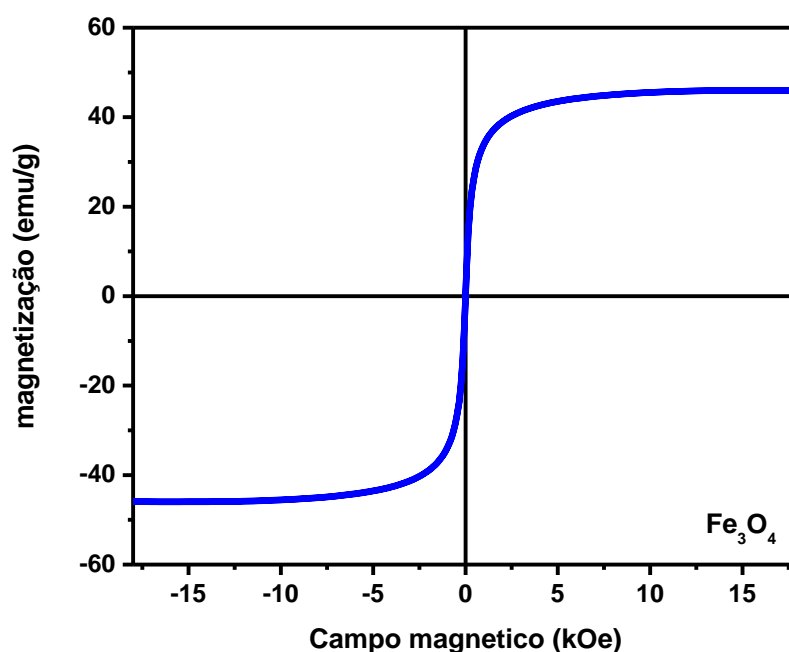


Figura 49: Curva de magnetização das nanopartículas de Fe_3O_4 à 25 °C.

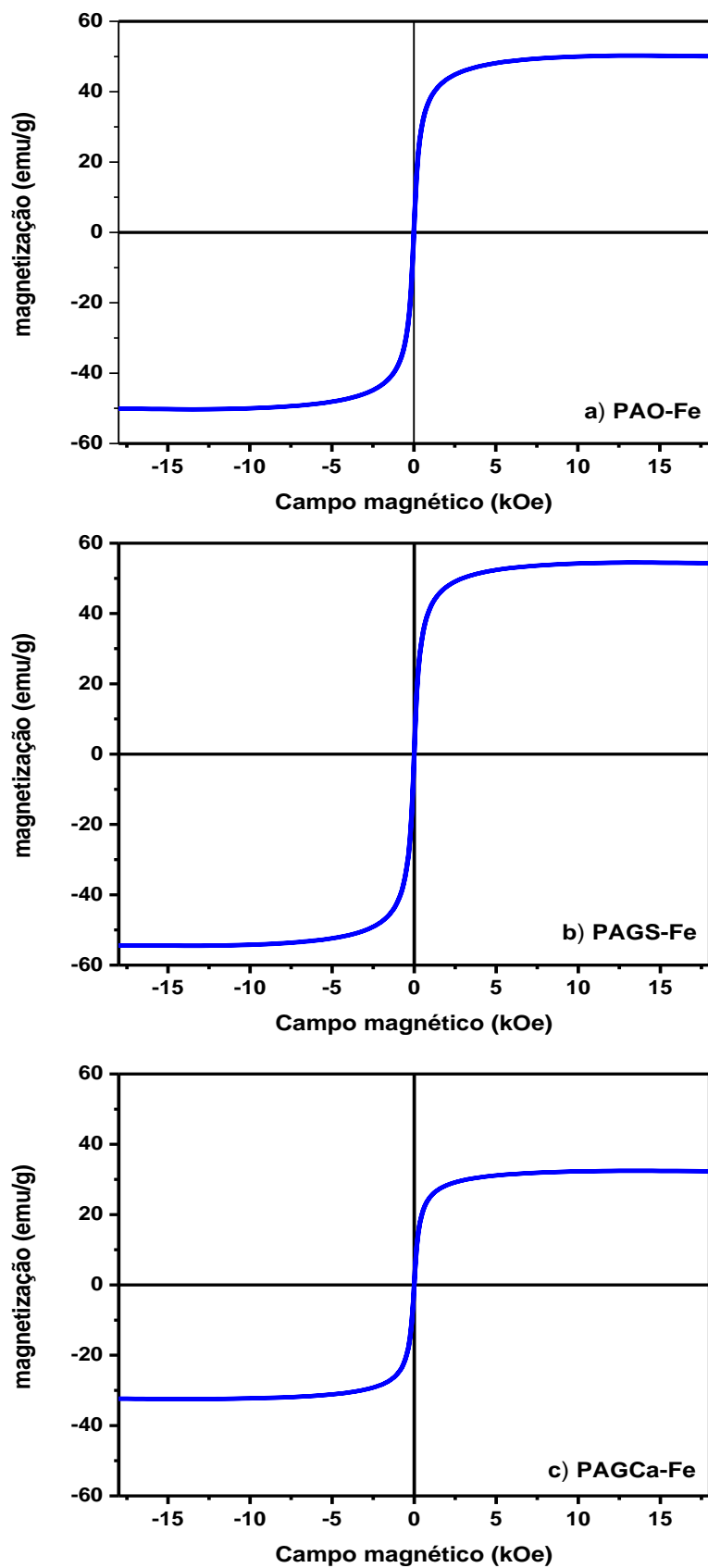


Figura 50: Curva de magnetização das Fe_3O_4 recoberta com os polímeros: a) PAO-Fe: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Fe: Polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Fe: Polímero do ácido graxo de canola.

As figuras 51 e 52 mostram as curvas de magnetização em função do campo aplicado realizadas em temperatura ambiente para as amostras de CoFe_2O_4 e recobertas com polímeros PAO-Co, PAGES-Co e PAGCa-Co.

Na curva de magnetização, figura 51, obtida a partir da análise de magnometria os valores da magnetização de saturação, coercividade e da magnetização remanescente encontrados são 30 emu/g, 1,0 KOe e 12 emu/g, respectivamente.

Podemos observar um aumento na magnetização de saturação (M_s) da amostra PAO-Co para a PAGCa-Co. Essa variação de M_s foi de 13 emu/g (PAO-Co) para 28 emu/g (PAGCa-Co), tabela XV. As curvas mostram ciclos de histereses estreitos para as nanopartículas puras e recobertas de CoFe_2O_4 que tem alta anisotropia magnetocristalina. Assim como a magnetização de saturação, a magnetização remanescente apresentou um aumento na amostra de PAGCa-Co em relação às demais amostras. Então, o valor obtido para magnetização remanescente indica que as nanopartículas obtidas à 25 °C são ferromagnéticas.

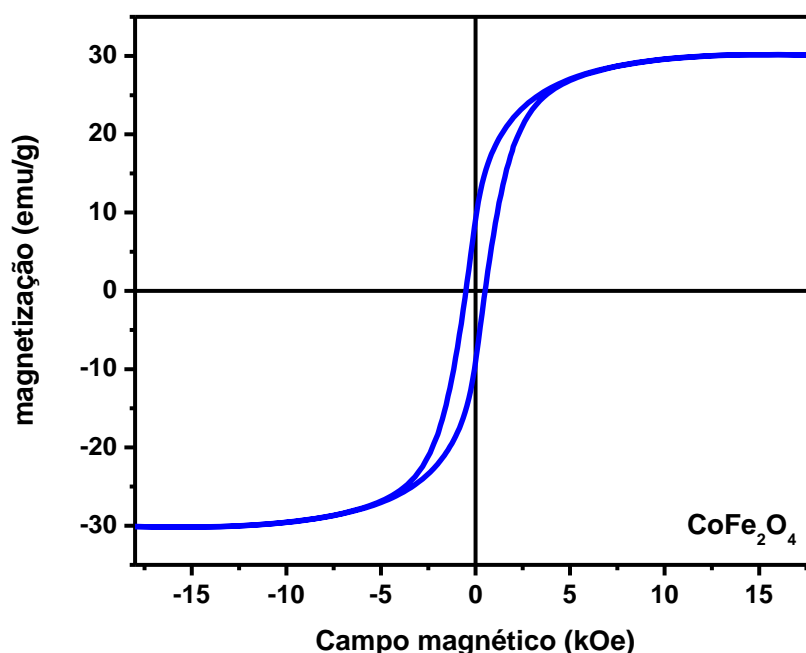


Figura 51: Curva de magnetização das nanopartículas de CoFe_2O_4 .

Na figura 52, as curvas de histerese são estreitas indicam que as nanopartículas de cobalto possuem características de materiais macios.

Os valores da magnetização de saturação, coercividade e da magnetização remanescente encontrados são apresentados na tabela XVI, respectivamente. O valor obtido para magnetização remanescente indica que as nanopartículas recobertas, obtidas à 25 °C, são ferromagnéticas.

Tabela XVI: Valores da magnetização de saturação, coercividade e da magnetização remanescente para as nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros.

	Coercividade (KOe)	Magnetização de saturação (emu/g)	Magnetização remanescente (emu/g)
PAO-Co	1	13	5
PAGS-Co	1	20	9
PAGCa-Co	1	28	13

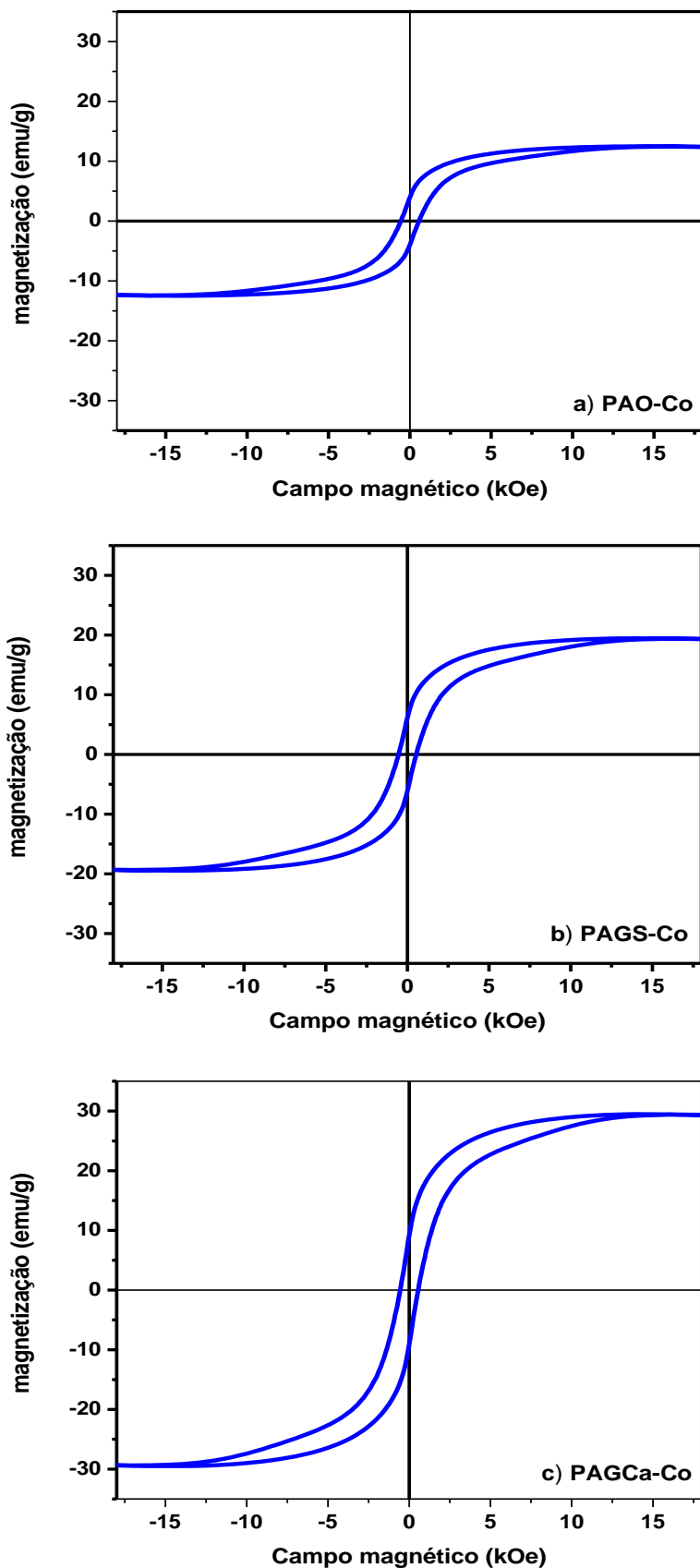


Figura 52: Curva de magnetização das CoFe_2O_4 recoberta com os polímeros: a) PAO-Co: polímero de ácido oleico, b) PAGES-Co: Polímero do ácido graxo de soja e c) PAGCa-Co: Polímero do ácido graxo de canola.

6. CONCLUSÕES

Os polímeros sintetizados são eficientes no recobrimento de nanopartículas. Eles conferem estabilidade e diminui a aglomeração entre as mesmas, o que torna uma alternativa versátil ao simples revestimento com ácido oleico (o uso deste ácido graxo já é bastante difundido na literatura).

Através do teste de suspensão foi observado o deslocamento das nanopartículas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 da fase aquosa para a fase orgânica após o recobrimento destas com os polímeros PAO, PAGES e PAGCa. A estabilização destas partículas em tolueno confirma a interação entre nanopartículas e polímeros.

As análises termogravimétricas das nanopartículas recobertas mostraram uma perda de massa de polímero, presente na superfície das nanopartículas, de 21,0, 20,9 e 25,25 % para PAO-Fe, PAGES-Fe e PAGCa-Fe e de 18,6, 24,9 e 25,5 % para PAO-Co, PAGES-Co e PAGCa-Co, respectivamente. Este dado confirmou o recobrimento, pois em temperaturas inferiores a 900 °C não é observado degradação das nanopartículas de ferro ou cobalto. Nas nanopartículas de ferro recobertas com polímeros, aproximadamente 6-8 % de perda foi observado em uma temperatura aproximadamente de 711 ± 17 °C que definiu a interação entre nanopartículas e polímeros. Enquanto que nas nanopartículas de cobalto recobertas com polímeros essa temperatura foi observada em torno de 621 ± 6 °C e apresentou perda de massa em torno de 6-9%.

Comparado as nanopartículas de ferro e as de cobalto, recobertas com polímeros, observou-se claramente três degradações principais nas nanopartículas de Fe_3O_4 enquanto que as nanopartículas de CoFe_2O_4 apresentaram apenas duas.

As análises de espectroscopia de infravermelho apresentaram bandas características da ligação Fe-O nas nanopartículas de CoFe_2O_4 em 591 cm^{-1} e nas nanopartículas de Fe_3O_4 em 647 e 570 cm^{-1} . A ligação Co-O em aproximadamente 460 cm^{-1} esta fora da região espectral, portanto não foi observada.

Após o recobrimento das nanopartículas, para todas as amostras foram verificadas bandas em torno de 2900 cm^{-1} referente aos grupos CH_2 , atribuídas a cadeia polimérica, bem como bandas em aproximadamente 1710 - 1740 cm^{-1} referente a C=O da carboxila proveniente dos polímeros, o qual comprova o efetivo recobrimento das nanopartículas com os respectivos polímeros.

Também foi observado o tipo de interação entre as nanopartículas e os polímeros. Em nanopartículas de ferro recobertas os valores obtidos foram atribuídos à estrutura de quelatos bidentados enquanto que para as nanopartículas de cobalto recobertas foram obtidas estruturas monodentadas.

Nas análises via DRX, os planos cristalográficos característicos das nanopartículas de ferro e de cobalto foram observados tanto nas nanopartículas puras quanto nas recobertas, indicando que mesmo após a interação os núcleos dos Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 se mantiveram inalterados. A medição das meias alturas dos picos nos difratogramas não permite uma avaliação em relação ao diâmetro médio dos cristalitos. Os diâmetros encontrados foram: para as nanopartículas de ferro 11,4 nm Fe_3O_4 , 10,8 nm PAO-Fe, 9,8 nm PAGES-Fe, 11,1 nm PAGCa-Fe, e para as nanopartículas de cobalto 10,8 nm CoFe_3O_4 , 9,8 nm PAO-Co, 10,1nm PAGES-Co e 10,4 nm PAGCa-Co.

As microscopias eletrônicas de transmissão mostraram nanopartículas em sua maioria esféricas tanto as puras quanto as recobertas. Em todas as amostras foram obtidas variações na distribuição do diâmetro entre 4-22 nm. Porém, o diâmetro médio obtido por esta análise foi em aproximadamente 10,9 nm para as nanopartículas de Fe_3O_4 puras enquanto que para as nanopartículas recobertas o diâmetro médio foi de 11,7 nm PAO-Fe, 12,5 nm PAGES-Fe e 12,8 nm PAGCa-Fe. Este resultado é aproximadamente o mesmo com aqueles encontrados na avaliação via DRX.

As nanopartículas de ferro puro apresentam comportamento superparamagnético enquanto que as nanopartículas de cobalto mostram comportamento ferromagnético. As mesmas características foram obtidas, nos dois casos, com as nanopartículas recobertas com os polímeros. No caso das nanopartículas de ferro (superparamagnético) foi observado um aumento do magnetismo com o recobrimento, enquanto as de cobalto (ferromagnético) demonstraram uma diminuição de magnetismo com o recobrimento.

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a metodologia utilizada pode abrir um novo caminho para a pesquisa, uma vez que até o presente momento não há nenhuma informação de estudo sobre o recobrimento de nanopartículas de ferro ou cobalto com os polímeros obtidos através dos ácidos graxos dos biodiesel. Diante dos resultados já obtidos, o estudo continuado deste tema tende a ser bastante promissor.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os termogramas das nanopartículas recobertas com os polímeros: Avaliar energia de ativação e fator exponencial, ou seja, realizar uma avaliação cinética da degradação das nanopartículas revestidas com polímeros.
- Avaliar detalhadamente os difratogramas de raios X em relação à equação de Debye-Scherrer.
- Realizar estudo comparativo para a produção de nanopartículas através de outros métodos de síntese.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LLIGADAS, G.; RONDA, J.C.; GALIA, M.; CÁDIZ, V.; *Materials Today*, 16, 9, 337-343, **2013**.
- 2 AVÉROUS, L. R.; HALLEY, P. J. Starch polymers: From the field to industrial products. Burlington, USA. **2014**.
- 3 LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. *Progress in Polymer Science*, 39, 7, 1266-1290, **2014**.
- 4 BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 39; 2011.
- 5 CROISIER, F.; JÉRÔME, C. *European Polymer Journal*, 49, 4, 780-792, **2013**.
- 6 ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S.; *Arabian Journal of Chemistry*, **2013**.
- 7 MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S.; *Acta biomaterialia*, 10, 1962-1704, **2014**.
- 8 WANG, R.; SCHUMAN, T. P. *EXPRESS Polymer Letters*, 7, 3, 272-292, **2013**.
- 9 DOS SANTOS MARTINI, D.; BRAGA, B. A.; SAMIOS, D. ; *Polymer*, 50, 13, 2919-2925, **2009**.
- 10 NICOLAU, A.; MARIATH, R.M.; MARTINI, E. A.; DOS SANTOS MARTINI, D.; SAMIOS, D.; *Materials Science and Engineering: C*, 30, 7, 951-962, **2010**.
- 11 REIZNAUTT, Q. B.; GARCIA, I. T. S.; SAMIOS, D. *Materials Science and Engineering: C*, 29, 7, 2302-2311, **2009**.
- 12 SENIHA GÜNER, F.; YAĞCI, Y.; TUNCER ERCIYES, A.; *Progress in Polymer Science*, 31, 7, 633-670, **2006**.
- 13 RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; GALIA, M.; CÁDIZ, V.; *European journal of lipid science and technology*, 113, 1, 46-58, **2011**.
- 14 MONTERO DE ESPINOSA, L.; MEIER, M. A. R.; *European Polymer Journal*, 47, 5, 837-852, **2011**.
- 15 NICOLAU, A.; SAMIOS, D.; PIATNICK, C.; REIZNAUTT, Q.B.; MARTINI, D.D.; CHAGAS, A.L.; *European Polymer Journal*, 48, 7, 1266-1278, **2012**.
- 16 QUARTA, A.; CURCIO, A.; KAKWERE, H.; PELLEGRINO, T.; *Nanoscale*, 4, 11, 3319-3334, **2012**.
- 17 ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.-C. *Applied Surface Science*, 253, 5, 2611-2617, **2006**.

- 18 JUN, Y.-W.; CHOI, J.-S.; CHEON, J. *Chemical Communications*, 12, 1203-1214, **2007**.
- 19 BÁRCENA, C.; SRA, A. K.; GAO, J. *Nanoscale magnetic materials and applications*: Springer,. 591-626, **2009**.
- 20 PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S.K.; DOBSON, J.J.; *Journal of physics D: Applied physics*, 36, 13, 167, **2003**.
- 21 HÜTTEN, A.; SUDFELD, D.; ENNEN, I.; REISS, G.; HACHMANN, W.; HEINZMANN, U.; WOJCZYKOWSKI, K.; JUTZI, P.; SAIKALY, W.; THOMAS, G.; *Journal of biotechnology*, 112, 1, 47-63, **2004**.
- 22 MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. *Chemical Society Reviews*, 36, 11, 1788-1802, **2007**.
- 23 BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 39, **2008**.
- 24 STREITWIESER, A. et al. *Introduction to organic chemistry*. Macmillan New York, **1992**.
- 25 ZLATANIĆ, A.; LAVA, C.; ZHANG, W.; PETROVIC, Z.S.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 5, 809-819, **2004**.
- 26 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica 2*. LTC.(Ed.). Rio de Janeiro, 7° ed., **2002**.
- 27 VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. *Fundamentos de Bioquímica*, Porto Alegre: **2000**.
- 28 MCMURRY, J. *Química Orgânica*. LTC.; 4° ed. Rio de Janeiro **1997**.
- 29 MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: **1998**.
- 30 VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. *Ácidos Graxos em óleos e gorduras: Identificação e Quantificação*. São Paulo: **2006**.
- 31 SHARMA, V.; KUNDU, P. P.; *Progress in Polymer Science*, 31, 11, 983-1008, **2006**.
- 32 SIMONNE, A. H.; SMITH, M.; WEAVER, D.B.; VAIL, T.; BARNES, S.; WEI, C.I.; *Journal of agricultural and food chemistry*, 48, 12, 6061-6069, **2000**.
- 33 SOJA, E. *Tecnologia de Produção de Soja*. Paraná, Disponível em: <
<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/126080/1/Doc171-OL.pdf> >.
Acesso em: 09/09/2015.
- 34 MA, F.; HANNA, M. A.; *Bioresource technology*, 70, 1, 1-15, **1999**.

- 35 COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P.; *Química Nova*, 23, 4, 531-537, **2000**.
- 36 CONAB. p. 10/09/2015, 2015. Disponível em: <
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_08_18_10_30_18_boletim_graos_agosto_2015.pdf>.
- 37 PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B.; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 6, 1313-1330, **2005**.
- 38 DEMIRBAS, A. *Energy conversion and management*, 50, 1, 14-34, **2009**.
- 39 PINZI, S.; GARCIA, I.L.; LOPEZ-GIMENEZ, F.J.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; DORADO, G.; DORADO, M.P.; *Energy & Fuels*, 23, 5, 2325-2341, **2009**.
- 40 KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. *Industrial & engineering chemistry research*, 45, 9, 2901-2913, **2006**.
- 41 ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 9, 2205-2224, **2009**.
- 42 KNOTHE, G.; *Fuel Processing Technology*, 88, 7, 669-677, **2007**.
- 43 LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. *Paint and surface coatings: theory and practice*. Elsevier, **1999**.
- 44 CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos polímeros*. Artiliber editora, São Paulo, 2002.
- 45 MANO, E. B. *Introdução a polímeros*. Edgar Blücher, 2001. ISBN 8521202474.
- 46 NICOLAU, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. **2009**. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 47 AVDEEV, M. V.; PETRENKO, V.I.; BULAVIN, L.A.; VOROBIEV, A.A.; SOLTWEDEL, O.; BALASOIU, M; VEKAS, L.; ZAVISOVA, V.; KOPCANSKY, P.. *Applied Surface Science*, **2015**.
- 48 FONSECA, H. A.; GONZALEZ, E.; VARGAS, C. A. P. *Magnetic Study of Fe₃O₄ Particles for Implementation as Magnetic Fluids*: IOP Publishing. **2015**.
- 49 LU, A. H.; SCHMIDT, W.; MATOUSSEVITCH, N.; BONNEMANN, H.; SPLIETHOFF, B.; TESCHE, B.; BILL, E.; KIEFER, W.; SCHUTH, F.; *Angewandte Chemie*, 116, 33, 4403-4406, **2004**.
- 50 TSANG, S. C.; CAPS, V.; PARASKEVAS, I.; CHANDWICK, D.; THOMPSETT, D.; *Angewandte Chemie*, 116, 42, 5763-5767, **2004**.
- 51 GUPTA, A. K.; GUPTA, M.; *Biomaterials*, 26, 18, 3995-4021, **2005**.

- 52 MORNET, S.; VASSEUR, S.; GRASSET, F.; DUGUET, E.; *Journal of Materials Chemistry*, 14, 14, 2161-2175, **2004**.
- 53 KUCHERYAVY, P. HE, J.; JOHN, V.T.; MAHARJAN, P.; SPINU,L.; GOLOVERDA, G.Z.; KOLESNICHENKO, V.L.; *Langmuir*, 29, 2, 710-716, **2013**.
- 54 HÜHN, D.; KANTNER, K.; GEIDEL, C.; BRANDHOLT, S.; DE COCK, I.; SOENEN, S.J.H.; RIVERA GIL, P.; MONTENEGRO, J.M.; BRAECKMANS, K.; MULLEN, K.; *ACS nano*, 7, 4, 3253-3263, **2013**.
- 55 WANG, X. CHEN, H.; ZHENG, Y.; MA, M.; CHEN, Y.; ZHANG, K.; ZENG, D.; SHI, J.; *Biomaterials*, 34, 8, 2057-2068, **2013**.
- 56 HE, C. WU, S.; ZHAO, N.; SHI, C.; LIU, E.; LI, J.; *ACS nano*, 7, 5, 4459-4469, **2013**.
- 57 NEUBERGER, T., SCHOPF, B.; HOFMANN, H.; HOFMANN, M.; VON RECHENBERG, B.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 1, 483-496, **2005**.
- 58 GU, H.; XU, K.; XU, C.; XU, B.; *Chemical Communications*, 9, 941-949, **2006**.
- 59 KALAMBUR, V. S.; HAN, B.; HAMMER, B.E.; SHIELD, T.W.; BISCHOF, J.C.; *Nanotechnology*, 16, 8, 1221, **2005**.
- 60 MCCURRIE, R. A. *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties Academic*. New York, 4, 133, **1994**.
- 61 SCHMID, G. *Nanoparticles: from theory to application*. John Wiley & Sons, **2011**.
- 62 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley New York, **2007**.
- 63 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, **2011**.
- 64 SINNECKER, J. P. *Revista brasileira de ensino de fisica*, 22, 3, **2000**.
- 65 RIBEIRO, G. A. P. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, 3, **2000**.
- 66 ANDREU, J. S. BARBERO, P.; CAMACHO, J.; FARAUDO, J.; *Journal of Nanomaterials*, 2012, 5, **2012**.
- 67 YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279, 2, 210-217, **2004**.
- 68 HUBER, D. L. *Small*, 1, 5, 482-501, **2005**.
- 69 JENG, H. A.; SWANSON, J. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 12, 2699-2711, **2006**.

- 70 LU, A. H.; SALABAS, E. E. L.; SCHÜTH, F. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8, 1222-1244, **2007**.
- 71 HUSSAIN, S. M.; HESS, K.L.; GEARHART, J.M.; GEISS, K.T.; SCHLAGER, J.J.; *Toxicology in vitro*, 19, 7, 975-983, **2005**.
- 72 COSTA, F. T. Síntese, caracterização e o estudo do efeito de nanopartículas de CoFe_2O_4 $\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$ em bactérias patogênicas. Dissertação de mestrado. UNB. **2013**.
- 73 MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T.; et al. *Advanced drug delivery reviews*, 63, 1, 24-46, **2011**.
- 74 MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. *Chemical Engineering Journal*, 129, 1, 51-65, **2007**.
- 75 LI, D.; JIANG, D.; CHEN, M.; XIE, J.; WU, Y.; DANG, S.; ZHANG, J.; *Materials Letters*, 64, 22, 2462-2464, **2010**.
- 76 NEVEU, S.; BEE, A.; ROBINEAU, M.; TALBOT, D.; *Journal of colloid and interface science*, 255, 2, 293-298, **2002**.
- 77 GRASSET, F.; LABHSETWAR, N.; LI, D.; PARK, D.C.; SAITO, N.; HANEDA, H.; CADOR, O.; ROISNEL, T.; MORNET, S.; DUGUET, E.; *Langmuir*, 18, 21, 8209-8216, **2002**.
- 78 SUN, S.; ZENG, H. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 28, 8204-8205, **2002**.
- 79 PEREIRA, C.; PEREIRA, A.M.; FERNANDES, C.; ROCHA, M.; MENDES, R.; FERNANDEZ-GARCÍA, M.P.; GUEDES, A.; TAVARES, P.B.; GRENECHE, J.M.; ARAUJO, J.P.; *Chemistry of Materials*, 24, 8, 1496-1504, **2012**.
- 80 PARK, J.; AN, K.; HWANG, Y.; PARK, J.G.; NOH, H.J.; KIM, J.Y.; PARK, J.H.; HWANG, N.M.; HYEON, T.; *Nature materials*, 3, 12, 891-895, **2004**.
- 81 SUN, S.; MURRAY, C.B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A.; *Science*, 287, 5460, 1989-1992, **2000**.
- 82 SHEVCHENKO, E. V.; TALAPIN, D.V.; ROGACH, A.L.; KORNOWSKI, A.; HAASE, M.; WELLER, H.; *Journal of the American Chemical Society*, 124, 38, 11480-11485, **2002**.
- 83 BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149, 1, 6-9, **1995**.
- 84 KIM, D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K.V.; MUHAMMED, M.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, 1, 30-36, **2001**.
- 85 WEI, Y. HAN, B.; HU, X.; LIN, Y.; WANG, X.; DENG, X.; *Procedia Engineering*, 27, 632-637, **2012**.

- 86 ALIAKBARI, A.; SEIFI, M.; MIRZAEI, S.; HEKMATARA, H.; *Materials Science-Poland*, 33, 1, 100-106, **2015**.
- 87 LEE, J.; ISOBE, T.; SENNA, M. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 109, 121-127, **1996**.
- 88 WANG, F.; YIN, C.; WEI, X.; WANG, Q.; CUI, L.; WANG, Y.; LI, J.; *Integrated Ferroelectrics*, 153, 1, 92-101, **2014**.
- 89 SUN, S.; ZENG, H.; ROBINSON, D.B.; RAOUX, S.; RICE, P.M.; WANG, S.X.; LI, G.; *Journal of the American Chemical Society*, 126, 1, 273-279, **2004**.
- 90 PARK, J.; LEE, E.; HWANG, N.M.; KANG, M.; KIM, S.C.; PARK, J.G.; NOH, H.J.; KIM, J.Y.; PARK, J.H.; *Angewandte Chemie*, 117, 19, 2932-2937, **2005**.
- 91 SONG, Q.; ZHANG, Z. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 19, 6164-6168, **2004**.
- 92 DUMESTRE, F.; CHAUDRET, B.; AMIENS, C.; FROMEN, M.C.; CASANOVE, M.J.; RENAUD, P.; ZURCHER, P.; *Angewandte Chemie*, 114, 22, 4462-4465, **2002**.
- 93 DUMESTRE, F.; CHAUDRET, B.; AMIENS, C.; FROMEN, M.C.; CASANOVE, M.J.; RENAUD, P.; ZURCHER, P.; *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 5213-5216, **2003**.
- 94 CORDENTE, N.; RESPAUD, M.; SENOCQ, F.; CASANOVE, M.J.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; *Nano letters*, 1, 10, 565-568, **2001**.
- 95 MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L.C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H.M.; *Langmuir*, 23, 22, 11015-11020, **2007**.
- 96 GANGULI, A. K.; GANGULY, A.; VAIDYA, S. *Chemical Society Reviews*, 39, 2, 474-485, **2010**.
- 97 KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 546-558, **2013**.
- 98 KNOBEL, M.; GOYA, G. F. *Scientific American Brasil*, 31, 5, 58-66, **2004**.
- 99 HOLM, C.; WEIS, J. J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 3, 133-140, **2005**.
- 100 BORSOTTI, G.; GUGLIELMETTI, G.; SPERA, S.; BATTISTEL, E.; *Tetrahedron*, 57, 51, 10219-10227, **2001**.
- 101 GAN, L. H.; GOH, S. H.; OOI, K. S. *Journal of the American Oil Chemist' Society*, 69, 4, 347-351, **1992**.
- 102 CAMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46, 3, 210-221, **2007**.

- 103 COSTA, M. Estudo do processo e dos produtos da polimerização de biodiesel de óleo de soja com anidrido ftálico e 2-metil-imidazol utilizando biodiesel como solvente. 2011.
- 104 SILVA, S. P. D. *Estudo de nanopartículas magnéticas recobertas por polímeros derivados de epóxidos de ácidos graxos do biodiesel*. **2015**. (Tese de Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 105 HUANG, J.; DING, L.; WANG, C.; HAN, Y.; *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Ed.*, 26, 2, 257-261, **2011**.
- 106 MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 9, 1091-1094, **1998**.
- 107 KNOTHE, G.; KENAR, J. A. Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**, n. 106, p. 88-96, 2004. ISSN 1438-9312.
- 108 DOS SANTOS MARTINI, D.; BRAGA, B.A.; SAMIOS, D.; *Fuel Processing Technology*, 90, 4, 599-605, **2009**.
- 109 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIELME, D.; BRYCE, D.L.; Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, **2014**.
- 110 VERONESE, V. B. ;MENGER, R.K.; FORTE, M.M.C.; PETZHOLD, C.L.; *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1, 530-537, **2011**.
- 111 LEE, M. Y.; PARK, W. H. *Polymer degradation and stability*, 65, 1, 137-142, **1999**.
- 112 PARK, W. H.; LENZ, R. W.; GOODWIN, S. *Polymer degradation and stability*, 63, 2, 287-291, **1999**.
- 113 CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artliber, São Paulo, 430, **2004**.
- 114 GHERCA, D.; CORNEI, N.; MENTRÉ, O.; KABBOUR, H.; DAVIERO-MINAUD, S.; PUI, A.; *Applied Surface Science*, 287, 490-498, **2013**.
- 115 LI, F.; LIU, J.; EVANS, D.G.; DUAN, X.; *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 8, p. 1597-1602, **2004**.
- 116 JACINTHO, G. V. M.; BROLO, A.G.; CORIO, P.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C.; *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 18, 7684-7691, **2009**.
- 117 LAN, Q.; LIU, C.; YANG, F.; LIU, S.; XU, J.; SUN, D.; *Journal of colloid and interface science*, 310, 1, 260-269, **2007**.