

KARINA DANIELE MANNRICH

**PRODUÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS POR PLASMA
FRIO A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
FERRO E NEGRO DE CARBONO.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC para a obtenção de grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mannrich, Karina Daniele
Produção de materiais magnéticos por plasma frio
a partir de nanopartículas de óxido de ferro e negro
de carbono / Karina Daniele Mannrich ; orientador,
Nito Ângelo Debacher, 2018.
100 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. nanomateriais. 3. plasma frio. 4.
nanotubos de carbono. I. Debacher, Nito Ângelo .
II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

KARINA DANIELE MANNRICH

**PRODUÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS POR PLASMA
FRIO A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
FERRO E NEGRO DE CARBONO**

Está dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **Mestre em Química** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr Vanderlei Machado Gageiro
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador
UFSC

Prof.^a Dr.^a Daniela Zambelli Mezalira
UFSC

Pro.^a Dr.^a Anelise L.V. Cubas
UNISUL

AGRADECIMENTOS

À UFSC pela infraestrutura fornecida, à CAPES pelo auxílio financeiro.
Ao professor Nito, pela orientação, sem ele eu não teria feito mestrado.
Ao LCME pelas análises de microscopia.
À professora Cristiane pelo auxílio nas análises de VSM.
Ao professor Adailton, pelas análises de DRX.
Ao professor Hugo Gallardo pelas análises de TGA.
Ao LabInc por disponibilizar o equipamento de FTIR para as análises.
À Leila por me ajudar durante todo meu último ano no mestrado, por toda troca de conhecimentos nesse trabalho.
Aos colegas do laboratório 214.
Ao Henrique, meu namorado, pelo incentivo e pela ajuda como ouvinte sobre esse trabalho.
À banca examinadora por aceitar avaliar essa dissertação.
Aos amigos que me ajudaram a discutir esse trabalho de alguma forma.
E aos meus familiares, obrigada.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro por coprecipitação e posteriormente modificadas por plasma frio de nitrogênio em meio aquoso. A seguir as nanopartículas de óxido de ferro foram combinadas em meio aquoso com negro de carbono obtido pela degradação do metano por plasma térmico. A mistura em meio aquoso foi submetida a tratamento por plasma frio de nitrogênio, produzindo um nanomaterial com características magnéticas. A caracterização das nanopartículas e do nanomaterial foi feita por TGA, MET, SEM-FEG, EDS, VSM e DRX. As análises mostraram que as nanopartículas de óxido de ferro possuem dois tipos de morfologia diferentes e tamanho variado de no máximo até 100 nm. As nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma apresentaram perda de magnetização observada por análise de VSM e as análises de FTIR e CHN mostraram a inserção de grupos nitrogenados na superfície. O nanomaterial também apresentou perda de magnetização e o aparecimento de grupos nitrogenados na superfície o que causou o aumento do caráter hidrofílico.

Palavras-chave: nanomateriais, plasma frio, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles of iron oxide were synthesized by co-precipitation and modified by nitrogen non thermal plasma in aqueous medium. The synthesized particles were mixed in aqueous medium with carbon black obtained from methane degraded by thermal plasma. The mixture was submitted to nitrogen non thermal plasma producing a nanomaterial with magnetic characteristics. The nanoparticles analyzes of TGA, MET, SEM-FEG, EDS, VSM and XRD showed two different morphologies (spherical and rod) and sizes up to 100 nm. The VSM analysis of nanoparticles treated by non thermal plasma showed loss of magnetization and insertion of nitrogenous groups on the surface detected by FTIR and CHN analysis. The nanomaterial also showed loss of magnetization and the insertion of nitrogenous groups on its surface which increase the hydrophilic characteristic.

Keywords: nanomaterial, non thermal plasma, carbon nanotubes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos óxidos de ferro (a) hematita (b) magnetita (c) maguemita (Ref. Wu, W. et al 2014)	23
Figura 2. Comportamentos magnéticos dos materiais (Letti, 2013)	24
Figura 3. Estruturações do carbono: a) grafeno, b) SWCNT, c) MWCNT (Imagem adaptada de Zarbin, 2013)	28
Figura 4. Desenho esquemático do sistema de plasma frio.....	36
Figura 5. Análise termogravimétrica das nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera inerte (N_2).....	41
Figura 6. Análise termogravimétrica das nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera oxidante (ar sintético)	42
Figura 7. Análise termogravimétrica óxido de ferro tratado por plasma em atmosfera inerte.	43
Figura 8. Análise termogravimétrica óxido de ferro tratado por plasma em atmosfera oxidante.	43
Figura 9. Análise termogravimétrica do nanomaterial de carbono e óxido de ferro produzido por plasma em atmosfera inerte.	44
Figura 10. Análise termogravimétrica do nanomaterial de carbono e óxido de ferro produzido por plasma em atmosfera oxidante. ...	45
Figura 11. Análise termogravimétrica do óxido de ferro com negro de carbono atmosfera inerte.	46
Figura 12. Análise termogravimétrica do óxido de ferro com negro de carbono atmosfera oxidante.	47
Figura 13. Microscopia de transmissão para nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 150.000 vezes	48
Figura 14. Microscopia de transmissão para nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 600.000 vezes.	49
Figura 15. Microscopia eletrônica de transmissão óxido de ferro tratado por plasma.	50
Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão óxido de ferro tratado por plasma	50
Figura 17. Microscopia eletrônica de transmissão nanomaterial de carbono magnético.	51
Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão nanomaterial de carbono magnético.	52
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 30.000 vezes	53

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma com aumento de 30.000 vezes.....	54
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (1) nanomaterial magnético com aumento de 30.000 vezes	55
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (2) do nanomaterial magnético com aumento de 60.000 vezes ..	55
Figura 23. Espectro de energia dispersiva das nanopartículas de óxido de ferro.....	57
Figura 24. Espectroscopia de energia dispersiva para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.....	58
Figura 25. Espectro de energia dispersiva do nanocompósito ...	59
Figura 24. Espectro Raman das nanopartículas de óxido de ferro.	60
Figura 27. Espectro Raman das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma	62
Figura 28. Comparativo Raman para amostras de nanopartículas de óxido de ferro com e sem tratamento de plasma.....	63
Figura 29. Espectro Raman negro de carbono sem tratamento usado na produção do nanomaterial.....	64
Figura 30. Espectros Raman do nanomaterial de carbono magnético nas regiões a, b e c.....	65
Figura 31. Espectro Raman nanomaterial de carbono magnético.	67
Figura 32. Espectro Raman nanomaterial de carbono magnético	69
Figura 33. Espectro de infravermelho para nanopartículas de óxido de ferro.....	70
Figura 34. Análise de infravermelho das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.....	71
Figura 35. Espectro de infravermelho do nanomaterial de carbono magnético.....	72
Figura 36. Comparativo espectros de infravermelho.	73
Figura 37. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro.....	73
Figura 38. Análise de magnetização para nanopartículas óxido de ferro com ampliação.	74
Figura 39. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.....	76
Figura 40. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma com escala aumentada.....	76
Figura 41. Análise de magnetização do nanomaterial magnético	77
Figura 42. Análise de magnetização com ampliação de escala..	78

Figura 43. Análise de magnetização amostra de negro de carbono e óxido de ferro.	79
Figura 44. Análise de magnetização amostra de negro de carbono e óxido de ferro com ampliação de escala.	79
Figura 44. Comparativo de magnetização.....	80
Figura 46. Difração de raios- x para nanopartículas de óxido de ferro	81
Figura 47. Difração de raios-x das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.....	84
Figura 48. Espectro de difração de raios-x obtido do nanomaterial magnético.	85
Figura 49. Comparativo análises de difração de raios-x.	86
Figura 50. Na esquerda Nanomaterial magnético produzido nesse trabalho, no centro CNTs produzidos por Cottet (patente BR 10 2013 026766) a direita MWCNTs comerciais.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual obtida do óxido de ferro por EDS	57
Tabela 2. JCPDS 19 0629 (<i>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> v. 25 s.5 p.31, 1967), valores padrão para magnetita com respectivas intensidades e planos hkl.	81
Tabela 3. JCPDS 04-0755 (Haul and T. Schoon. <i>Z. Phys. Chem.</i> v.44 p. 216, 1939), valores padrão para maguemitita com respectivas intensidades e planos hkl.....	82
Tabela 4. JCPDS 33-0664 (<i>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> v. 25 s.18 p.37, 1967), valores padrão para hematita com respectivas intensidades e planos hkl.	82
Tabela 5. Composição superficial da magnetita tratada por plasma conforme análise EDS.....	58
Tabela 6. Composição superficial da magnetita com negro de carbono tratados por plasma.	59
Tabela 7. Análise de CHN do nanocompósito.	86

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

TGA – Análise termogravimétrica

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

MEV- FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

DRX- Difração de raios X

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

Ms – Magnetização de saturação

Mr – Magnetização remanente

Hc – Coercividade

CNT – Nanotubos de carbono (do inglês, *carbon nanotubes*)

ETL – Equilíbrio termodinâmico local

SWCNT – Nanotubos de carbon de parede simples (do inglês, *single-walled carbon nanotubes*)

DWCNT – Nanotubos de carbono de parede dupla (do inglês, *double-walled carbon nanotubes*)

MWCNT – Nanotubos de carbon de paredes múltiplas (do inglês, *multi-walled carbon nanotube*)

RBM – modos de vibração radial (do inglês, *radial breathing modes*)

DBD – descarga de barreira dielétrica

Te – temperatura dos elétrons

To – temperatura de espécies mais pesadas presentes no plasma

OH• - radical hidroxila

H• - radical hidrogênio

N• - radical nitrogênio

NO• - radical óxido de nitrogênio

O• - radical oxigênio

H_2O^* - água na forma excitada

sp^2 - carbono com hibridização sp^2

sp^3 - carbono com hibridização sp^3

PM – paramagnético

FM – ferromagnético

AFM – antiferromagnético

FIM - ferrimagnético

SPM - superparamagnético

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Nanotecnologia e nanocompósitos	16
2.2 Óxidos de Ferro	17
2.3 Magnetismo	18
2.4 Magnetita	19
2.5 Maguemita	20
2.6 Hematita	21
2.7 Carbono	21
2.7.1 Nanotubos de carbono	22
2.7.2 Negro de carbono	23
2.8 Plasma	23
2.8.1 Plasma Frio	25
2.8.1.1 Descarga faísca	26
2.8.1.2 Modificações estruturais/superficiais por plasma frio	26
3. OBJETIVOS	28
3.1. Objetivo geral	28
3.2 Objetivos Específicos	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Reagentes e equipamentos	29
4.2 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro	29
4.3. Reator de plasma frio	30
4.3.1 Tratamento das nanopartículas de óxido de ferro por plasma frio	31
4.3.2. Tratamento do óxido de ferro por plasma frio com adição de negro de carbono	31
4.4 Caracterização	32
4.4.1 Análise Termogravimétrica	32
4.4.2 Microscopias eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)	32
4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	33
4.4.5 Espectrometria Raman	34
4.4.6 Análises por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	34
4.4.7 Difração de Raios-x	34
4.4.8 Análise elementar (CHN)	35
4.4.9 Característica visuais da amostra e comparativo de solubilidade	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Análise termogravimétrica das nanopartículas de óxido de ferro ..	36
5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
5.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	48

5.3.4. EDS.....	54
5.4 Espectroscopia de energia dispersiva.....	52
5.5 Espectro Raman	56
5.7 Magnetômetro de amostra vibrante.....	69
5.8 Difração de Raios X (DRX).....	76
5.9 CHN Análise elementar	82
5.10 Característica visuais da amostra e comparativo de solubilidade ..	82
6. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS	84
7. CONCLUSÃO	86
REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

Das áreas que vem ganhando atenção científica nos últimos anos destaca-se a área de nanociências, que é o estudo dos fenômenos que envolvem a manipulação de materiais em escala atômica, molecular e macromolecular e da nanotecnologia, que trata da produção, caracterização e a aplicação de nanomateriais (Marcone, 2015).

A nanotecnologia e nanociências estudam materiais com partículas de tamanho na escala de nanômetros (10^{-9} m). O que faz essas áreas ganharem visibilidade encontra-se no fato de que as propriedades observadas nos materiais são relacionadas ao tamanho de suas partículas, tanto elétricas, óticas, magnéticas, catalíticas entre outras são dependem de um tamanho crítico, para que suas propriedades se tornem diferenciadas daquelas conhecidas na forma *bulk* (Zarbin, 2007).

Os nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. São classificados como materiais orgânicos ou inorgânicos, sendo que no primeiro grupo entram os nanotubos de carbono, fulerenos, dendrímeros e lipossomas, já no segundo grupo os óxidos de metais, metais e pontos quânticos (Marcone, 2015).

Nanotubos de carbono vêm recebendo atenção especial desde a sua descoberta em 1991, por possuírem estrutura eletrônica única, a mais alta resistência mecânica já observada e alta capilaridade. Devido a essas propriedades encontram-se aplicações para esses materiais em diversas áreas como aditivos de materiais, em células solares, semicondutores e vários outros (Ijima, 1991) (Marcone, 2015).

As nanopartículas de óxido de ferro são materiais que apresentam magnetização, são física e quimicamente estáveis e biocompatíveis (Wu et al 2015). São fortes candidatos a sofrerem polimorfismo induzido por temperatura, e apresentam diversas aplicações, como adsorventes, fotocatalizadores, na área médica, entre várias outras (Wu et al 2015).

A síntese de nanomateriais é um dos objetivos desse trabalho, que é dividido em três etapas descritas abaixo.

Na primeira etapa desse trabalho a síntese de nanopartículas de óxido de ferro é realizada por co-precipitação visando menor custo de produção, com menor tempo de síntese, pressão atmosférica e temperatura ambiente.

Na segunda etapa do trabalho, o óxido de ferro é tratado por plasma frio em meio aquoso usando o gás nitrogênio, com objetivo de verificar possíveis modificações no material e inserção de grupos nitrogenados.

Na terceira parte do trabalho, é preparado um nanomaterial), contendo nanotubos de carbono, formado partindo do óxido de ferro produzido por co-precipitação e negro de carbono, que são tratados por plasma frio com gás nitrogênio em meio aquoso. A verificação de algumas características físicas e químicas são estudadas a seguir.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanotecnologia e nanocompósitos

Os conceitos gerais de nanociência e nanotecnologia vem sendo desenvolvidos desde o início do século XX, devido a vários trabalhos importantes na fundamentação de seus conceitos centrais, entre eles, destacam-se: James Maxwell, em 1867 com o experimento conhecido como o demônio de Maxwell, uma pequena entidade é descrita como sendo capaz de manejar moléculas individualmente; Zsigmondy, em 1914 que estudou nanomateriais com tamanho na faixa de 10 nm; Langmuir e Blodgett que introduziram o conceito de monocamada, o que rendeu a Langmuir o prêmio um Nobel em 1932; Feynman, em 1958 onde a ideia da manipulação de átomos e moléculas individuais é introduzida (Dahman, 2017). O trabalho de Feynman previu que fenômenos como a gravidade teriam menor influência nos compostos, assim como a tensão superficial e forças de van der Waals teriam maior importância, quando trabalhando com matérias em nanoescala (Dahman, 2017) (Busquets and Mbundi, 2017).

O termo nanotecnologia foi introduzido em 1974 por Norio Taniguchi (Dahman, 2017). Desde a publicação de seu trabalho o termo nanotecnologia veio se tornando cada vez mais geral e abrange o estudo de partículas de até 100 nm (Dahman, 2017).

A nanotecnologia é hoje definida como o estudo que envolve produção, manipulação, uso e caracterização de nanomateriais. Uma nanopartícula é um material que apresenta dimensão entre 1-100 nm, já um nanomaterial é definido como um composto que contém nanopartículas ou um material com pelo menos uma dimensão mensurável entre 1-100 nm (Busquets e Mbundi, 2017).

Quando se trata de nanopartículas, a definição de tamanho é importante, as propriedades apresentadas pelo material, em relação aos materiais em *bulk* são particularmente diferentes. A definição de nanopartículas e nanomateriais foram adotadas para refletir a importância dessas propriedades nesses materiais (Busquets e Mbundi, 2017).

Os compósitos são um grupo de materiais formados por duas ou mais substâncias que combinadas adquirem características não observadas em não observadas em seus componentes individualmente (Mehl, 2011). Os compósitos que apresentam pelo menos um de seus componentes em escala nanométrica são denominados nanocompósitos (Mehl, 2011).

Os Nanocompósitos contendo nanotubos de carbono e nanopartículas de outros materiais, por exemplo, principalmente metais de transição, são um grupo importante nas ciências de materiais. Podem ser obtidas para esses nanocompósitos, propriedades físico-químicas únicas devido a efeitos sinérgicos que acontecem em materiais nanoparticulados de metais de transição com nanomateriais de carbono (Danikiewicz et al, 2017).

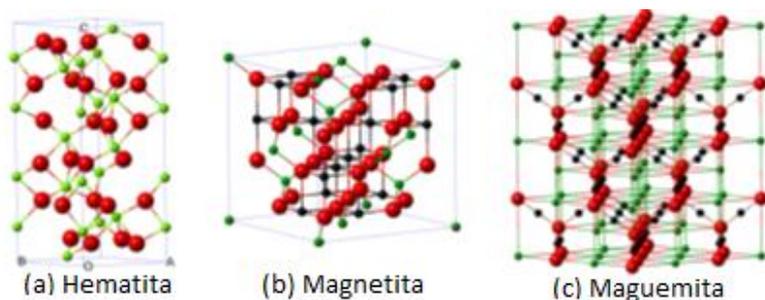
Além desses, os nanocompósitos magnéticos, apresentam as mais diversas aplicabilidades, como a remoção de poluentes, aplicação na medicina, indústria automobilística entre outros (Wu et al, 2015).

2.2 Óxidos de Ferro

Materiais classificados como óxidos de ferro, moléculas que são alvo de estudos na área de nanotecnologia, são comumente encontrados na natureza como minerais, possuem características não tóxicas e podem ser também sintetizados em laboratório com um baixo custo quando comparados a materiais de mesma complexidade (Jazirehpour, 2016). Na última década a síntese de partículas de óxidos de ferro nanoestruturadas vem sendo amplamente estudadas não somente pelo interesse científico, mas devido à grande aplicabilidade tecnológica, principalmente na área médica, devido a biocompatibilidade desses materiais com o corpo humano. Os óxidos de ferro nanoestruturados possuem estabilidade química e física e não são prejudiciais ao meio ambiente. (Wu et al, 2015).

Atualmente oito tipos de estruturas classificadas como óxido de ferro são conhecidos, dentre esses a hematita (α -Fe₂O₃), figura 1-a, a magnetita (Fe₃O₄), figura 1-b, e a maguemita (γ -Fe₂O₃), figura 1-c, são amplamente estudados devido as suas propriedades bioquímicas, magnéticas e catalíticas (Wu et al, 2015). Além disso, esses três óxidos de ferros são fortes candidatos a apresentarem polimorfismo envolvendo transição de fase induzida por temperatura (Wu et al, 2015).

Figura 1. Estrutura dos óxidos de ferro (a) hematita (b) magnetita (c) maguemita (Ref. Wu, W. et al 2014)



2.3 Magnetismo

Os materiais de forma geral mostram dois comportamentos fundamentais em relação ao momento de dipolo magnético atômico, podendo ser finito ($\mu_{at} \neq 0$) ou momento de dipolo magnético atômico igual a zero ($\mu_{at} = 0$), que não apresentam magnetismo.

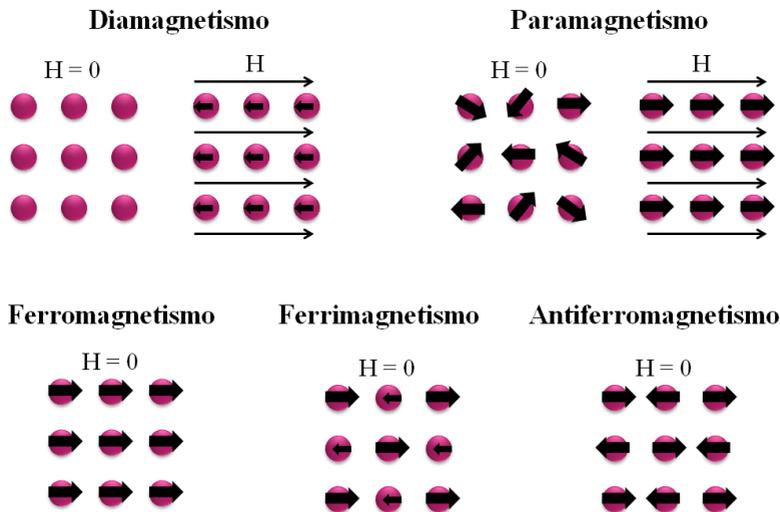
Os comportamentos magnéticos são representados na figura 2 e descritos como segue; comportamento paramagnético (PM) pode ser observado em materiais com $\mu_{at} \neq 0$, enquanto o ordenamento ferromagnético (FM), μ_{at} acoplado devido a interação magnética causa magnetização espontânea abaixo de certa temperatura, conhecida como temperatura de Curie (T_c), e acima dessa temperatura a energia térmica desordena os momentos magnéticos. Materiais FM possuem magnetização mesmo na ausência de campo magnético externo. Os materiais conhecidos como antiferromagnético (AFM) possuem ordenamento antiparalelo de μ_{at} , ou seja, possuem momentos magnéticos antiparalelos que se cancelam, com magnetização resultante igual a zero. Materiais ferrimagnético (FIM) possuem comportamento similar ao comportamento FM, com magnetização espontânea devido a momentos de dipolo antiparalelos de diferentes magnitudes, esse comportamento pode ser induzido nos materiais com a diminuição da temperatura, o que caracteriza uma transição magnética (Francisquini et al, 2014) (Letti 2013).

Alguns materiais sofrem transição magnética em uma determinada temperatura de PM para FM, essa temperatura é conhecida como temperatura de Curie (T_c), quando a transição é de PM para AFM a temperatura de transição é conhecida como temperatura de Neel (T_n)

(Francisquini et al, 2014). Materiais e possuem comportamento FM ou FIM possuem magnetização espontânea abaixo de T_c (Francisquini et al, 2014).

O magnetismo para nanopartículas, depois de determinado tamanho crítico, é conhecido como superparamagnetismo (SPM), explicado pela teoria de Brown e Neel. Nessa teoria, considera-se que os momentos magnéticos no interior de cada nanopartícula se movem coerentemente de forma que o magnetismo total pode ser representado por um único vetor de magnitude (Amorin, 2011).

Figura 2. Comportamentos magnéticos dos materiais (Letti, 2013)



2.4 Magnetita

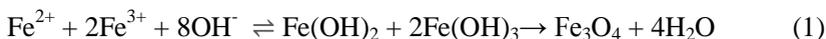
A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido metálico comum na natureza, exibe características interessantes por ter em sua estrutura tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} . Em sua estrutura todos os íons Fe^{2+} ocupam metade dos sítios octaédricos e o Fe^{3+} ocupa o restante dos sítios octaédricos e tetraédricos (Suppiah et al, 2016). Possui uma face centrada em uma estrutura espinelio (cristalização em sistema cúbico com hábito octaédrico) inversa com 32 íons O^{2-} ocupando os vértices em uma rede cúbica de face centrada (Francisquini et al, 2017) (Wu et al, 2015).

A magnetita possui transição de PM para FIM em $T_c = 850\text{K}$, em escala *bulk*, e $T_c = 738\text{K}$ em escala nanométrica, mas possui magnetização com configuração descompesada que resulta na sua magnetização espontânea (Francisquini et al, 2017) (Blaney, 2007).

A magnetita pode ser sintetizada em laboratório de diversas formas, tais como: co-precipitação, microemulsão, decomposição térmica, redução química e métodos hidrotérmicos (Ren et al, 2017). Das aplicações que a magnetita nanoparticulada apresenta encontram-se: imagens de ressonância magnética, tratamento de águas residuais, terapia do câncer, pigmentos e catalisadores dentre tantas outras (Ren et al, 2017) (Su, 2017).

Um dos métodos para a síntese da magnetita é o método de co-precipitação que consiste em uma titulação de uma solução de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em temperatura ambiente ou sob temperatura elevada. O tamanho, forma e composição do produto magnético serão dependentes dos tipos de sais utilizados, da estequiometria e da temperatura de reação, do pH e da média da força iônica (Su, 2017) (Wu et al 2015).

A equação que define essa reação por esse método pode ser simplificada como:



O efeito da morfologia no magnetismo da magnetita vem sendo estudado e tem direcionado os estudos de síntese da magnetita nanoparticulada de forma que a morfologia mais adequada seja obtida de acordo com a magnetização necessária requerida (Chen et al, 2017).

2.5 Maguemita

A maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o segundo polimorfo de óxido de ferro mais estável, possui estrutura espinélio que, comparada a magnetita, que possui tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} em sua estrutura, a maguemita possui todos os átomos de ferro na forma Fe^{3+} e a neutralidade da molécula se mantém devido a presença de vacâncias em sua estrutura cristalina (Wu, 2015) (Sarta, 2016). Cada unidade da estrutura da maguemita possui 32 O^{2-} , 21 $1/3$ Fe^{3+} e 2 $1/3$ sítios desocupados (Wu et al, 2015). A maguemita é considerada a magnetita completamente oxidada e é um semi-condutor com bandgap de 2,0 eV (Wu et al, 2015).

A maguemita possui ordenamento ferrimagnético e possui valor alto T_n em 928 K, devido a sua grande estabilidade e baixo custo possui

diversas aplicações (Sarta et al, 2016), onde destaca-se a área da biomedicina, como grande parte dos óxidos de ferro, devido a biocompatibilidade e a possibilidade de manipulação com campo magnético externo (Wu, 2015). Também é estudada na área de spintronics, que sugere a utilização da maguemita como barreira magnética de tunelamento (Wiemann, et al 2000).

A síntese da maguemita pode ser feita de várias formas, como a co-precipitação (Faraji et al, 2010), microemulsão (Faraji et al, 2010), spray químico de pirolise (Sartas, 2016) e síntese eletroquímica (Chougale, 2014).

2.6 Hematita

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro termodinamicamente mais estável encontrado na natureza, estrutura da hematita possui no Fe^{3+} orbitais d vazios misturados com alguns orbitais 2p não ligantes do Oxigênio. Os sítios octaédricos são ocupados por Fe^{3+} em dois terços, que são confinados em uma rede hexagonal fechada (Wu, 2015).

O possui momento magnético líquido próximo a zero devido a spins antiparalelos que compensam uns aos outros, o que fornece a hematita característica antiferromagnética abaixo de 258 K, acima dessa temperatura é considerada fracamente ferromagnética e possui T_c em 948 K (Ponomar et al, 2018) (Amorin, 2011). É um semi-condutor com band gap de 2,3 eV (Wu, 2015).

A hematita é muito resistente a corrosão e um precursor na síntese de magnetita e de maguemita, possui diversas aplicação, entre elas, como sensor de gás, pigmentos, na área de catálise (Wu et al, 2015), fotoquímica (Bora et al, 2013).

2.7 Carbono

O desenvolvimento da nanotecnologia fez com que as pesquisas de nanomateriais de carbono tenham ganhado um foco diferente, onde suas aplicabilidades aparecem em diversas áreas do conhecimento como a ótica, eletroquímica, mecânica e tribológica (Zhai et al, 2017). Nanomateriais de carbono despertam o interesse científico devido a várias propriedades interessantes, como boa resistência a corrosão, condutividade térmica, comportamento mecânico e suas diversas morfologias (Zhai et al, 2017).

O carbono possui vários estados de hibridização (sp , sp^2 , sp^3), que podem favorecer a formação de diferentes ligações químicas e possui capacidade de formar ligações químicas com praticamente todos os elementos. Devido seus vários estados de hibridização, possui diversos alótropos: grafenos, fulerenos, nanotubos de carbono (CNT) (Peng et al, 2014)

A pesquisa e o desenvolvimento expandiram em muito as aplicações do carbono além dos alótropos grafite e diamante, principalmente pela descoberta dos nanomateriais de carbono. Desses novos materiais, os mais comuns são os fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno, porém vários outros vem sendo estudados, como grafino, grafidino, grafono e grafano (Peng et al, 2014) (Avirdsson et al, 2017).

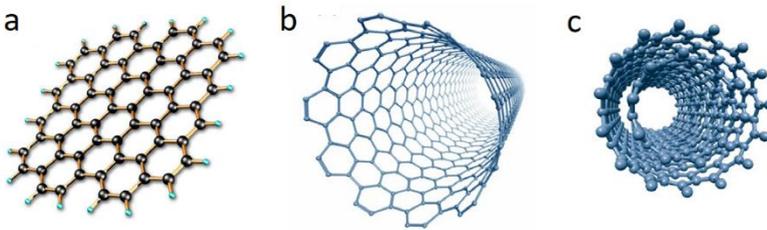
Os nanomateriais de carbono apresentam características de interesse tecnológico, como a redução do consumo energético quando usados em lubrificantes sólidos (Zhai et al, 2017), aplicação em células solares (Paul et al, 2017), nanomedicina (Kim et al 2017) entre outros.

2.7.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNT) foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez em 1991, pelo pesquisador Sumio Iijima, por evaporação de descarga de arco (Zhai et al, 2017) (Kim, 2017). Os CNTs possuem estrutura cilíndrica de carbono sp^2 , com dimensões, tamanho, diâmetro e número de paredes controláveis (Zhai et al, 2017; Kim, 2017).

CNTs de parede simples, figura 1-b, são constituídos pelo enrolamento de uma folha de grafeno, figura 1-a, a partir de seu próprio eixo formando, são chamados uma estrutura cilíndrica de SWCNT (*single walled carbon nanotubes*) (Sano, et al 2003). Já quando os CNTs possuem parede múltipla, constituídos por duas ou mais folhas grafeno se enrolam de forma concêntrica como em um tubo coaxial, são conhecidos como MWCNTs (*multi walled carbon nanotubes*), sendo a distância entre as folhas de grafeno nesses tubos muito similar a distância das folhas de grafeno na estrutura do grafite de, duas ou mais folhas de (Zarbin e Oliveira, 2013).

Figura 3. Estruturações do carbono: a) grafeno, b) SWCNT, c) MWCNT (Imagem adaptada de Zarbin, 2013)



CNTs apresentam propriedades elétricas distintas dependentes da quiralidade, que é definida como a forma da estruturação geométrica do material, ou seja, o ângulo que especifica como os hexágonos das folhas de grafeno nas paredes do tubo está orientado em relação ao eixo. SWCNTs podem apresentar característica metálicas ou semicondutora que são dependentes da quiralidade, já MWCNT sempre apresentam caráter de condutividade metálica (Grabowski et al, 2017) (Zarbin e Oliveira, 2013).

2.7.2 Negro de carbono

O negro de carbono, também conhecido como negro de fumo ou *carbon black* (CB) é uma classe de materiais constituídos essencialmente por carbono, obtidos pela combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos (Baldissareli, 2012). É um produto comercial, com característica amorfa e é classificado de acordo com o método de produção (Baldissareli, 2012).

Possui estrutura coloidal na forma de esferas que formam agregados, sua estrutura é finamente dividida que possui grande área superficial (Zucolloto, 2006). As aplicações para o CB são das mais diversas, como carga para elastômeros, tintas e plásticos que tem por objetivo a modificação de propriedades mecânicas, elétricas e ópticas (Baldissareli, 2012).

2.8 Plasma

Plasma é o “quarto estado da matéria” e pode ser definido como um gás parcialmente ou completamente ionizado. O plasma é composto por elétrons, espécies neutras, fótons, íons e espécies excitadas, que podem ser geradas em laboratório pela descarga elétrica entre dois eletrodos (Kalia, et al, 2013) (Jiang, et al, 2014). A diferenciação do plasma para o gás é feita devido a condução de eletricidade, no plasma íons livres são capazes de conduzir eletricidade e possuem resposta positiva em relação aos campos magnéticos, diferentemente dos gases (Friedman, 2008).

Plasmas são comuns na natureza, temos como exemplos a coroa solar, nebulosas, vento solar, aurora boreal, entre outros. Plasmas também podem ser produzidos em laboratório e são subdivididos em três categorias: plasma físicos, plasma térmicos e os plasmas frios (Fellipini et al, 2005) (Friedman, et al, 2008).

As características do plasma favorecem uma gama de aplicações em diversas áreas, principalmente pela capacidade de produzir alta densidade de espécies quimicamente ativas (Friedman et al, 2008).

No plasma, como em qualquer gás, a temperatura é determinada pela energia média das partículas e seus graus de liberdade relevantes (translacional, rotacional, vibracional e alguns relacionados a transição eletrônica). O plasma caracteriza um sistema multicomponente e nele é capaz de existir múltiplas temperaturas, diferenciadas pela energia cinética de cada partícula presente no sistema (Fridman, 2008).

Os elétrons presentes no plasma recebem energia proveniente do campo elétrico e essa energia é parcialmente transferida para partículas mais pesadas, ou seja, inicialmente, a temperatura dos elétrons é maior do que a temperatura das partículas mais pesadas. (Fridman, 2008).

A temperatura dos elétrons e de outras partículas mais pesadas presentes no sistema de plasma são diferentes, devido ao efeito Joule. Quando a temperatura dos elétrons e das partículas mais pesadas são similares, é criado um equilíbrio termodinâmico local (ETL), nesse sistema, considera-se que a temperatura dos elétrons e das outras partículas são equivalentes ($T_e \sim T_0$), nessas condições o plasma é conhecido como **plasma térmico** (Fridman, 2008).

Vários sistemas de plasma não se encontram em ETL e são caracterizados por diferentes temperaturas, relacionadas a partículas com seus determinados graus de liberdade. A temperatura dos elétrons em relação a partículas pesadas, fora de ETL, é sempre maior ($T_e \gg T_0$)

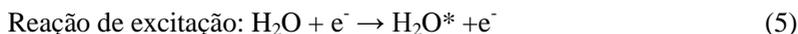
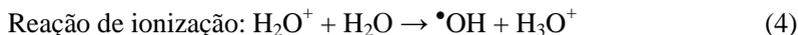
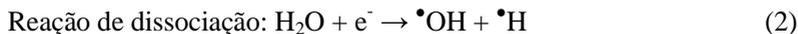
e o plasma nessas condições é conhecido como **plasma frio** (Fridman, 2008).

2.8.1 Plasma Frio

O plasma frio é considerado uma fonte eficiente na geração de espécies radicalares, íons, átomos excitados, radiação uv dentre outras espécies. Devido a versatilidade encontrada nos sistemas de plasma frio, são encontradas aplicações em diversas áreas, como tratamento de efluentes, a descontaminação do ar, desativação de vírus e bactérias, limpeza e esterilização, catálise, modificações estruturais, dentre outras (Fridman, 2008).

Descargas elétricas de alta voltagem são uma forma de produção direta de plasma frio, que em meio gasoso acelera os elétrons em um campo elétrico, induzindo a quebra das moléculas do gás. No reator de plasma, os elétrons com alta energia colidem com as moléculas no gás, produzindo várias reações em cadeia, dentre as reações que ocorrem temos: excitação, ionização, multiplicação de elétrons e a formação de átomos e geração de compostos metaestáveis (Istadi, 2006) (Benetoli, 2011).

As colisões inelásticas, são as mais importantes no plasma, pois levam a reações de ionização e excitação (Bogaerts, 2012). Quando o meio reacional é aquoso, espécies como OH· e H· são produzidas via dissociação, o que pode levar a estados mais energéticos de excitação, as seguintes reações podem ocorrer (Jiang et al, 2014):



O relaxamento do estado energético adquirido pelas moléculas pode ocorrer das seguintes formas (Jiang et al, 2014):





Quando se utiliza o gás nitrogênio para a geração do plasma usando como barreira dielétrica a água, as seguintes reações podem ocorrer (Bian et al 2013):



As características obtidas pelo plasma frio são dependentes do tipo de descarga e reator empregados (Istadi, 2006).

A temperatura do gás pode ser próxima a temperatura ambiente, enquanto a temperatura alcançada pelos elétrons pode ser a ordem de 10^4 a 10^5 K em um sistema DBD (Istadi, 2006).

Vários tipos de descargas podem ser produzidos a pressão atmosférica como: descarga corona, descarga de barreira dielétrica, descarga deslizante (*gliding discharge*), descarga luminosa (*glow discharge*) e a descarga do tipo faísca (*spark discharge*), sendo que a última foi utilizada nesse trabalho (Benetoli, 2011).

2.8.1.1 Descarga faísca

A descarga do tipo faísca é gerada quando o plasma é produzido em pressão atmosférica quando o campo elétrico é gerado por um gap maior do que 6 cm entre o eletrodo e o dielétrico. Como consequência dessas condições a quebra das moléculas do gás gera um grande número de microdescargas, que podem ser observadas. Essas microdescargas caracterizam o mecanismo de quebra do tipo faísca (Fridman, 2008) (Benetoli, 2011).

A faísca é observada quando a corrente “*streamer*” conecta os dois eletrodos e nem a fonte nem a barreira dielétrica previnem o crescimento da corrente. As quebras geradas a partir das correntes produzidas das avalanches primárias de elétrons são transformadas na

faísca quando o campo elétrico gerado chega a valores comparáveis ao externo (Benetoli, 2011) (Fridman, 2008).

2.8.1.2 Modificações estruturais/superficiais por plasma frio

Dependendo da química do plasma e da composição do gás utilizado, as espécies reativas geradas pelo plasma podem causar efeitos diferentes nos materiais que estão sendo tratados, ligando-os a substratos, gerando uma fina camada de deposição e alterar a estruturação superficial do material (Ritts, 2010) (Prado, 2016).

Vários estudos de modificação superficial e de modificações de estruturas vêm sendo desenvolvidos com as mais diversas aplicabilidades, como na área odontológica na modificação de dentinas (Ritts, 2010), modificação de substratos dentários (Chen, 2013), na área da química, com estudos morfológicos de superfícies de polímeros (Felix, 2017), modificação de ZnMgAl-LDHs para utilização como adsorvente (Tao, 2017), na área de materiais, modificações em gutta-percha (Prado, 2016).

Materiais de carbono também são alvo de estudo para modificação estrutural por plasma, como: produção de nanotubos de carbono hidrofílicos (Cottet, 2015), síntese e modificação de nanomateriais de carbono (Sun, 2016), modificação superficial de carbono ativado com ácido fosfórico (Wu, 2018).

Nesse trabalho, o tratamento por plasma frio é utilizado no tratamento de óxido de ferro e para produção de um nanomaterial magnético de carbono, conforme metodologia.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Produzir nanomateriais magnéticos por plasma frio a partir de nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxidos de ferro magnéticas por co-precipitação.
- Modificar nanopartículas de óxido de ferro por plasma frio de nitrogênio em meio aquoso.
- Produzir nanomateriais por plasma frio de nitrogênio em meio aquoso a partir de óxido de ferro e negro de carbono, que podem vir a ser nanocompósitos.
- Caracterizar os materiais produzidos e modificados.
- Avaliar as modificações superficiais e estruturais produzidas pelo plasma frio de nitrogênio em meio aquoso.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho são de grau analítico (P.A.) e foram utilizados sem purificação prévia. Os reagentes utilizados foram:

- Gás nitrogênio (White Martins)
- Cloreto de ferro (Vetec)
- Sulfato de ferro (Lafan Química fina LTDA)
- Hidróxido de sódio (Vetec)
- Negro de carbono produzido pela degradação térmica do CH_4 em plasma térmico conforme metodologia desenvolvida por Baldissareli, 2012
- Natubos de carbono de parede multipla (Nanostructural & amorphose materials Inc).

Os equipamentos utilizados para as sínteses foram:

- Agitador mecânico (JK)
- Variador de tensão (Variak)
- Transformador de alta tensão 12kV (Neome)
- Balança analítica modelo MARK 210A (Bel equipamentos analíticos)
- Banho termostático MQBTC 99-20 (Microquímica)
- Reator de plasma
- Equipamentos utilizados para caracterização no item 4.4.

4.2 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

A síntese de nanopartículas de óxido de ferro foi realizada pelo método de co-precipitação. Em um béquer de 250 mL foram adicionados 5 mL de solução de sulfato de ferro de 1 mol.L⁻¹ e 10 mL de solução de cloreto de ferro 1 mol/L. A solução foi mantida sob agitação de 780 a 800 rpm e hidróxido de amônia 1,5 mol.L⁻¹ foi adicionado com gotejamento lento. O pH da solução foi mantido entre 9 e 11. No final do processo a solução ficou incolor, adicionou-se água em excesso e ajustou-se o pH em $\approx 7,0$. Em seguida o líquido sobrenadante foi removido, adicionou-se água destilada sobre as nanopartículas e deixadas sob agitação por 1 hora.

Após a agitação o sólido foi filtrado em um funil simples por gravidade e o produto colocado em estufa a 50 °C para secar por 24 h. Antes de serem usadas as nanopartículas de óxido de ferro foram separadas (dispersas) usando um pistilo e gral de porcelana e encaminhadas para caracterização.

4.3. Reator de plasma frio

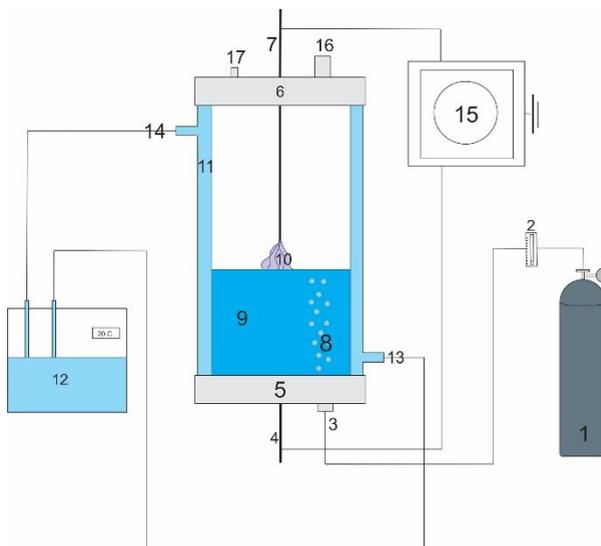
O reator de plasma frio utilizado nesse trabalho foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do laboratório 214 do Departamento de Química–UFSC, por Benetoli, 2011. O sistema é composto por um reator cilíndrico de vidro borossilicato de capacidade para 200 mL com uma camisa de água externa que é ligada diretamente a um banho termostatzado, utilizada para controle da temperatura.

O sistema utilizado para os experimentos de plasma frio é do tipo ponta-ponta, conforme mostrado na Figura 3. O sistema pode ser caracterizado como um reator de descarga de barreira dielétrica. Todos os experimentos realizados nesse sistema ocorreram em meio aquoso.

O reator é fechado com duas tampas de teflon. A tampa inferior do reator tem uma entrada para eletrodo e uma entrada para o gás. Essa entrada de gás tem controle de vazão regulado por um rotâmetro, que é diretamente conectado ao cilindro de gás, essa entrada de gás também tem por função a agitação da fase aquosa. Já a tampa superior possui uma entrada para eletrodo e uma saída de gases, que durante os experimentos é recoberta com lã de vidro. Ambos os eletrodos são posicionados concêntricamente nas suas devidas tampas e para geração do plasma são conectados a um transformador de alta tensão.

Todos os experimentos de plasma foram conduzidos no sistema apresentado na Figura 3, e ocorreram com temperatura controlada pelo banho termostatizado em 20 °C sob pressão atmosférica usando fonte de alta tensão de 12 kV, potência até 60 W e fluxo de N₂ regulado em 0,1 L min⁻¹.

Figura 4. Desenho esquemático do sistema de plasma frio.



Onde: (1) Cilindro de gás; (2) rotâmetro; (3) entrada de gás; (4) eletrodo inferior; (5) tampa de teflon inferior; (6) tampa de teflon superior; (7) eletrodo superior; (8) bolhas de gás/agitação desolução; (9) meio líquido; (10) descarga de plasma; (11) camisa de água; (12) banho termostatizado; (13) entrada de água do banho termostatizado; (14) saída de água do banho termostatizado; (15) transformador de alta tensão; (16) saída de gás; (17) entrada com tampa de teflon para o reator.

4.3.1 Tratamento das nanopartículas de óxido de ferro por plasma frio

No reator de plasma usou-se 100 mL de água e 1 g de nanopartículas mantendo-se constantes os parâmetros elétricos: fonte de alta tensão de 12 kV, potência 60 W e fluxo de N₂ regulado em 0,1 L

min^{-1} . O tratamento por plasma foi de 120 min e em seguida a amostra foi decantada seca em estufa a 50 °C e armazenada para posterior caracterização.

4.3.2 Tratamento das nanopartículas de óxido de ferro por plasma frio com adição de negro de carbono

O nanocompósito foi produzido pelo tratamento de plasma a partir do óxido de ferro nanoparticulado e de negro de carbono produzido a partir da degradação térmica do metano. Quantidades equivalentes em massa, 0,5 g de ambos os precursores foram adicionados a 100 mL de água previamente colocada no reator.

O tratamento por plasma foi realizado usando os seguintes parâmetros: fonte de alta tensão de 12 kV, potência elétrica de aproximadamente 42 W e fluxo de N_2 regulado em $0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 120 min. Após toda a verificação do sistema, o variador de tensão é ligado gerando o plasma na ponta do eletrodo superior e o tratamento é mantido por 120 min.

Ao final de 120 min, a fase aquosa adquiriu características homogêneas, ou seja, o plasma produziu um nanocompósito de nanopartículas de óxido de ferro recoberto com negro de carbono hidrofílico.

O produto foi recolhido em um béquer e colocado na estufa a 50 °C para a secagem e encaminhado para caracterização.

Para comparação foi preparada uma amostra contendo 0,5 g de nanopartículas de óxido de ferro e 0,5 g de negro de carbono misturados mecanicamente sem tratamento de plasma.

4.4 Caracterização

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50 disponível no laboratório de cristais líquidos presente no Bloco da Colina no Departamento de Física.

As amostras conduzidas a essa análise foram submetidas a atmosfera oxidante (ar atmosférico) e atmosfera inerte (N_2), com fluxo de gás regulado em 20 mL/min e rampa de aquecimento com taxa de $10 \text{ C}^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ até 1000 °C. A cela utilizada para as análises foi uma cela de platina.

4.4.2 Microscopias eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de energia dispersiva (SEM-FEG EDS)

A análise de EDS possibilita a varredura de uma região amostra a partir da emissão de raios-x característicos onde obtém-se resultados qualitativos e semi-quantitativos da composição elementar da amostra na região analisada (Duarte et al, 2003).

As microscopias de varredura por emissão de equipamento foram realizadas e equipamento FE-SEM JEOL JSM-6701F e encontram-se disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

As amostras para microscopia conduzidas no equipamento de SEM-FEG acoplado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva) foram preparadas em suportes stubs, previamente limpos com acetona e secos onde é adicionada uma cola de prata é depositada para suportar a amostra sólida, que é posteriormente recoberta com uma cola de ouro, armazenada para secar para posterior análise no microscópio.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia de transmissão foi realizada em equipamento MET-JEM-2100 MET que se encontra disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC.

As amostras para microscopia foram preparadas em suportes chamados “grids”. A amostra sólida é colocada em um bequer com solução de álcool isopropílico e levada ao ultrassom por cerca de 2 min, após esse período uma alíquota da amostra foi pipetada sob o “grid” e armazenada para secar e posteriormente ser analisada no microscópio.

4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho é de uso muito comum, pois grande parte dos compostos orgânicos e inorgânicos que possuem ligações covalentes absorvem ou emitem várias frequências de radiação nessa região do espectro eletromagnético(Skoog et al, 2002). Compostos que possuem momento de dipolo variável em função do tempo e ligações químicas não simétricas são propensos a adsorção de radiação infravermelha, o que faz a técnica ser empregada comumente para identificação dos grupos funcionais presentes na amostra (Skoog et al, 2002).

As amostras para análises de FTIR foram realizadas em pastilhas, onde uma pequena quantidade da amostra é macerada com aproximadamente 200 mg de KBr até a obtenção de um pó fino. O pó fino obtido é colocado em um pastilhador que é submetido a uma prensa sob 10 toneladas. As pastilhas foram analisadas, após ser realizada a calibração do equipamento com uma pastilha contendo somente KBr em espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, disponível no LabInc, no Departamento de Química.

4.4.5 Espectroscopia Raman

A análise de Raman é uma ferramenta que possibilita uma análise detalhada da amostra devido ao espalhamento de luz onde obtém-se informações das espécies presentes na amostra e seus modos vibracionais ativos, que são dependentes de parâmetros como arranjo atômico, interações entre as moléculas e simetria cristalina (Letti, 2013).

As amostras para análise de Raman foram preparadas colocando-se uma pequena quantidade da amostra em uma lâmina de microscópio de forma a comprimir de forma efetiva a amostra. As lâminas com as amostras foram analisadas em Espectrômetro Raman Renishaw InVia com laser verde de argônio com comprimento de onda 514 nm disponível no Labmat no bloco B do departamento de engenharia mecânica na UFSC.

4.4.6 Análises por Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

As análises de VSM fornecem valores de magnetização de saturação (M_s) quando todos os domínios do material estão alinhados com o do campo magnético externo, coercividade (H_c), que é a intensidade do campo magnético necessária para remover a magnetização de uma amostra, e magnetização remanente ou remanência (M_r), indução magnética que permanece na amostra quando o campo magnético é igual a zero (Dalt, 2008) (Bird, 2009).

As amostras para análise em VSM foram preparadas pesando-se exatamente 0,9 mg em um filme de teflon, esse filme foi colocado no fundo de um pequeno tubo de quartzo, nesse tubo foi acomplada uma haste de quartzo que foi fixada com um filme de teflon. As medidas de magnetização foram realizadas com campo magnético variando de -20000 Oe até 20000 Oe em temperatura ambiente.

As análises de VSM foram realizadas em equipamento da marca Micro-Sense disponível no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies no Bloco da colina no Departamento de Física da UFSC.

4.4.7 Difração de Raios-x (DRX)

A análise de difração de raios-x é utilizada na identificação de estruturas cristalinas e é uma ferramenta muito útil para o entendimento das propriedades do material devido a informações da organização cristalina do mesmo.

As amostras de difração de raios-X foram analisadas em equipamento da marca Enraf-Nonius, modelo Cade disponível no Departamento de Química da UFSC em Laboratório da Central de Análises. As análises foram efetuadas com varredura de 5 a 90 Θ para o óxido de ferro, de 10 a 60 Θ para o óxido de ferro tratado por plasma e de 10 a 90 Θ para o nanocompósito com incremento de 0,06 graus e tempo de 2 segundos por frame.

4.4.8 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada na Central de análises do Departamento de Química da UFSC em Analisador Elementar CHNOS, Modelo EA1110 CHNS-O da marca CE Instruments.

4.4.9 Característica visuais da amostra e comparativo de solubilidade

Para comparação visual das amostras foram utilizados três frascos com tampa de aproximadamente 2 mL. Em cada frasco foi adicionado água deionizada, em um dos frascos foi adicionado uma pequena quantidade da amostra do nanomaterial, produzido conforme descrito na sessão 4.4.2, no outro frasco foi adicionado 50 mg a amostra de CNTs produzidos por Cottet (patente BR 10 2013 026766), e no último frasco foi adicionado 30 mg a amostra de MWCNT comercial. Os três frascos com as amostras foram agitados.

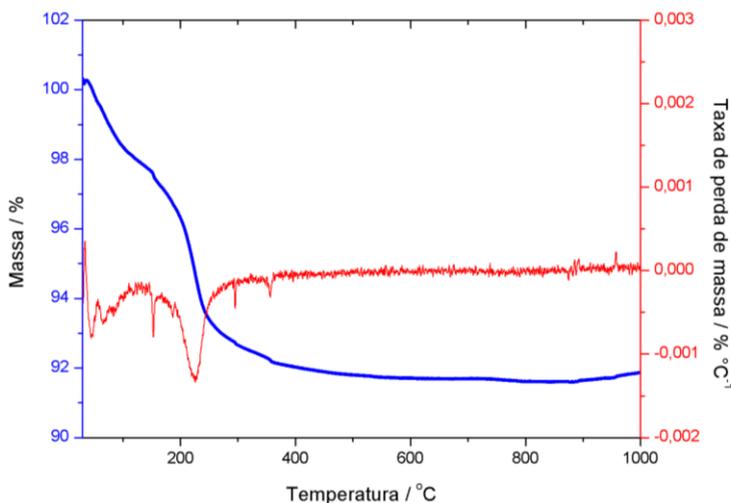
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para as nanopartículas de óxido de ferro, para as nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma e para o material magnético.

Nas figuras 5 e 6 são apresentados os gráficos correspondentes às análises de TGA em atmosfera inerte e oxidante respectivamente para as amostras de nanopartículas de óxido de ferro, a fim de se comprovar a estabilidade térmica do material.

Figura 5. Análise termogravimétrica das nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera inerte (N_2)

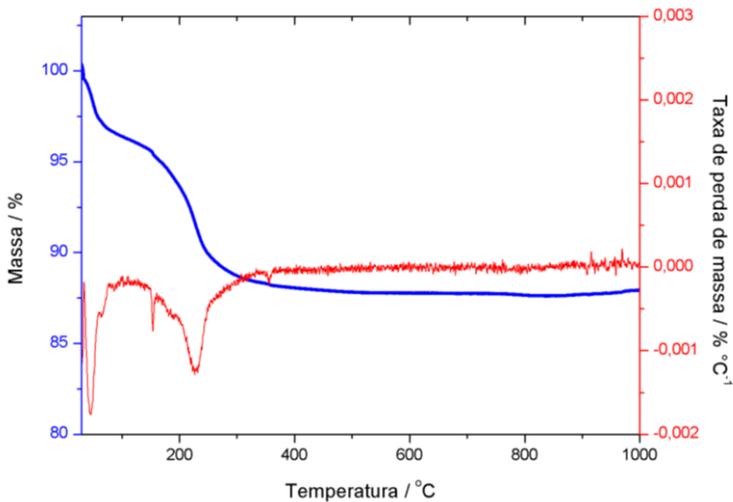


Para o óxido de ferro nanoparticulado, figura ao ser submetido a análise de TGA em atmosfera inerte produziu o perfil observado na figura 5, onde é observada a perda de massa de 8,8% até a temperatura de 250 °C. Essa perda de massa é associada à perda de umidade da amostra. O material produzido não apresentou sinal de decomposição entre 300 °C a 1000 °C. O óxido de ferro possui ponto de fusão na faixa de temperatura de 1500 °C, dessa forma, a faixa de temperatura utilizada

na análise não eram esperadas perdas de massa significativas, comprovando a estabilidade do material.

Morel et al, 2013 analisaram por TGA magnetita nanoparticulada sintetizada a partir da magnetita mineral. A análise de TGA para comprovação de estabilidade mostrou a perda de umidade na mesma faixa de temperatura que o óxido de ferro sintetizado nesse trabalho. et al, 2013 observadas mostrou perdas de massa em temperaturas um pouco superiores devido a presença de matéria orgânica proveniente do mineral utilizado para a síntese.

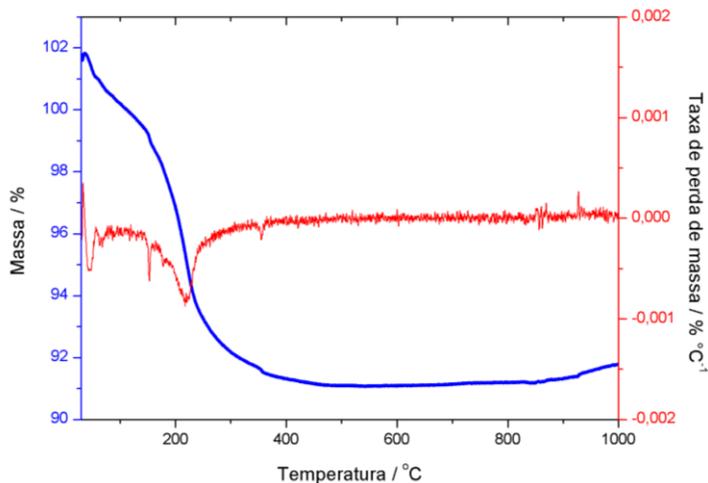
Figura 6. Análise termogravimétrica das nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera oxidante (ar sintético)



A análise por TGA das nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera oxidante, figura 6, mostrou um resultado semelhante ao da figura 5, com perda de massa de 13%, referentes a perda de umidade da amostra até 250 °C.

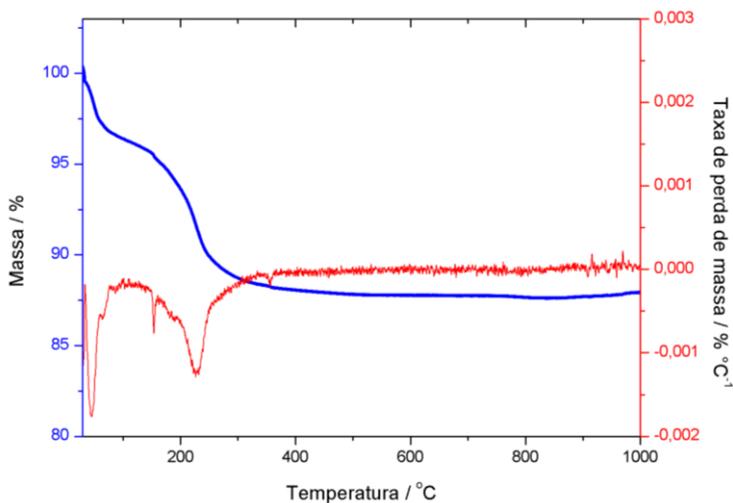
Nas figuras 7 e 8 são apresentados os gráficos correspondentes às análises de TGA em atmosfera inerte e oxidante respectivamente para as amostras de nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.

Figura 7. Análise termogravimétrica óxido de ferro tratado por plasma em atmosfera inerte.



Na figura 7, observa-se que a perda de massa para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma em atmosfera inerte foi de 9% na faixa de temperatura referente a perda de umidade da amostra, até 250°C.

Figura 8. Análise termogravimétrica óxido de ferro tratado por plasma em atmosfera oxidante.

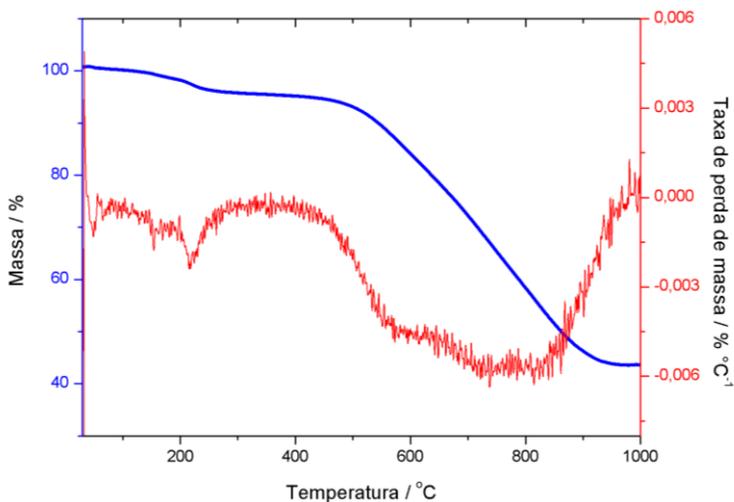


O TGA realizado em atmosfera oxidante, figura 8, mostra uma perda de massa de 14 % na região até 250 °C, relacionado a perda de umidade da amostra.

O percentual de perda de umidade nas amostras tratadas por plasma foi um pouco maior em ambas as análises. Esse resultado pode ser apenas devido ao aumento da umidade nas amostras, como pode também ser devido a dessorção de gases da superfície das amostras pela ação do tratamento do plasma de nitrogênio.

Nas figuras 9 e 10 são apresentados os gráficos correspondentes às análises de TGA em atmosfera inerte e oxidante respectivamente para as amostras do nanomaterial de carbono magnético.

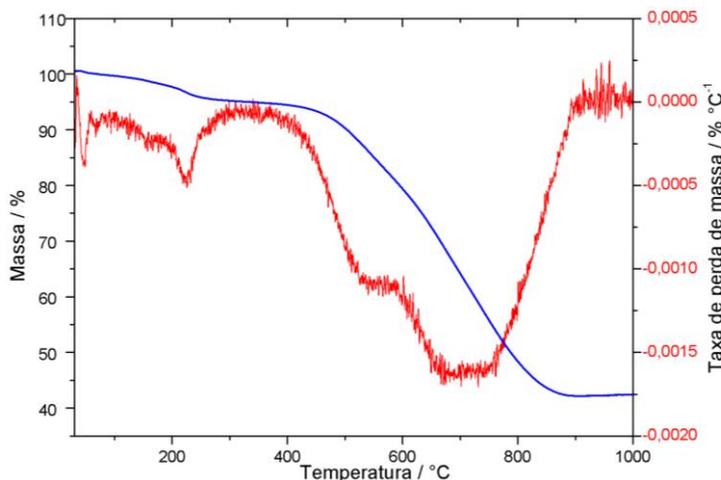
Figura 9. Análise termogravimétrica do nanomaterial de carbono e óxido de ferro produzido por plasma em atmosfera inerte.



Na figura 9 pode-se verificar uma grande região de perda de massa com dois pontos de volatilização entre 450 – 850 °C, conforme o dTGA. Perdas de massa na região entre 500-700 °C são associadas a estruturas de CNTs (Mezalira e Brown, 2013), nessa região da figura 9, observa-se que 27% da massa da amostra foi volatilizada. Já a região entre 700-870 °C observa-se a volatilização do grafite (Calixto, 2008), que nessa análise foi de 24%.

Morsy et al, 2014, fez a síntese de MWCNT, as análises de TGA de Morsy mostraram a degradação dessas estruturas na região de 528-634 °C, características que confirmam a presença deste tipo de estruturação de MWCNT neste trabalho.

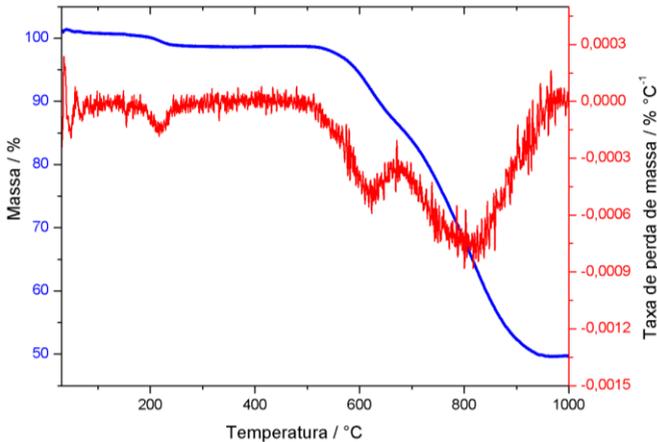
Figura 10. Análise termogravimétrica do nanomaterial de carbono e óxido de ferro produzido por plasma em atmosfera oxidante.



O TGA em atmosfera oxidante, figura 10 mostra uma região de perda de massa, com dois pontos de volatilização conforme a curva de dTGA, correspondendo a 50% da amostra. Observa-se que essa volatilização, inicia na região de 450 °C e ocorre até 850 °C. A primeira região é observada entre 450-700 °C, corresponde a 15% da massa da amostra, pode ser associada a MWCNT ou alguma forma alotrópica do carbono com diferente estabilidade. Na região entre 700-870 °C, observa-se a volatilização de estruturas de grafite, que corresponde a 30% da massa da amostra. O gráfico de TGA observado em atmosfera inerte é muito similar ao obtido em atmosfera oxidante, porém possui menos perda de massa, ocasionada pela mudança de atmosfera.

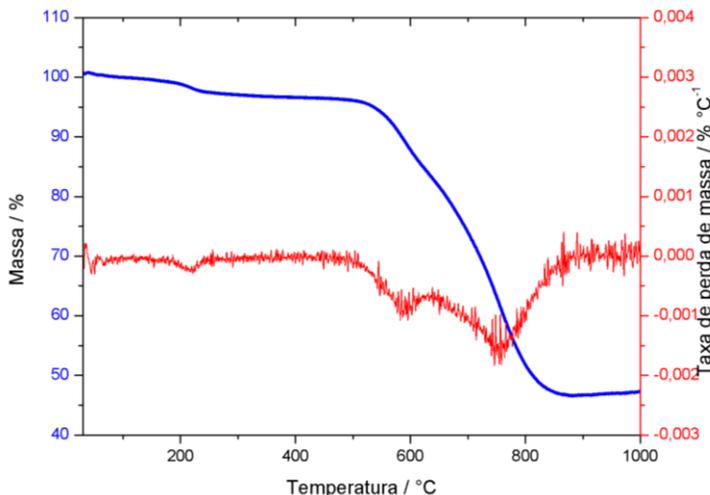
Nas figuras 11 e 12 são apresentados os gráficos correspondentes às análises de TGA em atmosfera inerte e oxidante respectivamente para as amostras de negro de carbono e óxido de ferro.

Figura 11. Análise termogravimétrica do óxido de ferro com negro de carbono atmosfera inerte.



Na figura 11, verifica-se uma região, com dois pontos de volatilização de materiais carbonosos correspondente a 48 % da amostra. A primeira região de volatilização é observada no gráfico entre 450-650 °C, com perda de 15% de massa da amostra e pode ser associada a presença de MWCNT, conforme trabalhos citados. A segunda região, referente ocorre na faixa de volatilização do grafite, e corresponde a 35% de massa da amostra, mostrando a presença de dois tipos de alótropos de carbono com estabilidades diferentes.

Figura 12. Análise termogravimétrica do óxido de ferro com negro de carbono atmosfera oxidante.



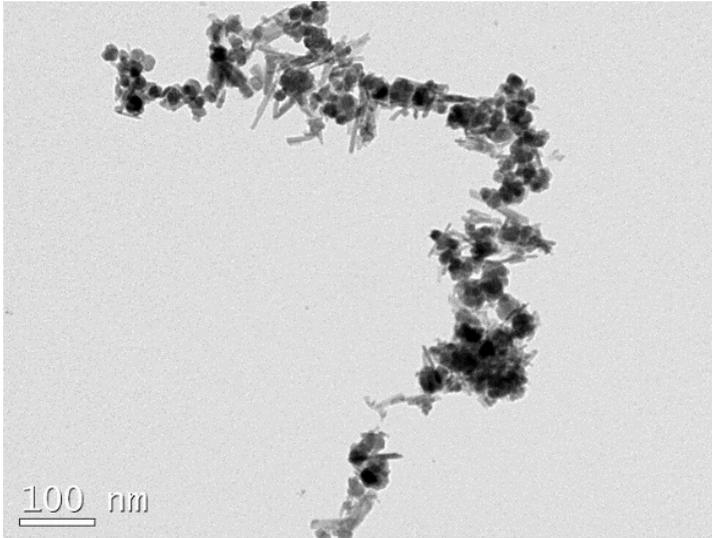
A amostra de negro de carbono e nanopartículas de óxido de ferro em atmosfera oxidante, figura 12, mostrou 13% de volatilização da amostra na região de 450-700 °C, região conhecida pela volatilização de estruturas com estabilidade de CNTs, e entre 700-850 °C ocorreu perda de massa de 35% da amostra, na região de estruturas de grafite.

Comparando as análises dos materiais com e sem tratamento de plasma contendo carbono e nanopartículas de óxido de ferro, verifica-se que as estruturas de CNTs aumentaram em 12% para a amostra tratada por plasma, quando verifica-se os gráficos em atmosfera inerte, e de 2% quando em atmosfera oxidante. Dessa forma, o tratamento de plasma fez com que as estruturas se reorganizassem, gerando mais CNTs na amostra.

5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A figura 13 apresenta a imagem de MET ampliada 150.000 vezes que permite observar as diferentes morfologias obtidas na síntese por co-precipitação de nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 13. Microscopia de transmissão para nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 150.000 vezes



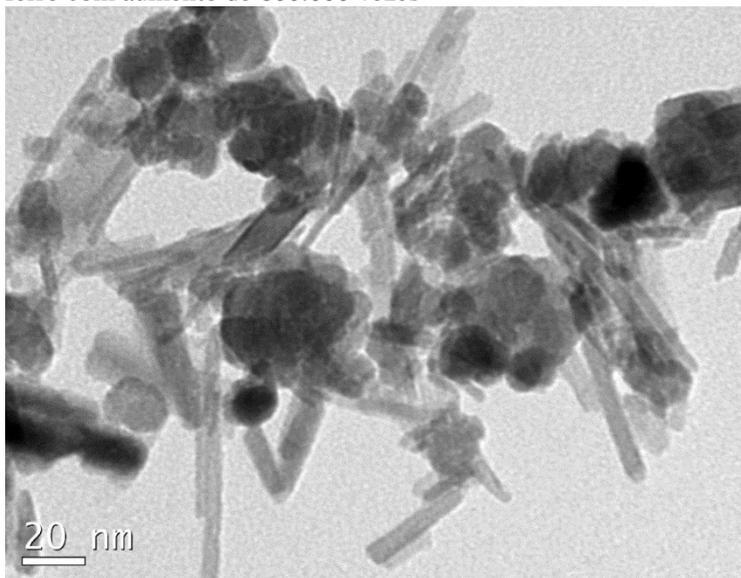
A Análise de MET da figura 13, a morfologia mista, com nanopartículas esféricas e bastões. O tamanho observado para as nanopartículas esféricas varia entre 15 e 50 nm. Os nanobastões possuem uma de sua dimensão mais alongada podendo chegar a 100 nm.

Chen et al, 2017 também mostrou diferentes morfologias para partículas de com estruturas em formato de nanobastões, esféricas, nanotubos e nanoanéis. Na figura 13 apresentamos duas morfologias; nanobastões e nanopartículas esféricas.

Nanobastões também são mostrados para a maguemita no trabalho de Gopal e Joe, 2017, onde evidencia-se que essa formação morfológica é compatível tanto para estruturação da magnetita quanto para a maguemita.

A figura 14 apresenta a imagem de MET ampliada 600.000 vezes que permite observar as diferentes morfologias obtidas na síntese por co-precipitação de nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 14. Microscopia de transmissão para nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 600.000 vezes



A síntese de nanopartículas de óxido de ferro por co-precipitação usada por Kefeni et al, 2017 e Suppiah et al, 2016 caracteriza-se por uso de aquecimento e atmosfera controlada. Neste trabalho a síntese das nanopartículas de óxido de ferro é realizada por co-precipitação, em pressão atmosférica e temperatura ambiente, com adição de base e agitação por uma hora, o que torna o método de produção mais barato, porém é provável que o método potencialize a obtenção de nanopartículas com morfologia mista segundo Alp e Aydogan, 2016.

Alp e Aydogan, 2016 realizaram a síntese e caracterização de partículas de óxidos de ferro superparamagnéticas, onde o resultado foram partículas mais homogêneas quanto ao tamanho. As análises de MET obtidas no trabalho mostram que para a síntese realizada em ar atmosférico, as nanopartículas tendem a ter mais do que uma forma morfológica e para síntese em atmosfera controlada, fluxo de N_2 , é possível a obtenção de uma morfologia somente.

É possível verificar que apesar da variedade morfológica observada na figura 13, o tamanho e distribuição das nanopartículas segue uma determinada uniformidade, mesmo nos agregados.

As figuras 15 e 16 apresentam as imagens de MET das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma ampliadas 150.000 e 600.000 vezes respectivamente.

Figura 15. Microscopia eletrônica de transmissão óxido de ferro tratado por plasma.

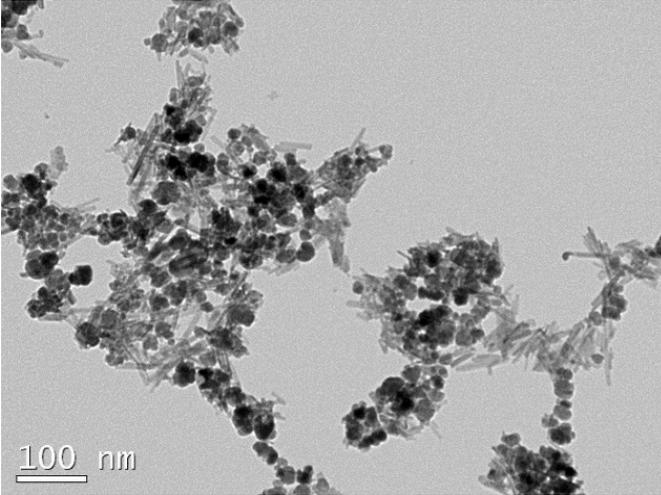
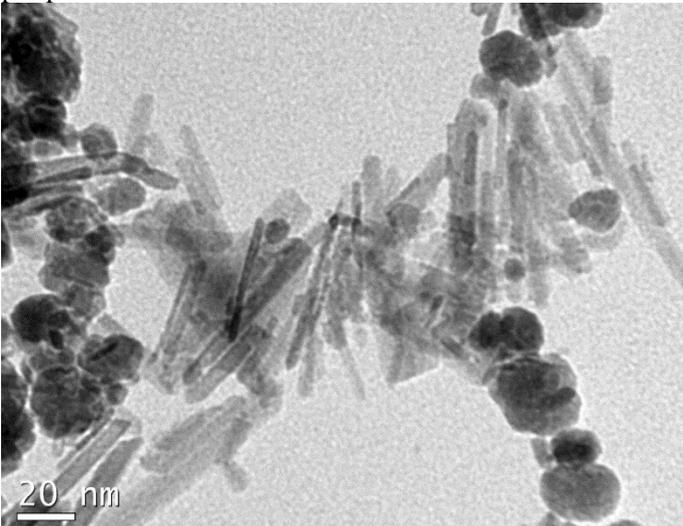


Figura 16. Microscopia eletrônica de transmissão óxido de ferro tratado por plasma



Nas figuras 15 e 16 verifica-se a presença de nanobastões e de nanopartículas esféricas estruturas e o tamanho observados após o tratamento por plasma são similares aos observados na figura 13, para a amostra sem o tratamento.

As estruturas observadas na figura 15, também podem ser observadas de forma ampliada na figura 16, confirmando os dois tipos de morfologia para amostra de nanopartículas de ferro com tratamento por plasma.

O tratamento com plasma para o óxido de ferro não mostrou uma diferença significativa na análise de MET. Não era esperado que houvesse modificação nas nanoestruturas com o tratamento, mas sim a funcionalização ou inserção das mesmas com espécies derivadas do nitrogênio.

As figuras 17 e 18 apresentam as imagens de MET do nanomaterial de carbono magnético produzido por plasma com ampliações de 150.000 e 600.000 vezes respectivamente.

Figura 17. Microscopia eletrônica de transmissão nanomaterial de carbono magnético.

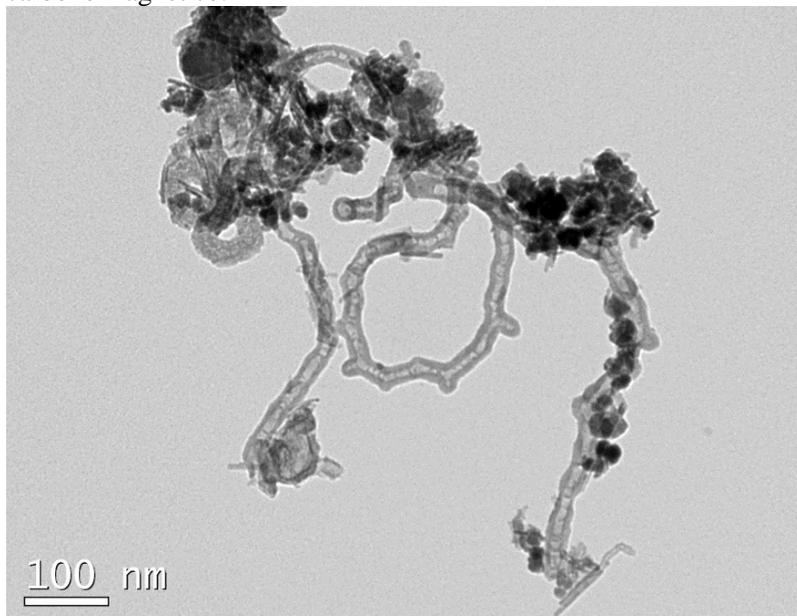
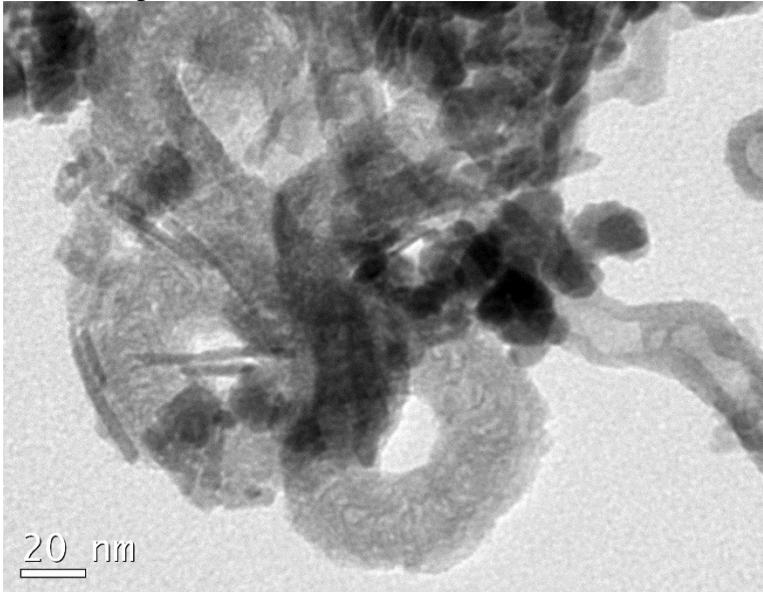


Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão nanomaterial de carbono magnético.



Na parte superior da figura 17, identifica-se um aglomerado mais escuro com partículas maiores, que são identificadas como partículas de negro de carbono. As partículas escuras menores presentes na imagem podem ser tanto óxido de ferro quanto partículas de negro de carbono menores.

Na figura 17 verifica-se também a presença de nanotubos de carbono de parede múltipla do tipo bambu e óxido de ferro, tanto na forma de nanobastões como de nanopartículas.

De acordo com Zarin e Oliveira, 2013, os CNTs do tipo MWCNT apresentam diâmetro de 10 a 50 nm, com as distâncias entre cada parede de 0,34 nm. Os CNTs apresentados na figura 28 são compatíveis com estruturas de MWCNT, onde observa-se diâmetro de 25 e 30 nm.

Já CNTs do tipo SWCNT apresentam diâmetros entre 1 e 5 nm, o que não foi observado.

As estruturas de óxido de ferro apresentam formação que poderia ser confundida com SWCNT, porém já foram identificadas nas microscopias correspondentes como nanobastões que são estruturas

muito retilíneas, enquanto as estruturas de SWCNT tendem a apresentar “movimento”.

Na figura 18, a análise de MET para o nanomaterial de carbono magnético foi realizada com aumento de 600.000 vezes, essa análise mostra de forma mais aproximada os agregados observados na figura 17.

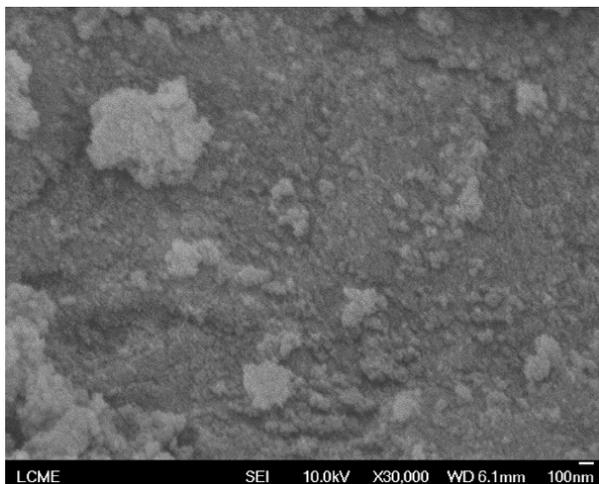
Na imagem do microscópio observa-se com clareza a presença de nanotubos de carbono de parede múltipla, do tipo bambu com ramificações. Nesses nanotubos de carbono é possível identificar partículas de óxido de ferro na forma de nanobastões e nanopartículas aglomeradas nas paredes dos nanotubos de carbono.

Cottet, 2014, fez a síntese de CNTs a partir do tratamento por plasma de nitrogênio a partir de negro de carbono, as imagens de TEM apresentadas no trabalho mostram SWCNTs, MWCNTs, e resquícios de CB. Na figura 31 observa-se MWCNTs e negro de carbono.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A figura 19 apresenta a imagem de SEM-FEG com aumento de 30.000 vezes para as nanopartículas de óxido de ferro.

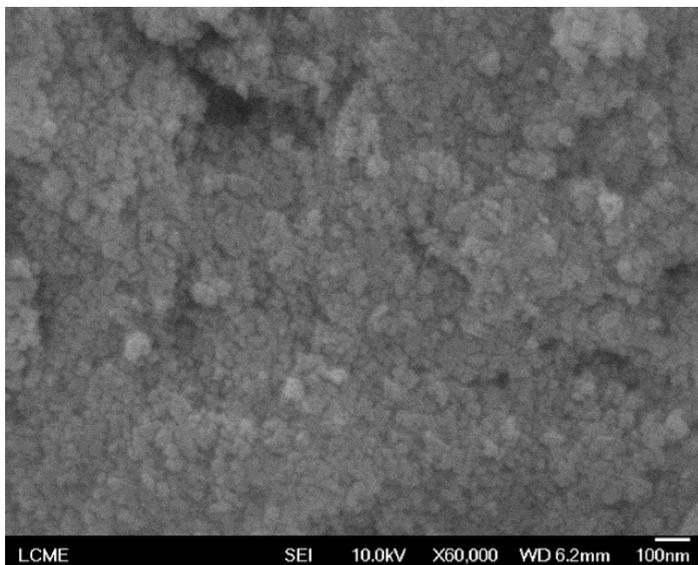
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das nanopartículas de óxido de ferro com aumento de 30.000 vezes



Com a análise de SEM-FEG do óxido de ferro, figura 19, as nanopartículas de óxidos de ferro se organizaram em aglomerados de diferentes tamanhos. A irregularidade dos aglomerados sugere um material pode possuir diferentes formas e retículos cristalinos.

Karimzadeh et al, 2016 realizou a síntese de magnetita nanoparticulada, cuja análise de SEM-FEG mostrou aglomerados cúbicos, característicos de material com maior uniformidade de tamanho.

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma com aumento de 30.000 vezes



Na figura 20 verifica-se que as nanopartículas na amostra possuem distribuição uniforme com poucos agregados.

Ao compararmos a figura 20 com a figura 19 observa-se que o tratamento por plasma evita a formação de agregados das nanopartículas o que pode ser devido a mudança da carga superficial.

Nas figuras 21 e 22 são apresentadas imagens obtidas por SEM-FEG com 30.000 vezes e 60.000 vezes de aumento respectivamente, em regiões distintas da amostra do nanomaterial magnético.

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (1) nanomaterial magnético com aumento de 30.000 vezes

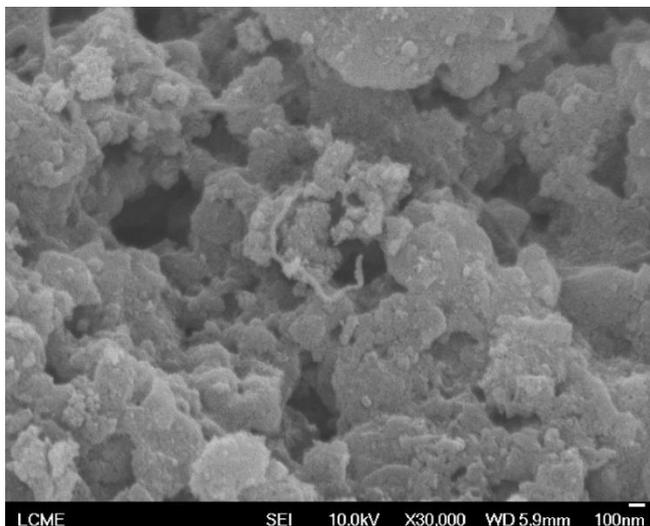
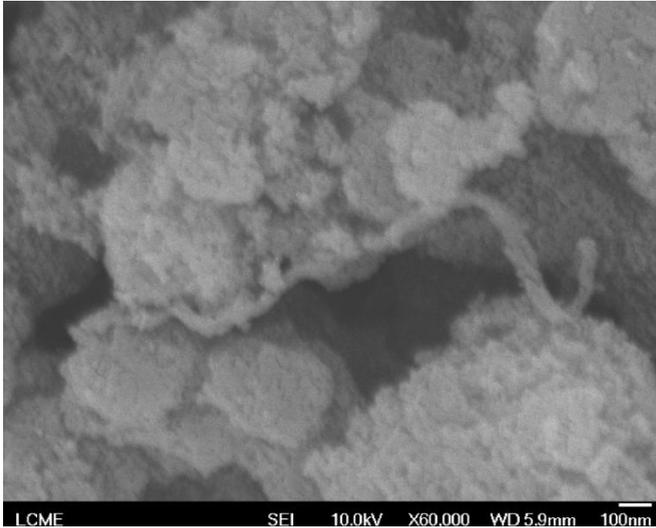


Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (2) do nanomaterial magnético com aumento de 60.000 vezes



Na figura 21, observa-se no centro a presença de uma estrutura similar a nanotubo de carbono, pelo aumento e pela escala da imagem, pode-se sugerir que essa estrutura é de MWCNT.

Os agregados observados na imagem possuem estruturação diferente dos observados somente para as nanopartículas de óxido de ferro, figura 20, mostrando que no nanomaterial de carbono magnético as partículas dos dois materiais tendem a se agregar.

No trabalho de Mezghani et al 2011, foram investigadas as propriedades mecânicas de um nanocompósito de fibras de LLPDE e MWCNT produzidos por CVD. No artigo, foi apresentada uma imagem de SEM-FEG onde é visualiza-se o nanocompósito, os nanotubos de carbono apresentados são similares ao que ficou em maior evidência na figura 32.

Na figura 22, uma segunda região foi obtida por SEM-FEG com aumento de 60.000 vezes, nessa imagem, observa-se no centro uma estrutura similar a CNT, também possivelmente na forma MWCNT devido ao diâmetro e a escala da análise. Os agregados das outras partículas presentes na imagem mostram formação e agregação similares as mostradas na figura 19.

5.4 Espectroscopia de energia dispersiva

A figura 23 apresenta o resultado da análise de EDS das nanopartículas de óxido de ferro e a tabela 1 mostra a composição percentual obtida por essa análise.

Figura 23. Espectro de energia dispersiva das nanopartículas de óxido de ferro

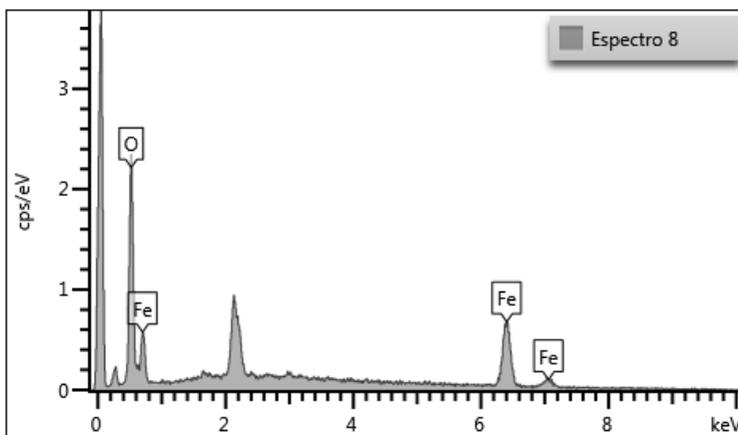


Tabela 1. Composição percentual obtida do óxido de ferro por EDS

Elemento	Porcentagem (%)
Ferro	86.29
Oxigênio	13.71

Na figura 23, vemos a presença de ferro, e de oxigênio, mostrando que o material possui pureza quanto a composição química e percentual de 86,29% de óxido de ferro e 13,71% de oxigênio, Tabela 1.

Os percentuais obtidos por EDS são da análise pontual da amostra e portanto, semi-quantitativos. Valores teóricos, calculados para a magnetita são de 72,4% de ferro e 26,7% de oxigênio e para a hematita e maguemita 70% de ferro e 30% de oxigênio, portanto esta análise não permite concluir sobre o tipo e quantidade de cada óxido de ferro obtido.

Na figura 24 o gráfico resultante da análise de EDS para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma é apresentado, e a composição percentual para a análise é mostrada na tabela 2.

Figura 24. Espectroscopia de energia dispersiva para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma

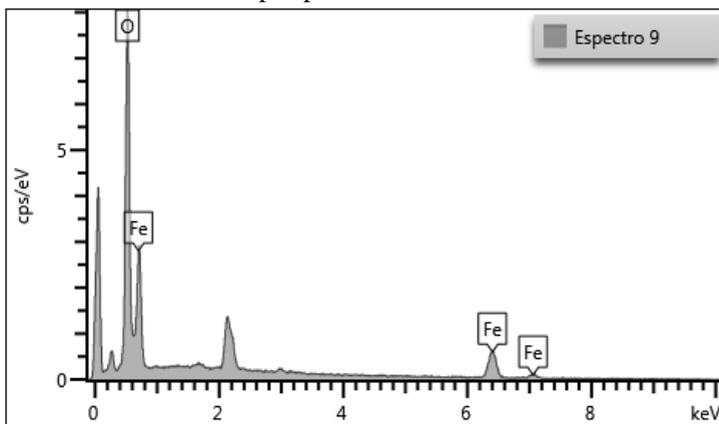


Tabela 2. Composição superficial da magnetita tratada por plasma conforme análise EDS.

Elemento	Porcentagem (%)
Ferro	64.94
Oxigênio	35.06

Na análise de EDS, figura 24, é possível identificar o ferro e oxigênio, sem a presença de outros elementos, o que mostra o grau de pureza do material quanto a composição. Na análise percentual de composição, Tabela 2, verifica-se que há 64,94% de ferro e 35,06% de oxigênio, valores diferentes dos apresentados para as amostras sem tratamento por plasma de 86,29% de óxido de ferro e 13,71% de

oxigênio, Tabela 1. O aumento significativo no percentual de oxigênio de duas vezes pode ser atribuído a adsorção de oxigênio ou da formação de óxidos na superfície pela ação do plasma.

Na figura 25 o gráfico da composição química da amostra do nanomaterial de carbono magnético é apresentado, e na tabela 3 são mostradas as composições percentuais relativas a figura 25.

Figura 25. Espectro de energia dispersiva do nanocompósito

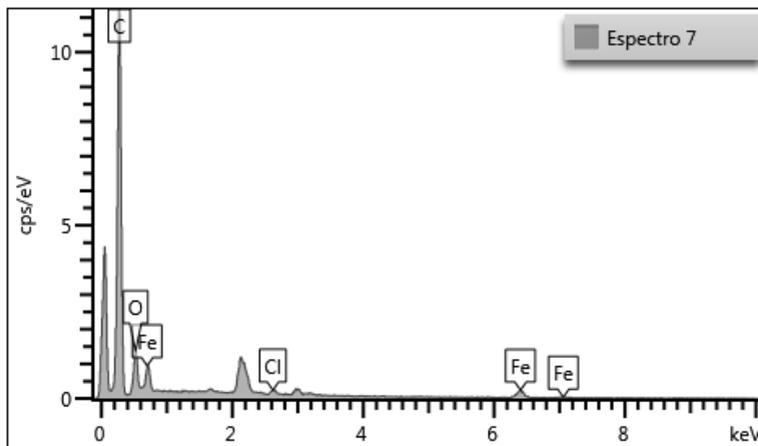


Tabela 3. Composição superficial da magnetita com negro de carbono tratados por plasma.

Elemento	Porcentagem (%)
Carbono	72.31
Ferro	16.40
Oxigênio	10.67
Cloro	0.62

Na figura 25, o gráfico de varredura mostra a presença de carbono, ferro, oxigênio e cloro.

Na tabela 3, as porcentagens de cada elemento são apresentadas, onde verifica-se que no ponto onde a análise foi realizada, estavam presentes 72,31% de carbono. Ferro e oxigênio são mostrados com 16,40% e 10,67% respectivamente, confirmando a presença do óxido de ferro. E o cloro possui pequena porcentagem, de 0,62%, proveniente da síntese dos óxidos de ferro, que parte de sulfato de ferro e cloreto de ferro. A análise de EDS é semi-quantitativa e pontual na

amostra, o que explica o porquê de não ter sido observado a presença do cloro nas análises do óxido de ferro e do óxido de ferro tratado em plasma.

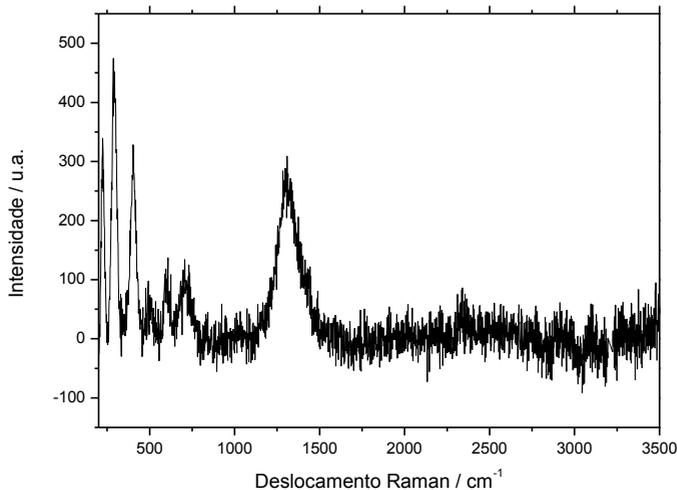
A relação da composição química superficial entre as amostras produzidas por diferentes procedimentos mostra valores bem distintos. Os valores para as amostras de nanopartículas de óxido de ferro sem tratamento por plasma foram de 86,29% de ferro e 13,71% de oxigênio, Tabela 1. Para as amostras de nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma foram de 64,94% de ferro e 35,06% de oxigênio, Tabela 2. Para as amostras de nanomaterial de carbono magnético produzido por plasma foram de 72,31% de carbono 16,40% de ferro e 10,67% de oxigênio.

Esta comparação mostra que o nanomaterial de carbono magnético pode possuir uma estrutura de nanopartículas de óxido de ferro envolvidas pelo carbono.

5.5 Espectroscopia Raman

A figura 24 apresenta o espectro Raman para a amostra de nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 26. Espectro Raman das nanopartículas de óxido de ferro.



A magnetita é o óxido de ferro que se espera em maior quantidade no material produzido, devido ao pH onde a reação é

finalizada. Possui 5 modos vibracionais previstos em espectroscopia Raman, são eles A_{1g} , em 670 cm^{-1} , E_{1g} em 505 cm^{-1} e três modos T_{2g} , em 193 cm^{-1} , 308 cm^{-1} e 540 cm^{-1} (Jacintho, 2009) (Jubb, 2010) (Chamritski, 2005).

Para a maguemita, que possui vacâncias nos sítios octaédricos, sendo que essas vacâncias são desordenadas e a estrutura da maguemita tende a ter uma pior qualidade cristalina comparada a magnetita. Três modos são previstos como ativos no Raman para maguemita, em 350 cm^{-1} , referente ao modo T_{2g} , em 500 cm^{-1} , referente ao modo E_g , e em 700 cm^{-1} , referente ao modo A_{1g} , que corresponde ao modo vibracional dos átomos presentes no sítio octaédrico (Chamritski, 2005) (de Faria, 1997) (Letti, 2013).

Para a hematita são previstos sete modos ativos no Raman, sendo eles, 225 cm^{-1} modo A_{1g} (1), 247 cm^{-1} modo $E_g(1)$, 293 cm^{-1} modo E_g (2), 299 cm^{-1} modo E_g (3), 412 cm^{-1} modo E_g (4), 498 cm^{-1} modo A_{1g} (2) e 613 cm^{-1} referente ao modo E_g (5). Além dos modos previstos devido aos fônons da hematita, espera-se devido a sua característica pouco ferromagnética que tenha um intenso sinal em 1320 cm^{-1} proveniente da interação de dois magnons em sítios antiparalelos de spin próximos (de Faria, 1997) (Chamritski, 2005).

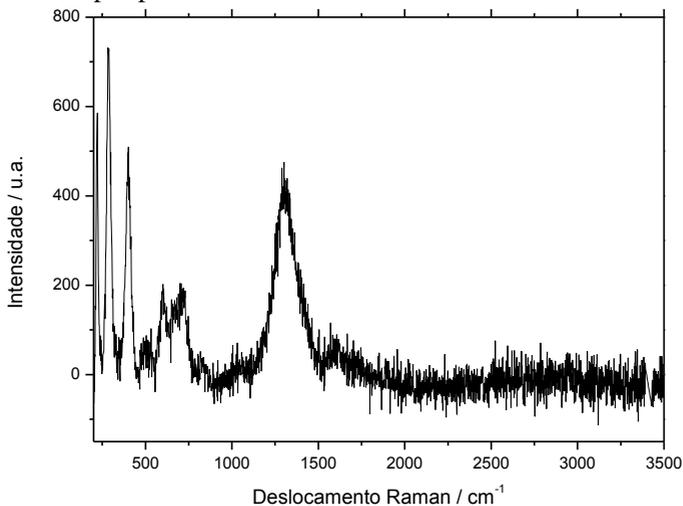
Na figura 24 vemos sinais próximos a 225 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 705 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} . Esses modos vibracionais são característicos de óxido de ferro e mostram a presença de um material misto, com modos a maior presença de modos observados para a hematita.

É importante notar que a presença da hematita é facilmente verificada devido ao modo vibracional próximo a 1320 cm^{-1} , observada somente para esse óxido de ferro (de Faria, 1997).

Um fato interessante sobre os espectros de Raman com mistura de óxidos de ferro foi observado por Thibeau et al, 1978, que verificou que ao misturar 10% de hematita e 90% de magnetita o espectro possui mais modos vibracionais relativos a hematita do que para magnetita(Letti, 2013). Dessa forma o espectro observado, mesmo possuindo mais modos relativos a hematita, que possui modos espectro mais intensos dos que observado para os outros dois óxidos presentes não pode ser conclusivo quantitativamente (Letti, 2013).

Na figura 27 o espectro de Raman para nanopartículas de óxido de ferro tratado por plasma é apresentado.

Figura 27. Espectro Raman das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma

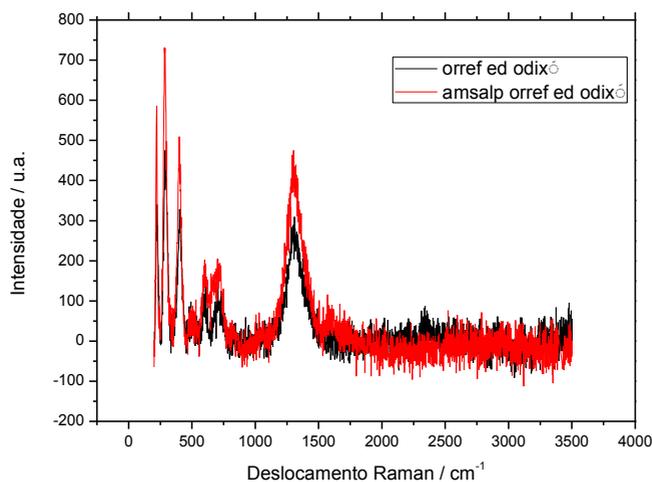


Na figura 27, vemos que os sinais apresentados são próximos a 227 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} . Esses modos vibracionais são similares aos encontrados na figura 12, confirmando novamente que o produto obtido é um misto de óxidos de ferro.

Novamente observa-se modos vibracionais dominantes da hematita, que conforme foi discutido na figura 26, irá dominar o espectro com seus modos ativos, principalmente devido ao grande sinal observado em 1350 cm^{-1} .

A figura 28 mostra os espectros de raman para as amostras de nanopartículas de óxido de ferro com e sem tratamento, onde verifica-se que os sinais permanecem os mesmos em ambos os espectros, somente as intensidades possuem valores diferentes.

Figura 28. Comparativo Raman para amostras de nanopartículas de óxido de ferro com e sem tratamento de plasma.



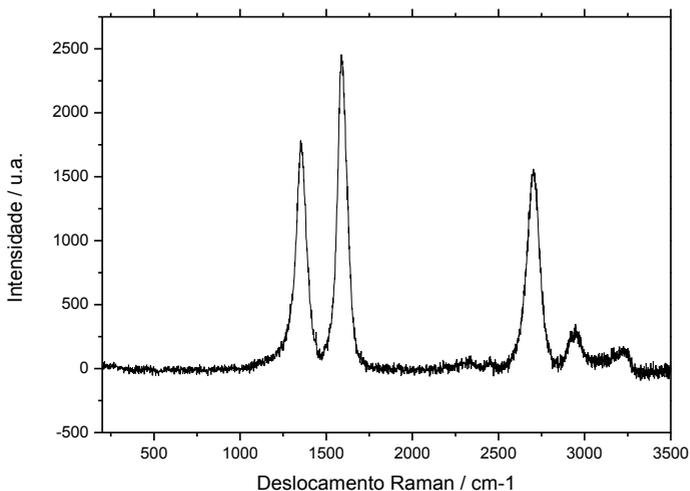
As análises de Raman em materiais carbonosos três bandas características são verificadas para obter informações relativas a pureza, cristalinidade e defeitos estruturais. A banda D (desordem) em 1340 cm^{-1} , mede a desordem e está relacionada ao modo de respiração (breathing mode) A_{1g} dos átomos de carbono com hibridização sp^3 e a banda G (grafitização), em $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibração tangencial dos átomos de carbono com hibridização sp^2 e está relacionada ao modo E_{2g} (Sun, 2016) (Mezalira, 2013). A banda G' , em 2700 cm^{-1} é causada por espalhamentos de segunda ordem e também apresenta sensibilidade a defeitos estruturais (Lobo, 2005).

A relação entre as bandas D e G (I_D/I_G) é utilizada como um parâmetro para indicar a pureza e o grau de grafitização da amostra (Sun, 2016). A largura da banda D nos dá informações sobre a forma alotrópica do carbono analisado, quando a banda D possui largura maior que 100 cm^{-1} o espectro tende a ser de carbono amorfo, entre 10 e 30

cm^{-1} de SWCNT, e entre 30 cm^{-1} e 60 cm^{-1} são perfis comuns para MWCNT e para o grafite (Lobo, 2005).

A figura 29 mostra o espectro Raman da amostra de negro de carbono usado na produção do nanomaterial de carbono magnético.

Figura 29. Espectro Raman negro de carbono sem tratamento usado na produção do nanomaterial.



Na figura 29, o espectro mostra que as três bandas, D, G e G' apresentam grande intensidade, sendo que a banda G é a que possui maior intensidade. O índice I_D/I_G calculado para a amostra de CB foi de 0,84.

A organização e grafitização sugeridas pelo índice I_D/I_G da amostra de CB pode ser explicada pela presença de estruturas grafíticas no CB, que foi produzido por plasma térmico, e pode apresentar estruturas de grafite que são formadas nas paredes do reator onde o calor gerado por plasma é mais intenso.

Segundo Baldissareli, 2012, o CB foi produzido a partir da reforma do metano por plasma térmico, esse trabalho mostrou resultado similar na análise de Raman, onde concluiu-se que o material formado se trata de carbono amorfo, também pela ausência de sinais nas regiões entre 200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} referentes a SWCNTs e fulerenos. Nesse trabalho, também se concluiu que o espectro se trata, em sua grande

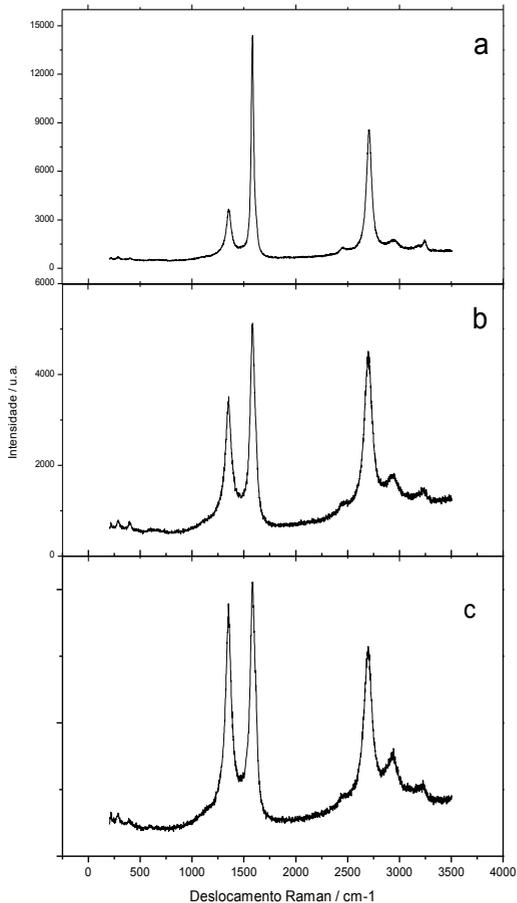
maioria de carbono amorfo devido a largura da banda D, maior que 100 cm^{-1} , porém a hipótese de que existem MWCNT com defeitos na amostra não é descartada, principalmente devido ao resultado obtido no TGA, figura 26, onde são observadas perda de massa na região correspondente a esse tipo de estruturação.

Kameya et al, 2014, mostra um espectro Raman realizado para amostra de CB utilizada para decomposição do metano e foram obtidos espectros mostrando a banda G com maior intensidade comparadas a banda D.

A figura 30 a, b e c mostram os espectros Raman do nanomaterial de carbono magnético.

Foram realizadas várias análises de Raman da amostra do nanomaterial de carbono magnético, em pontos diferentes da amostra, por se tratar de uma amostra heterogênea, como verificado pela análise de SEM-FEG.

Figura 30. Espectros Raman do nanomaterial de carbono magnético nas regiões a, b e c.



Na figura 30-a, observa-se que a banda D possui intensidade muito menor em relação a banda G, resultando num $I_D/I_G = 0,24$, o que nos mostra um material com cristalinidade e organização muito superior ao material de partida. É possível verificar que existem modos vibracionais de baixa intensidade na região de RBM (radial breathing mode) em 216 cm^{-1} e 275 cm^{-1} .

Dobrzanska e Danikiewics, 2017 mostra análise de Raman para SWCNT e DWCNT funcionalizados com Re, os espectros apresentados são muito similares aos mostrados na figura 29-a, com índice $I_D/I_G = 0,35$, e bandas RBM identificadas para funcionalização após 5h. Dessa forma, verifica-se que no material tratado por plasma, existem regiões

com alta cristalinidade e com CNTs organizados como SWCNTs e DWCNTs.

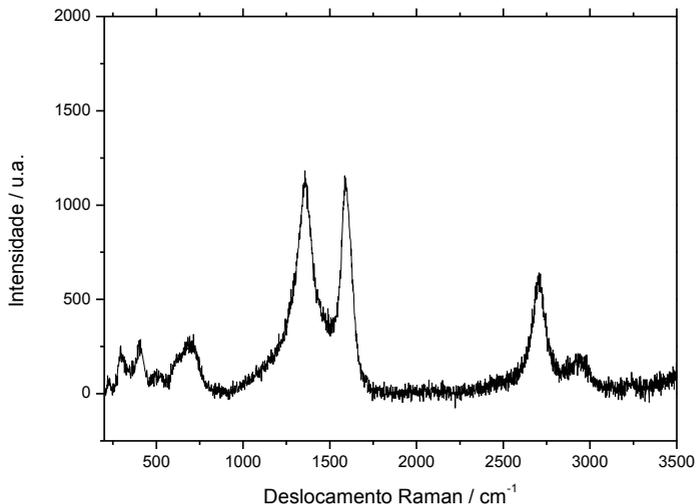
Na figura 30-b, a segunda análise de Raman foi realizada para o nanomaterial de carbono magnético, observa-se o índice $I_D/I_G = 0,66$ e sinais correspondentes a 216 cm^{-1} e 275 cm^{-1} correspondem aos modos RBM característicos de SWCNT e DWCNT (Dixit, 2017).

O resultado da figura 29-b, mostra um aumento na banda de grafitação do produto, quando comparado ao material de partida, figura 29, verifica-se que a banda G' possui uma grande intensidade, evidenciando que o ganho de cristalinidade que também é associado a defeitos estruturais do material.

No espectro da figura 30-c, o índice $I_D/I_G = 0,92$, e também estão presentes no espectro os modos RBM em 216 cm^{-1} e 275 cm^{-1} . O índice $I_D/I_G = 0,9$ elevado pode ser explicado por defeitos estruturais nos CNTs evidenciado pelo aparecimento dos modos RBM e a presença de CB. Esses defeitos podem ser associados as estruturas do grafeno sendo formadas como pentágonos em vez de hexágonos ou átomos faltando na estrutura, causando heterogeneidade na superfície dos CNTs, aumentando significativamente a banda D e a banda G' (Guignier, 2017).

A figura 31 mostra o espectro de Raman do nanomaterial de carbono magnético com a presença das bandas D, G e G' relativas ao carbono, bem como bandas características de óxido de ferro em 225 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 503 cm^{-1} e 690 cm^{-1} .

Figura 31. Espectro Raman nanomaterial de carbono magnético.

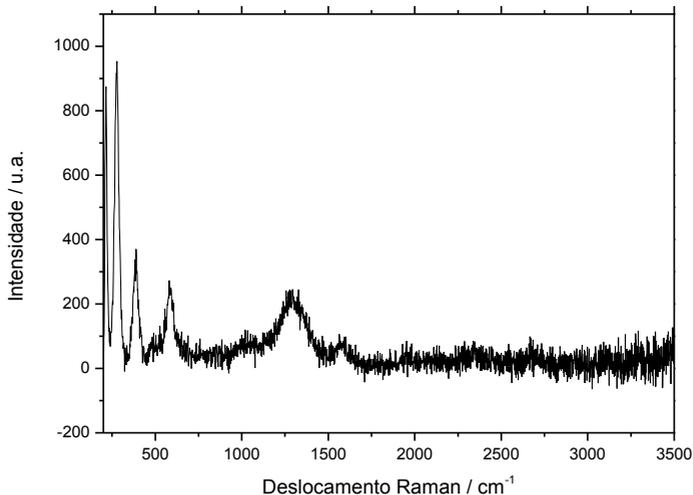


A figura 31 mostra que a banda D, de 1350 cm^{-1} possui forma muito larga comparada aos outros espectros Raman, esse alargamento deve-se a presença de uma banda sobreposta em 1350 cm^{-1} , que já foi previamente identificada como sendo característica da hematita, o que não caracteriza carbono amorfo conforme a análise da figura 36, pois nesse caso existem bandas sobrepostas. Os índices RBM não podem ser identificados nesse espectro devido a presença das bandas características dos óxidos de ferro na mesma região.

Pelo índice $I_D/I_G = 1,01$ nessa análise, não é possível obter informações precisas do tipo de material carbonoso, pois seria necessário fazer a deconvolução com a banda da hematita para mais informações. A banda G' apresenta intensidade razoavelmente mais baixa que as bandas D e G, sugerindo que o material não possui muitos defeitos estruturais.

A figura 32 mostra uma quinta análise da amostra do nanomaterial de carbono magnético onde observa-se sinais característicos de óxido de ferro, em 211 cm^{-1} , 278 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 590 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} .

Figura 32. Espectro Raman nanomaterial de carbono magnético



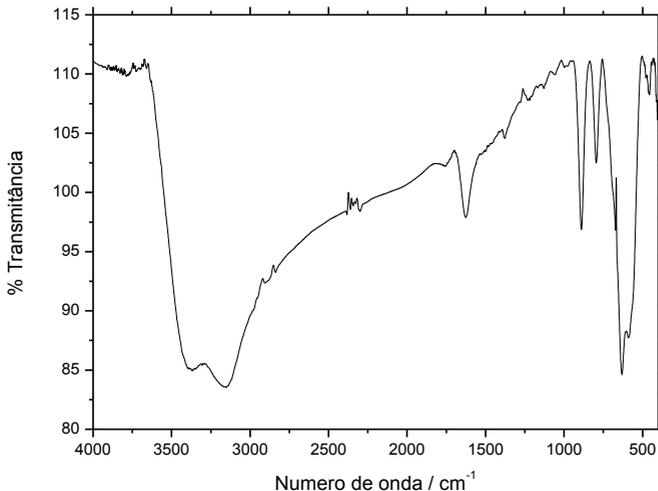
Os sinais confirmam a mistura de óxidos de ferro na amostra do nanomaterial de carbono magnético, sendo observada a presença da magnetita, da maguemita de acordo com os modos calculados por Chamtrinski discutidos nas sessões anteriores, e da hematita devido ao modo observado em 1400 cm^{-1} .

A heterogeneidade do nanomaterial de carbono magnético é confirmada pelas análises de Raman realizadas em vários pontos diferentes da amostra. Onde foram apresentados espectros somente de carbono, com várias formas alotrópicas identificadas (SWCNT, DWCNT, MWCNT, grafite, CB), espectros com ambos os materiais e espectro com modos vibracionais provenientes dos óxidos de ferro.

5.6 Infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Na figura 33 é apresentado o espectro de FTIR para a amostra de nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 33. Espectro de infravermelho para nanopartículas de óxido de ferro.

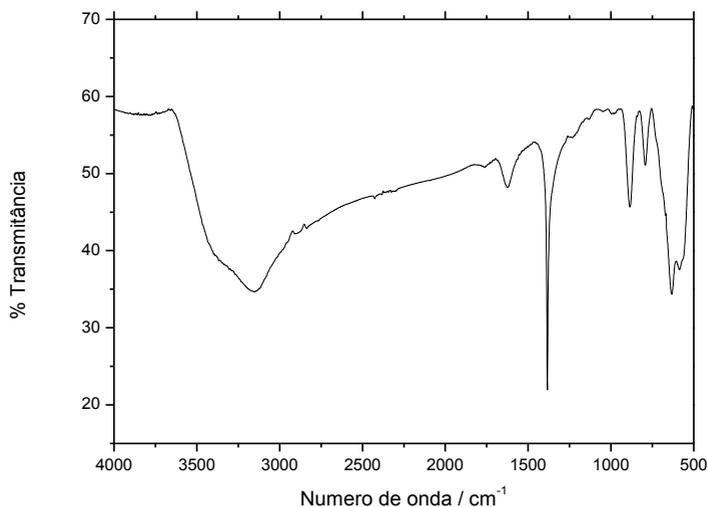


Na figura 33 a maior banda de absorção está na região de 583 cm^{-1} que é característica de óxidos de ferro, pois mostra o estiramento da ligação $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$, já o estiramento da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ é observado em 460 cm^{-1} . Em 1650 cm^{-1} e na região de 3000-3400 cm^{-1} é possível identificar a banda de absorção do -OH .

Espectros de FTIR similares são encontrados nos trabalhos de Suppiah et al, 2016, onde a magnetita nanoparticulada foi sintetizada por co-precipitação, Karimzadeh et al, 2017, que fizeram um nanocompósito com magnetita superparamagnética e Morel et al, 2013, que fez a síntese de nanopartículas de magnetita a partir do mineral da magnetita.

Pela análise de FTIR verificou-se que no material podem estar presentes óxidos de ferro como a magnetita, a maguemita e a hematita, devido a sinais provenientes de Fe^{2+} e Fe^{3+} com átomos de oxigênio.

Figura 34. Análise de infravermelho das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma

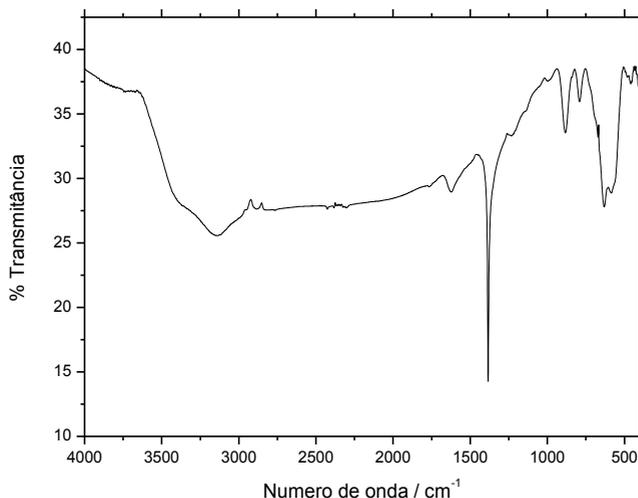


Pode-se verificar no FTIR da amostra, figura 34 que o produto obtido após o tratamento com plasma possui ainda as bandas em 583 cm^{-1} e 490 cm^{-1} referentes ao estiramento $\text{Fe}^{+2}\text{-O}$ e $\text{Fe}^{+3}\text{-O}$ e as bandas referentes ao grupo -OH em 1650 cm^{-1} e em $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, mostradas na figura 12.

Em comparação com o produto sem tratamento, figura 11, o espectro observado mostra uma banda na região de 1380 cm^{-1} , que corresponde a espécie NO_3^- , que é incorporada a amostra como um subproduto do tratamento de plasma de nitrogênio em meio aquoso (Ries et al, 2011).

Na figura 35 é apresentado o gráfico de FTIR para amostra do nanomaterial magnético.

Figura 35. Espectro de infravermelho do nanomaterial de carbono magnético.



No espectro de FTIR do nanomaterial de carbono magnético, figura 35, o produto apresenta as bandas características de óxido de ferro em 583 cm^{-1} e 490 cm^{-1} referentes ao estiramento $\text{Fe}^{+2}\text{-O}$ e $\text{Fe}^{+3}\text{-O}$ e as bandas referentes ao grupo -OH em 1650 cm^{-1} e em $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$.

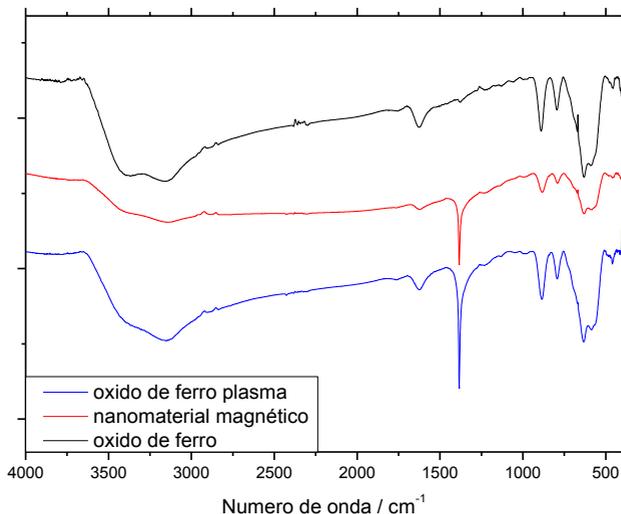
A banda na região de 1380 cm^{-1} , presente também na figura 20, ocorre somente após o tratamento com plasma de nitrogênio em meio aquoso, que surge a partir do vapor d'água e do gás nitrogênio presentes do meio reacional, a formação da espécie NO_3^- , que possui banda de absorção nessa região.

O espectro não mostra nenhuma banda proveniente do material carbonoso, pois esses não apresentam mudança no momento de dipolo elétrico e não são ativos nessa técnica.

A figura 36 mostra que as bandas provenientes das nanopartículas de óxido de ferro se mantêm tanto para o nanomaterial

magnético quanto para as nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma. As duas amostras tratadas por plasma apresentam banda em 1380 cm^{-1} , provenientes do tratamento, com a inserção de grupos NO_3^- .

Figura 36. Comparativo espectros de infravermelho.



5.7 Magnetômetro de amostra vibrante

As figuras 37 e 38 apresentam as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas por co-precipitação. A figura 37 apresenta a curva completa e a figura 38 a sua ampliação.

Figura 37. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro.

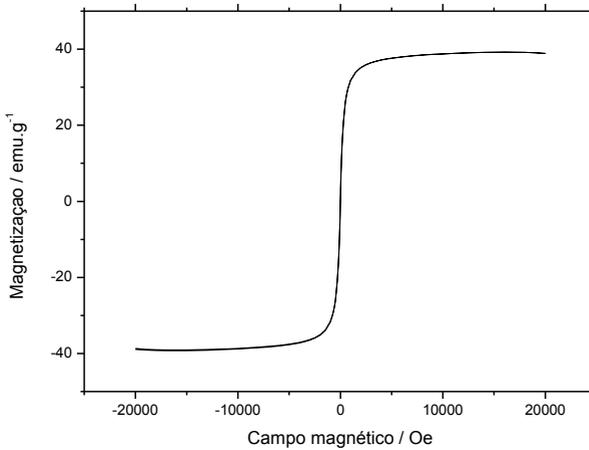
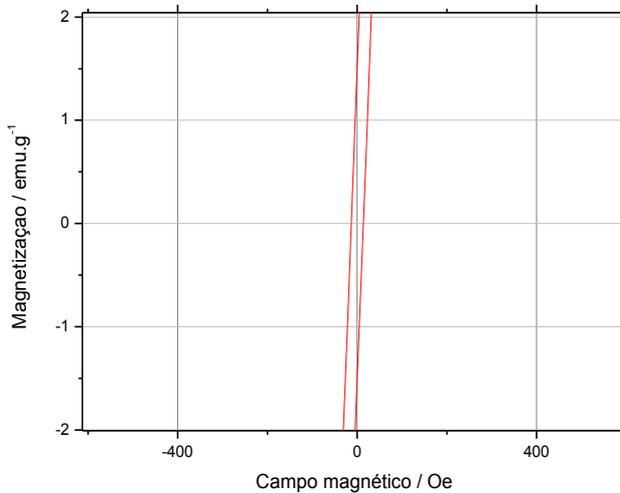


Figura 38. Análise de magnetização para nanopartículas óxido de ferro com ampliação.



Na figura 37, observa-se que a magnetização de saturação (M_s), quando todos os domínios do material magnético se alinham com o campo magnético aplicado é de 39,22 emu/g. A magnetização remanente ou remanência (M_r), que é a magnetização que permanece na amostra quando o valor campo magnético é nulo, para as nanopartículas de óxido de ferro é de 1,51 emu/g. Já coercividade (H_c), que é a

intensidade do campo magnético necessária para remover a magnetização de uma amostra é de 13,38 Oe (Dalt, 2008) (Bird, 2009). A remanência e a coercividade podem ser observadas na figura 38, devido a ampliação da escala.

Os valores de remanência e de coercividade muito baixos, próximos a zero indicam que pelo menos parte das nanopartículas sintetizadas apresentam comportamento superparamagnético, onde os valores de H_c e M_r esperados seriam iguais a zero (Bui et al, 2017).

Chen et al em 2017, relacionou as morfologias obtidas para a magnetita com o magnetismo das mesmas, nas análises de VSM para quatro tipos de morfologias. Para nanopartículas cúbicas foi obtido valor magnetização (M_s) de 97 emu/g, para nanobastões 73 emu/g e para nanotubos 75 emu/g. Os valores encontrados por Chen mostram que nanobastões e nanotubos de óxido de ferro tem menor magnetização que nanopartículas esféricas.

É importante observar que a síntese realizada por Chen et al, 2017 obteve partículas com tamanhos maiores do que 100 nm, o que influencia a magnetização das partículas. Quando partículas com comportamento superparamagnético são obtidas, com tamanho inferior a 30 nm, como algumas observadas nesse trabalho, a resposta magnética tende a ser menor. Os valores de M_s esperados para magnetita em *bulk* é de 92 emu/g, já quando o tamanho é entre 20-30 nm a magnetização esperada é na faixa de 30-60 emu/g (Bui et al, 2017).

Neste trabalho, o óxido de ferro possui uma mistura de duas morfologias, nanopartículas e nanobastões, a magnetização de saturação pode estar sendo influenciada pela maior presença de nanobastões, que é a morfologia que responde mais fracamente a aplicação de campos magnético externo (Chen et al, 2017).

As nanopartículas de óxido de ferro produzidas nesse trabalho, além de apresentarem duas morfologias, também apresentam possivelmente três tipos de óxido de ferro na mesma amostra, sendo que a hematita, possui M_s de 0,4 emu/g devido a apresentar caráter pouco ferromagnético foi confirmada na mistura através da análise de Raman e não contribuí efetivamente para a magnetização da amostra (Amorin, 2011).

As figuras 39 e 40 apresentam as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro após o tratamento por plasma de nitrogênio em meio aquoso. A figura 39 apresenta a curva completa e a figura 40 a sua ampliação.

Figura 39. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.

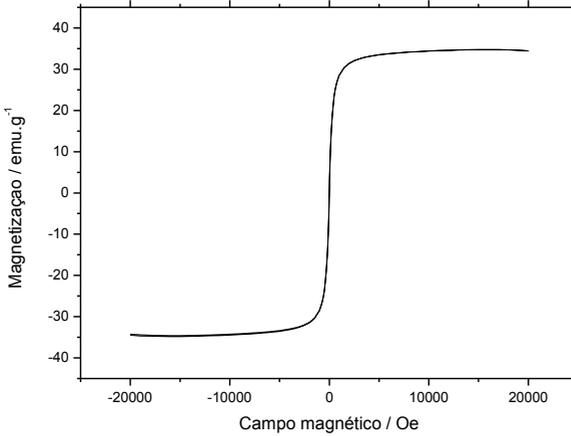
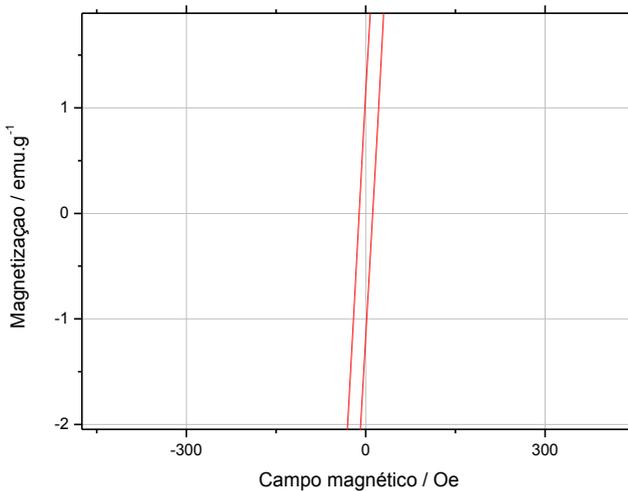


Figura 40. Análise de magnetização para nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma com escala aumentada



O VSM, figura 39 mostra a magnetização da amostra após o tratamento e apresenta valor de 34,82 emu/g para M_s . Esse valor de M_s é menor que o encontrado da figura 37, mostrando perda de magnetização após o tratamento de plasma.

Os valores encontrados para H_c e M_r forma de 11,18 Oe e 1,15 emu/g respectivamente e podem ser observados na figura 40. Ambos os valores de H_c e M_r quando comparados com a amostra sem tratamento são menores e associados ao decréscimo de M_s .

Várias causas para diminuição de magnetização são conhecidas, como defeitos estruturais na superfície do material, a presença de água de adsorção, e mudanças químicas superficiais, para do óxido de ferro tratado por plasma, o decréscimo da magnetização pode ser associado diretamente a introdução de grupos NO_3^- na superfície, confirmados pela análise de FTIR, figura 21.

Nas figuras 41 e 42 são apresentados os resultados para análise de VSM para o nanomaterial magnético, na figura 41 a curva completa, na figura 42 sua ampliação.

Figura 41. Análise de magnetização do nanomaterial magnético

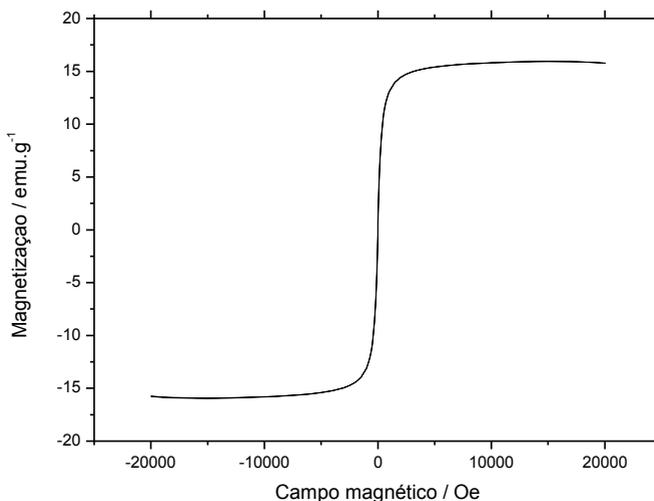
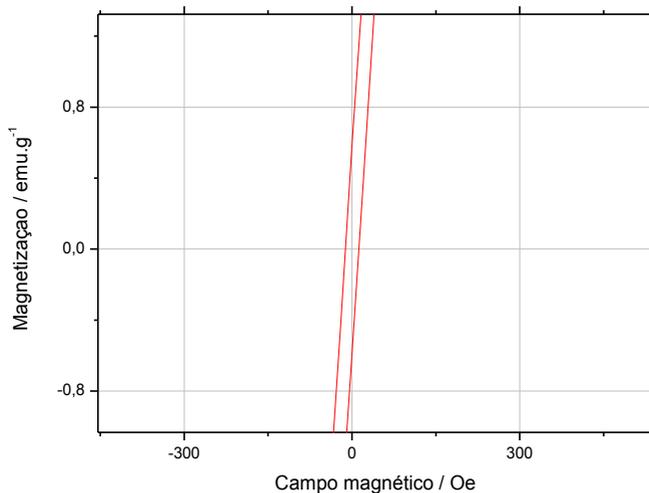


Figura 42. Análise de magnetização com ampliação de escala

Na figura 41 podemos observar que M_s corresponde a 15,989 emu/g , o valor é basicamente metade do encontrado para o óxido de ferro tratado por plasma. Sendo que a amostra tinha metade da massa de óxido do ferro comparada com a da figura 37, conclui-se que o carbono não tem efeito algum, como esperado, na magnetização da amostra, somente o tratamento de plasma interfere devido a funcionalização com NO_3^- , confirmada nas análises de FTIR.

Os valores para H_c e M_r foram de 12,026 Oe e 0,585 emu/g respectivamente, observados na figura 42, confirmando novamente que o tratamento por plasma interfere causando uma redução nos valores de H_c e M_r , devido a ao abaixamento de M_s .

Na figura 43 e 44 são apresentados os resultados da análise de VSM para amostra de óxido de ferro e negro de carbono sem tratamento por plasma, para comparação com a análise mostrada nas figuras 41 e 42.

Figura 43. Análise de magnetização amostra de negro de carbono e óxido de ferro.

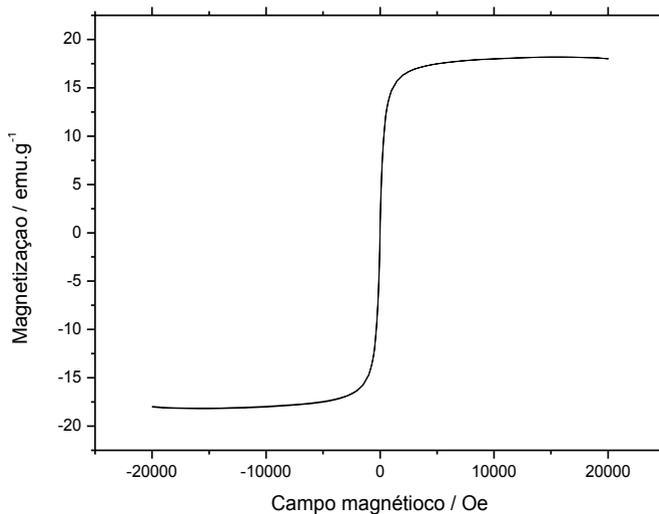
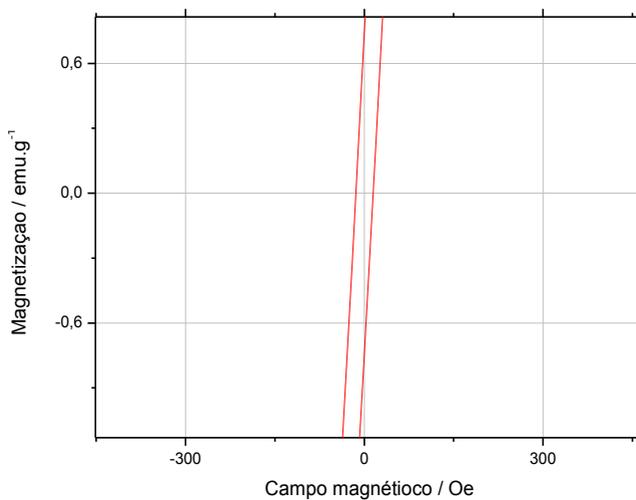


Figura 44. Análise de magnetização amostra de negro de carbono e óxido de ferro com ampliação de escala.

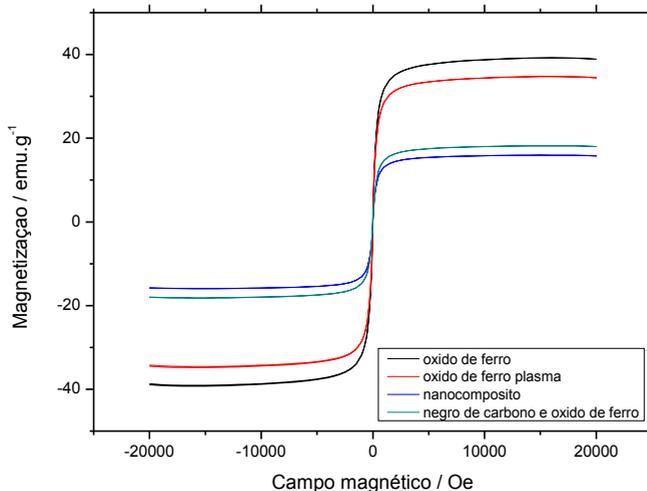


O resultado da figura 42, mostra M_s correspondente a 18,17 emu/g, valor superior ao encontrado na figura 41, mostrando que a magnetização tende a ser maior para os óxidos de ferro sem o tratamento por plasma, devido a não apresentar a funcionalização com NO_3^- observada pela análise de FTIR.

Os valores de H_c e M_r foram de 14,594 Oe e 0,735 emu/g, figura 43, os valores novamente superiores aos encontrados para o nanocompósito, comprovando novamente que a funcionalização causa abaixamento nos valores de magnetização da amostra.

A figura 44 mostra que a amostra de nanopartículas de óxido de ferro produzem maior magnetização em relação as nanopartículas tratadas por plasma. Já para as amostras contendo carbono, verifica-se que a mistura de negro de carbono e nanopartículas de óxido de ferro possui maior magnetização comparada a amostra do nanocompósito.

Figura 45. Comparativo de magnetização



5.8 Difração de Raios X (DRX)

Os planos cristalográficos que proporcionam o fenômeno de difração no material são descritos pelos índices de Miller de acordo com a sua orientação relativa, são chamados usualmente de $h k l$ (Brandão, 2014).

A análise de DRX das nanopartículas de o óxido de ferro, figura 46, mostra picos correspondentes a diferentes estruturas de óxidos de ferro que podem ser do tipo magnetita e maguemita. Ambas as estruturas possuem sinais muito parecidos que dificulta sua distinção por essa análise. Para a figura 46 os sinais correspondentes aos índices de Miller foram identificados na imagem a partir dos valores padrão em negrito nas tabelas: magnetita, tabela 2, maguemita tabela 3 e hematita tabela 4.

Figura 46. Difração de raios- x para nanopartículas de óxido de ferro

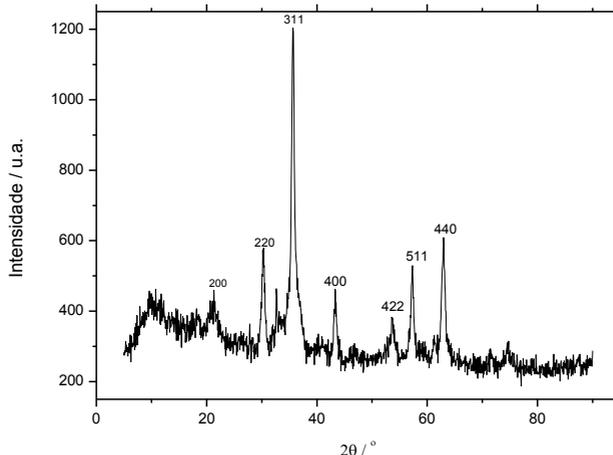


Tabela 4. JCPDS 19 0629 (*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* v. 25 s.5 p.31, 1967), valores padrão para magnetita com respectivas intensidades e planos hkl.

2 θ	Intensidade (u.a.)	hkl
18.269	8	111
30.085	30	220
35.422	100	311
37.052	8	222
43.052	20	400
53.391	10	422
56.942	30	511
62.515	40	440
65.743	2	531
70.924	4	620

73.948	10	533
74.960	4	622
78.929	2	444
86.617	4	642

Tabela 5. JCPDS 04-0755 (Haul and T. Schoon. *Z. Phys. Chem.* v.44 p. 216, 1939), valores padrão para maguemita com respectivas intensidades e planos hkl.

2 θ	Intensidade (u.a.)	hkl
18.392	5	111
21.238	1	200
23.836	5	210
26.110	2	211
30.272	34	220
32.172	19	300
33.928	1	310
35.597	100	311
37.280	1	222
38.783	6	320
43.472	24	400
53.886	12	422
57.166	33	511
60.457	10	521
62.726	53	440
65.185	1	530
71.401	7	620
74.677	11	553
75.372	3	622

Tabela 6. JCPDS 33-0664 (*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* v. 25 s.18 p.37, 1967), valores padrão para hematita com respectivas intensidades e planos hkl.

2 θ	Intensidade (u.a.)	hkl
24.14	30	012
33.15	100	104

35.61	71	110
39.28	3	006
40.28	22	113
43.52	3	202
49.48	39	024
54.09	47	116
56.15	1	211
57.43	5	122
57.59	10	018
62.45	30	214
63.99	30	300
69.60	3	208
71.94	10	1010
72.26	6	119
75.43	8	220
77.73	4	306
78.76	2	223
80.71	5	128
82.94	5	0210
84.92	7	134
88.54	7	226

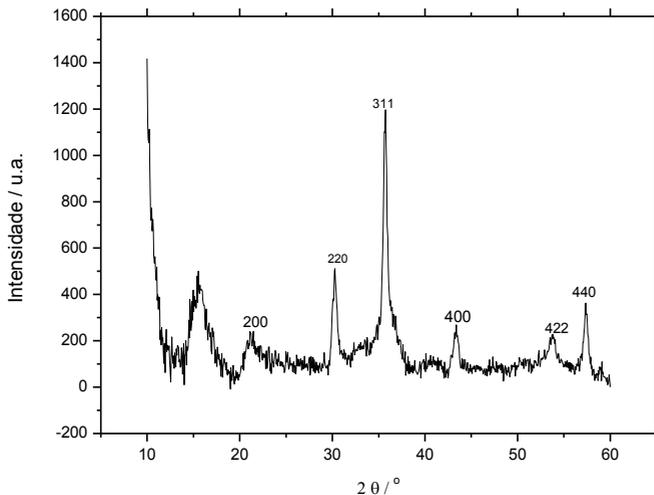
A figura 46 mostra que para ambas as estruturas, tanto magnetita quanto maguemita, os valores tabelados para o plano hkl 311 fica na região de 35° e possuem maior intensidade entre todos os picos obtidos. Para a hematita esse pico em 35° também existe e possui menor intensidade correspondendo ao plano hkl 110.

O pico correspondente à região de 32-33°, Figura 46, não é identificado na estrutura da magnetita, mas está presente na estrutura da maguemita, como plano hkl 300, e na estrutura da hematita como o plano hkl 104. Associa-se esse pico como corresponde a estrutura da maguemita, devido a intensidade observada, para a estrutura da hematita possuiria menor intensidade.

A partir da análise destes resultados pode-se afirmar que a amostra de nanopartículas de óxido de ferro é uma mistura com maior porcentagem de magnetita seguido da maguemita e menor porcentagem de hematita.

Na figura 47 é apresentado o resultado da análise de DRX para as nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.

Figura 47. Difração de raios-x das nanopartículas de óxido de ferro tratadas por plasma.

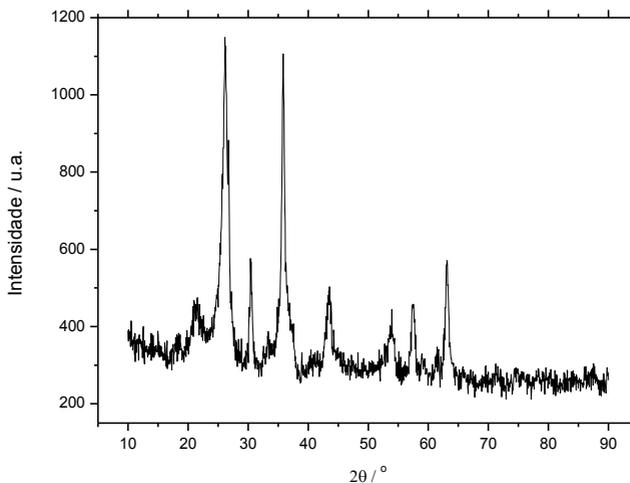


Na figura 47, os picos mostram estruturas correspondentes as de óxidos de ferro de magnetita e maguemita, também identificados na figura 15, amostra sem tratamento por plasma. Os planos hkl identificados no espectro foram identificados para a magnetita, tabela 2, e para a maguemita tabela 3.

Os sinais foram analisados, novamente o plano 311 aparece com maior intensidade, o que é característico tanto para maguemita quanto para magnetita. A análise da figura 14 mostrava um pico identificado em 32° correspondente a maguemita, que não foi identificado para a amostra após o tratamento por plasma. Os demais picos mostrados são encontrados nas três estruturas de óxido de ferro citadas.

Na figura 48 é apresentado o gráfico de DRX para o nanomaterial magnético.

Figura 48. Espectro de difração de raios-x obtido do nanomaterial magnético.

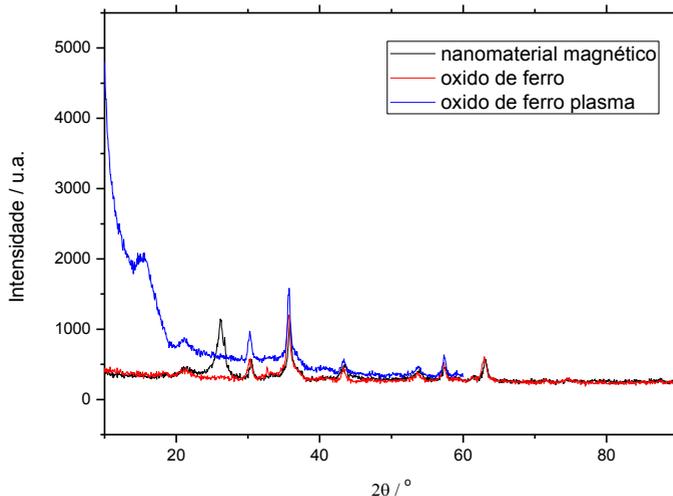


O espectro de DRX obtido do nanomaterial material magnético, figura 48, mostra tanto sinais característicos de óxido de ferro, quanto sinais provenientes do carbono. Os sinais identificados para o óxido de ferro são os mesmos apresentados na figura 47 do espectro de DRX das partículas de óxido de ferro tratado por plasma.

A análise de DRX mostra que as estruturas de óxido de ferro permanecem com seus planos cristalográficos após o tratamento por plasma e mostra um grande sinal proveniente do carbono.

O sinal identificado para o carbono está em 26.6° é associado a planos grafíticos (JCPDS 26-1076). O mesmo sinal proveniente do carbono é observado no trabalho de Djokic et al, em 2014, correspondente a MWCNTs, no trabalho de Sun et al, 2017, onde foram observados CNTs a partir de modificações por plasma, mostrando que o sinal obtido para estruturas de carbono corresponde as estruturas de carbono observadas nas análises de Raman, figura 30 nesse trabalho.

A figura 49 mostra que a maior parte dos sinais provenientes das nanopartículas de óxido de ferro se mantém após o tratamento de plasma para todas as amostras.

Figura 49. Comparativo análises de difração de raios-x.

5.9. CHN Análise elementar

A tabela 7 mostra os resultados obtidos pela análise de CHN para o nanomaterial magnético.

Tabela 7. Análise de CHN do nanomaterial magnético.

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
62,91	0,55	0,46

A análise elementar mostrou a inserção de 0,46% de nitrogênio na amostra, após o tratamento por plasma o que evidencia a introdução de grupos nitrogenados. Esse dado é também confirmando pelas análises de FTIR, onde verifica-se o aparecimento de uma banda em 1380 cm^{-1} referente ao NO_3^- . O percentual de Carbono na amostra é elevado, pois o nanocompósito foi preparada com 50% em massa de CB.

5.10 Característica visuais da amostra e comparativo de solubilidade

A figura 50 mostra uma foto do aspecto visual de diferentes materiais. Na esquerda Nanocompósito produzido neste trabalho, no

centro CNTs produzidos por Cottet (patente BR 10 2013 026766) a direita MWCNTs comerciais.

Figura 50. Nanomaterial magnético produzido nesse trabalho (esquerda), CNTs produzidos por Cottet (patente BR 10 2013 026766) (no centro) e MWCNTs comerciais (direita)



Os testes de solubilidade em água foram realizados para verificar a estabilidade do material, ou seja, verificar se o nanomaterial não se degrada e se o material como um todo apresenta característica magnética, também para verificar a hidrofobicidade do mesmo.

Foram comparados três materiais a fim de se ter uma idéia do material produzido.

A amostra de MWCNT comercial foi colocado em água e não apresentou molhabilidade, ou seja, apresentou características hidrofóbicas, permanecendo no fundo do tubo não apresentou dispersão. A amostra corresponde aos CNTS produzidos por Cottet em plasma frio de nitrogênio em meio aquoso apresentaram boa dispersão em água e caráter hidrofílico.

O nanomaterial produzido neste trabalho, a esquerda na figura 46, possui um ímã na lateral, mostrando que todo o material possui característica magnética, característica nova e única em comparação aos outros dois materiais da figura 50, que não apresentam magnetização. A cor amarelada da solução é proveniente do cloreto de ferro usado na síntese, que possui essa coloração em água.

O material possui característica hidrofílica assim como o produzido por Cottet, que passa pelo mesmo tratamento com plasma frio de nitrogênio, onde adquire funcionalização e torna-se hidrofílico.

6. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

A primeira etapa desse trabalho foi a síntese das nanopartículas de óxido de ferro por co-precipitação, obtendo-se um material magnético composto de uma mistura de magnetita, maguemita e hematita. A composição da amostra foi confirmada pela análise de Raman, onde verificou-se modos vibracionais provenientes das três espécies citadas. Por FTIR, a amostra apresentou bandas características dessas espécies com estiramentos provenientes das ligações $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$. Por difração de raios-x, a presença destas três espécies foi confirmada com os valores das tabelas JCPDS para cada um dos óxidos de ferro. Na análise de EDS, foi possível identificar a presença de átomos de ferro e de oxigênio, assegurando que no material produzido, ambos os átomos estão presentes na superfície.

As análises de microscopia de SEM-FEG verificaram que o material possui aglomerados de tamanhos distintos, por MET, visualizou-se que o material produzido possui dois tipos diferentes de arranjos morfológicos, nanopartículas e nanobastões.

A estabilidade térmica foi investigada por TGA em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante, mostrando que o produto possui alta estabilidade, perdendo massa somente na região referente ao acúmulo de umidade. O perfil magnético do óxido foi investigado por VSM, onde verificou-se que a presença de mais que uma morfologia e a junção de três óxidos de ferro diferentes fazem a magnetização da amostra ser mais baixa quando comparada a amostras que possuem uma só conformação, principalmente pelo fato de que a hematita possui baixo caráter ferromagnético.

Na segunda etapa do trabalho, o tratamento por plasma frio de nitrogênio em meio aquoso da amostra de óxido de ferro mostrou resultados interessantes, a estrutura quando investigada pela análise de DRX mostrou um resultado semelhante para a amostra sem tratamento, a análise de Raman também mostrou um perfil similar, ambas as análises confirmaram a presença das três espécies óxidos de ferro na amostra magnetita, maguemita e hematita. O EDS confirmou a presença dos átomos ferro e de oxigênio na amostra. Por FTIR, o resultado mostrou que com o tratamento de plasma apareceu uma banda na região

de 1380 cm^{-1} , evidenciando a funcionalização e/ou inserção de NO_3^- na superfície.

A análise por SEM-FEG mostrou que os aglomerados produzidos pelos óxidos de ferro tratados em plasma possuem distribuição mais uniforme, e as estruturas morfológicas obtidas foram confirmadas por MET, mostrando novamente nanopartículas e nanobastões de óxido de ferro.

A estabilidade térmica obtida por TGA mostrou perfil muito similar ao da amostra sem tratamento por plasma, com perda somente de umidade. O perfil magnético obtido após o tratamento por plasma mostrou que o mesmo influencia na magnetização devido a funcionalização da amostra, que teve a magnetização de saturação 11,22% menor que a amostra sem o tratamento.

Na terceira etapa do trabalho foi produzido um nanomaterial magnético a partir das nanopartículas de óxido de ferro com negro de carbono pelo tratamento de plasma. Características bastante interessantes foram obtidas para esse material com partículas de óxido de ferro coberto com negro de carbono. Nas análises de Raman observou-se que o material é muito heterogêneo e cinco análises foram realizadas em áreas diferentes do nanomaterial e cinco resultados diferentes foram obtidos, nesses resultados observou-se a presença de várias organizações morfológicas diferentes do carbono, como MWCNT, SWCNT, grafite e CB. A análise de DRX mostrou os perfis cristalográficos dos óxidos de ferro e uma banda proveniente dos materiais carbonos. Por EDS confirmou-se os átomos de carbono, ferro, oxigênio e cloro, sendo o último proveniente da síntese dos óxidos de ferro.

A análise de FTIR e CHN confirmaram a inserção de NO_3^- , por FTIR com o aparecimento da banda de 1380 cm^{-1} também identificada para os óxidos e por CHN por mostrar 0,46% de nitrogênio na amostra.

Os perfis térmicos obtidos por TGA mostraram que com e sem tratamento de plasma as amostras possuem diferentes perfis de volatilização. Para o nanomaterial observou-se maior perda de massa nas regiões correspondentes a estruturas de CNTs quando comparados a mistura de nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono sem o tratamento.

A magnetização da amostra por VSM mostrou resultado conforme o esperado, tendo magnetização de saturação equivalente a

quantidade de óxido de ferro adicionada no sistema, e possui menor magnetização quando tratada por plasma em relação a amostra sem tratamento, perfil previamente observado para as amostras de óxido.

Dessa forma, verificou-se que o tratamento por plasma é eficiente inserindo nitrogênio nas amostras e mostra-se ser bastante promissor para amostras de carbono, que além de adquirirem características hidrofílicas, apresentaram estruturas obtidas SWCNT e MWCNTs que possuem características mecânicas, ópticas, térmicas e eletrônicas diferenciadas e com diversas aplicações.

7. CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de óxido de ferro produziu material com a presença de magnetita, meguemita e hematita, confirmados por FTIR e Raman, com boa estabilidade térmica e tamanho abaixo de 100 nm. A magnetização ocorreu conforme os polimorfos e os tamanhos apresentados. Com distribuição razoavelmente aglomerada conforme SEM-FEG e com a provável presença de três morfologias, segundo análise de MET.

O tratamento de plasma mostrou-se eficiente para as nanopartículas de óxido de ferro com inserção de grupos nitrogenados confirmada através da análise de FTIR, sem perder características estruturais, porém formando agregados com distribuição mais uniforme, confirmado por SEM-FEG, com estabilidade térmica, porém com leve perda na magnetização.

A produção do nanomaterial magnético utilizando plasma frio partindo das nanopartículas de óxido de ferro e negro de carbono foi eficiente na modificação estrutural do carbono, confirmada por Raman, TGA, SEM-FEG e MET, fornecendo várias formas alotrópicas diferentes desse elemento no nanomaterial que obteve num todo características magnéticas devido ao óxido de ferro. A inserção de grupos NO_3^- do nanomaterial com plasma de nitrogênio foi confirmada pelas análises de CHN e FTIR.

REFERÊNCIAS

ALP, E. AYDOGAN, N. Comparative Study: Synthesis of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Air and N₂ Atmosphere **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v.510 p 205-212. 2016

AMORIN, B.F. Síntese e caracterização estrutural e magnética de ferrita de cálcio. **Dissertação de mestrado**, UFRN, 2011.

ARVIDSSON, R.; SANDÉN, B. A. Carbon nanomaterials as a potencial substitutes for scarce metals. **Journal of cleaner production**, v. 156 p. 253-261, 2017

BALDISSARELLI, V. Estudo da degradação de CH₄ e da mistura CH₄/CO₂ por plasma térmico de argônio: identificação e caracterização dos produtos obtidos. **Tese de doutorado**. UFSC, 2012

BENETOLI, L.O.B. Desenvolvimento e aplicação de um reator de plasma frio na degradação de azul de metileno em meio aquoso. **Tese de doutorado**, UFSC 2011.

BIAN, W.; SONG, X.; LIU, D.; ZHANG, J.; CHEN, X. Actions of nitrogen plasma in the 4-chlorophenol degradation by pulsed high-voltage discharge with bubbling gas. **Chemical Engineering Journal**. v. 219, p. 385–394, 2013.

BIRD, J. Circuitos elétricos teoria e tecnologia. Ed Campus. 2009

BLANEY, L. "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications" **lehigh review** v.15 Paper 5. 2007

BOGAERTES, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; MULLEN, J. van der. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, v.609-658, 2002.

BORA, D.K.; BRAUN, A. CONSTABLE, E. C. "In rust we trust". Hematite – the prospective inorganic backbone for artificial

photosynthesis. **Energy and environmental science**, v. 6 p.407-425. 2013.

BUSQUETS, R.; MBUNDI, L. Emerging nanotechnologies in food science. **Oxford, UK: Elsevier**. 2017.

CHAMRITSKI, I.; BURNS, G.; Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study. **J. Phys. Chem. B**, v.109, n.11, p.4965-4968, mar. 2005.

CHEN, B.; LI, B.; GAO, Y.; LING, T.; LU, Z.; LI, Z. Investigation on electrically conductive aggregates produced by incorporating carbon fiber and carbon Black. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 106-114, 2017.

CHEN, M.; ZHANG, Y.; DRIVER, M.S.; CARUSO, A.N.; YU, Q.; WANG, Y. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush **Dental Materials**. v. 29 p 871-880. 2013

CLOUGALE, U.M.; FULARI, V.J. Facile synthesis of maghemite nanoflakes arrays for supercapacitor application. **Materials science in semiconductor processing**, v. 27, p. 682–688. 2014

COTTET, L. Produção de nanotubos de carbono hidrofílicos a partir de negro de carbono produzidos por plasma frio em meio líquido. **Tese de doutorado**. UFSC, 2015.

DAHMAN, Y. Nanotechnology and Functional Materials for Engineers. **Elsevier**. 2017

DALT, S. D. Síntese por combustão em solução de $MgFe_2O_4$ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural magnética. **Dissertação de mestrado**. UFRGS, 2008.

DE FARIA, D.L.A.; SILVA, S.V.; DE OLIVEIRA, M.T., Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. **J. Raman Spectrosc.**, v. 28, n. 11, p. 873-878, nov. 1997.

DIXIT, S.; Singhal, S.; Vankar, V.D.; Shukla, A.K. Size dependent Raman and absorption studies of single walled carbon nanotubes synthesized by pulse laser deposition at room temperature. **Optical Materials**, v.72, p 612-617. 2017.

DUARTE, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros

FARAJI, M., YAMINI, Y.; REZAEE, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **J.Iran.Chem.Soc.**, v.7 (1) p.1-37. 2010.

FELIPINI, C.L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. **Revista Integração**, v.41, p.147-151, 2005.

FELIX, T.; CASSINI, F.A.; BENETOLI, L.O.B.; DOTO, M.E.R.; DEBACHER, N.A. Morphological study of polymer surfaces exposed to non-thermal plasma based on contact angle and the use of scaling laws **Applied Surface Science** v.403 p 57-61. 2017.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J. SOUZA, J.A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. In: Wendel Andrade Alves (Org.). QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E NANOTECNOLOGIA. 1a ed. São Paulo: Atheneu, v. 10 p. 269-288. 2014.

FRIDMAN, A. Plasma Chemistry. **Cambridge University Press**, New York, 2008.

GOPAL, S.V.; JOE, I.H. Bio-activity of superparamagnetic maghemite nanorods capped with dl-alanine. **Journal of Molecular Liquids** v. 234 p. 382-390. 2017

GRABOWSKI, K.; ZBYRAH, P.; UHL, T; STASZEWSKI, S. W; PACKO, P. Multiscale electro-mechanical modeling of carbon nanotube composites. **Computational Materials Science**, v. 135, p. 169-180, 2017

GUIGNIER, C.; BUENO, M.A.; CAMILLIERI, B.; DURAND, B. Influence of composite processing on the properties of CNT grown on carbon surfaces. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 835-843. 2018.

JACINTHO, G. V. M. *et al.* Structural investigation of MFe₂O₄ (M ¹/₄ Fe, Co) magnetic fluids. **J Phys Chem C**, v. 113, n. 18, p. 7684–7691, abr. 2009.

JAZIREPOUR, M; EBRAHIMI, S.A.S. Synthesis of magnetite nanostructures with complex morphologies and effect of these morphologies on magnetic and electromagnetic properties, **Ceramics Internacional**, v.42, p.16512-16520, 2016

JIANG, B.; ZHENG, J.; QJU, S.; WU, M.; ZHANG, Q.; YAN, Z.; XUE, Q. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical engineering journal**, v. 236, p. 348-368, 2014.

JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Applied materials and interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804–2812, set. 2010.

KALIA, S.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KIECHEL, M.A.; SCHAUER, C.L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.97-112, 2013.

KIM, M.; JANG, J.; CHA, C. Carbon nanomaterials as versatile platforms for theranostic applications. **Drug Discovery today**, v. 0 p. 1-8, 2017.

LOBO, A.O; MARTIN, A.A; ANTUNES, E.F; TRAVA-AIROLDI, V.J; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.24, p.98-103, 2005.

MA, I.A.W.; SHAFAMRI, A.; KASI, R.; AROF, A.K. Anticorrosion Properties of Epoxy-Nanochitosan Nanocomposite Coating Progress in Organic Coatings v.113 p.74-81. 2017.

MARCONE, G.P.S. Nanotechnology and nanoscience: general aspects, applications and perspectives in the context of Brazil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia** v.7 (2) p. 1-24 2015.

MEHL, H. “Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Polianilina: Síntese e Caracterização.” **Dissertação de mestrado**, UFPR. 2011

MEZALIRA, D.Z.; BROWN, M. High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes **Journal of Power Sources** v. 231 p. 113-121. 2013.

MEZGHANI, K.; FAROOQUI, M.; FURQUAN, S. ATIEH, M. Influence of carbon nanotube (CNT) on the mechanical properties of LLDPE/CNT nanocomposite fibers. **Materials Letters** v. 65 p. 3633–3635. 2011.

MOREL, M.; Martinez, F.; Mosquera, E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 343 p. 76-81. 2013.

PENG, Q; DEARDEN, A.K.; CREAN, J; HAN, L.; LIU, S; WEN, X. DE, S. New material graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis and application in nanotechnology. **Nanotechnology, science and applications**, v. 7 p. 1-29, 2014.

PONOMAR, V.P. Synthesis and magnetic properties of magnetite prepared by chemical reduction from hematite of various particle sizes **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p 28-34. 2018

PRADO, M.; MENEZES, M.S.O.; GOMES, B.P.F.A.; BARBOSA, C.A.M; ATHIAS, L. SIMÃO, R.A. Surface modification of gutta-percha cones by non-thermal plasma **Materials Science and Engineering C** v.68 p. 343–349. 2016

REN, G.; YANG, L.; ZHANG, Z.; ZHONG, B.; YANG, X.; WANG, X. A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, p. 875-879, 2017.

RITTS, A.C.; LI, H.; YU, Q.; XU, C. YAO, X. HONG, L.; WANG, Y. Dentin surface treatment using a non-thermal argon plasma brush for interfacial bonding improvement in composite restoration **Eur J Oral Sci** V. 118 (5) P. 510-516. 2010.

ROBERTS, C.A.; SAVEREIDE, L.; CHILDER, D.J.; PECK, T.C.; NOTESTEIN, J.M. In situ FTIR spectroscopy of highly dispersed FeOx catalysts for NOreduction: Role of Na promoter. **Catalysis Today** v. 267 p. 56–64. 2016.

SANO, N.; NAKANO, J.; KANKI, T. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen. **Carbon**, v. 42, p.667-691, 2013.

SARTA, S.; KUNDAKÇI, M.; YILDIRIM, M. Maghemite produced by Chemical Spray Pyrolysis method on different substrates. **Materials Today: Proceedings** v.3 p. 1277 – 1282. 2016.

SCIALLA, S.; PALAZZO, B.; BARCA, A.; CARBONE, L.; FIORE, A.; MONTEDURO, A.G.; MARUCCIO, G. ; SANNINO, G.; GERVASO F. Simplified preparation and characterization of magnetic hydroxyapatite-based nanocomposites. **Materials science and engineering**, v. 76, p. 1166-1174, 2017.

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

SKOOG, HOLLER, NIEMAN, *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

SU, C. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. **Journal of hazardous materials**, v. 322 p. 48-84, 2017.

TAO, X.; LIU, D.; SONG, J.; YE, Q.; XU, D. Plasma modification of ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** V.000 p. 1–8 2017

TEIXEIRA, C.E. Sobre a teoria de difração de raios-x em estruturas tridimensionais. **Dissertação de mestrado**. UFRJ, 2014.

THIBEAU, R.J.; BROWN, C.W.; HEIDERSBACH, R.H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. **Applied spectroscopy** v. 32 (6) p. 532-535. 1978

WIEMANN, J.A.; TANG, J.; CARPENTER, E. E.; WIGGINS, J.; ZHOU, W.TANG, J.; LI, S; JOHN, V.T.; LONG, G.J. MOHAN, A. Magnetoresistance of a (γ -Fe₂O₃)(80)Ag-20 nanocomposite prepared in reverse micelles **J. Appl. Phys.** V. 87 (9) p. 7001-7003. 2000.

WU, L.; WAN, W.; SHANG, Z.; GAO, X.; KOBAYASHI, N.; LUO, G.; LI, Z. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions **Separation and purification technology**. v. 197 p. 156-169. 2018

WU, W.; WU, Z. YU, T.; JIANG, C. KIM, W. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, p. 1-43, 2014.

ZARBIN, A.G.Q. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30 (6) p. 1469-1479. 2007

ZARBIN, A.G.Q.; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Química Nova**, v. 36(10) p. 1533-1539. 2013

ZHAI, W.; SRIKANTH, N.; KONG, L. B.; ZHOU, K. Carbon nanomaterials in tribology. **Carbon**, v.119, p. 150-171, 2017.

ZUCOLLOTO JUNIOR, C.G. Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise de gás natural utilizando uma tocha de plasma. **Dissertação de mestrado**, UFES. 2006

