

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS A PARTIR
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA FUNCIONALIZADAS COM
MACROMOLÉCULAS DE POLIETILENOGLICOL

Gabriel Dornela Alves da Rocha

São Carlos-SP
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS A PARTIR
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA FUNCIONALIZADAS COM
MACROMOLÉCULAS DE POLIETILENOGLICOL**

Gabriel Dornela Alves da Rocha

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro

Coorientador: Dr. Edson R. Leite

Agência Financiadora: PETROBRAS

São Carlos-SP

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Sociedade Brasileira que custeou minha formação e o desenvolvimento deste trabalho. Ademais, a minha mãe Sônia e ao meu Pai Romário que sempre me apoiaram.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(2017).

“I... a universe of atoms, an atom in the universe.”

Richard P. Feynman.

“Não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino...”

Paulo Freire.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Dornela Alves da Rocha, realizada em 30/08/2019:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro
UFSCar

Prof. Dr. Nelson Marcos Larocca
UFSCar

Prof. Dr. Bruno Henrique Ramos de Lima
nChemi

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e moral.

Agradeço a minha Mãe e ao meu Pai que me ensinaram os valores da honestidade, comprometimento e do trabalho.

À Sabrina pela compreensão, apoio e incentivo, que apesar da distância sempre esteve presente.

Ao meu irmão Leonardo pela inspiração de lutar pelos meus objetivos e por cuidar da mãe e do pai em minha ausência.

Ao restante dos meus familiares, que sempre demonstraram carinho e apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro por me mostrar outra perspectiva de CIÊNCIA, por sua dedicação, conselhos e desafios propostos.

Ao Prof. Dr. Edson R. Leite por ter me possibilitado a oportunidade de realizar o Mestrado no PPGCEM através do Projeto da PETROBRAS e por garantir toda infraestrutura necessária para execução deste trabalho.

Ao Dr. Bruno H. R. de Lima pelas discussões, ensinamentos e apoio, foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nelson M. Larocca pelas grandes contribuições realizadas na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Francys pela ajuda, contribuições e discussões na parte reológica deste trabalho.

À Prof. Ruth pelas contribuições na banca de qualificação.

A empresa nChemi pela infraestrutura.

Ao Marcelo Martinho pelo apoio, trabalho em equipe e ensinamentos.

Ao Lucas Leite pelos inúmeros momentos de ajuda.

Ao grupo de pesquisa E.R.L, pelos ensinamentos, sugestões e companheirismo: Marcelo, Júlio, Mitchell, Bruno, Mario, Cipriano, Fabrício, Josi, Cibele e Rebecca.

Ao pessoal do LIEC pelo apoio e amizade: Aline, Vinícius, Ivo, Lucas, Chico, Renata, João, Camila, Marcelo, Thalles, Luma e Rori.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pelas oportunidades e infraestrutura concedida através do CDMF.

Ao pessoal da “UTFPR-São Carlos” e PPGCEM pela união e amizade: Gui, Laís, Ícaro, Rafael, Gustavo, Laíza, Matheus, Barbara, Ana; Gabriel e Ju.

À Giu, Fox e Carol pela amizade e momentos de confraternização.

Ao João Burato pela amizade, apoio, discussões e momentos de companheirismo.

Ao PPGCEM: Professores, Coordenação e Secretária pela paciência e dedicação.

Aos órgãos de fomento CNPq e FAPESP.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À PETROBRAS pela oportunidade de Bolsa e pelos desafios propostos. Foram de grande crescimento profissional.

RESUMO

Novas tecnologias almejam novos materiais. O aumento de pesquisa por novos materiais com propriedades cresce de forma exponencial. Polímeros, metais e cerâmicas possuem excelentes propriedades dentro de suas áreas de aplicação, mas geralmente cobrem apenas uma parte do espectro de propriedades desejado. Assim, materiais compósitos são produzidos para esta necessidade de multifuncionalidade. Dentro da classe de materiais compósitos, os nanocompósitos híbridos, tem atraído grande atenção do meio acadêmico devido ao número de propriedades e aplicações que podem ser alcançadas com uso de materiais quimicamente projetados em nível molecular. Uma das abordagens mais promissoras e desafiadoras é a síntese nanopartículas (NPs) coloidais, que consistem de uma combinação entre um núcleo inorgânico rígido e uma capa orgânica flexível. Neste contexto, este trabalho fornece um estudo sistemático das interações interpartículas no desenvolvimento de estruturas macroscópicas de nanocompósitos híbridos, baseados em nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) funcionalizadas com macromoléculas de Polietilenoglicol (PEG) de massa molar 3000 g.mol^{-1} e 6000 g.mol^{-1} . Com objetivo de promover, uma melhor interação entre as capas orgânicas, as estruturas híbridas foram obtidas pela evaporação controlada de dispersões coloidais e posteriormente consolidadas por pressão uniaxial. Todas essas etapas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ademais, análises reométricas em regime permanente e oscilatório foram realizadas, fornecendo resultados interessantes quanto ao comportamento pseudoplástico destes nanocompósitos e a característica de gel fraco ou forte em função da massa molar das macromoléculas que compõem a capa orgânica destes sistemas.

Palavras-chave: Nanocompósitos Híbridos; Nanopartículas, Polietilenoglicol; Propriedades Reológicas.

ABSTRACT

**DEVELOPMENT OF HYBRID NANOCOMPOSITES FROM
FUNCTIONALIZED MAGNETITE NANOPARTICLES WITH POLYETHYLENE
GLYCOL MACROMOLECULES**

New technologies aim for new materials. The increase in search for new materials with hybrid properties is growing exponentially. Polymers, metals and ceramics may be exposed within their application areas, but they cover only part of the desired spectrum of properties. Thus, composite materials are produced for this purpose of multifunctionality. Within the class of composite materials, hybrid nanocomposites have attracted a great deal of attention from academia due to the number of properties and application that can be achieved using chemically designed materials at the molecular level. One of the most promising and challenging approaches is the synthesis of colloidal nanoparticles (NPs), which consists of a combination of a rigid inorganic core and a flexible organic corona. In this context, this study provides a systematic study of interparticle interactions on formation of macroscopic structures by hybrid nanocomposites based on magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) grafted with Polyethylene glycol (PEG) at different molecular weight 3000 g.mol^{-1} and 6000 g.mol^{-1} . By improving organic interactions, hybrid structures were produced by controlled evaporation of grafted nanoparticles colloid and consolidated by uniaxial pressure. All these steps were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Based on this, rotational and oscillation rheometry were performed, providing interesting results about pseudoplastic behavior of these nanocomposites, as well weak and strong gel behavior as function of grafted macromolecules weight.

Keywords: Hybrid Nanocomposites; Nanoparticles; Polyethylene glycol; Rheological properties.

PUBLICAÇÕES

ROCHA, G. D. A.; MARTINHO, M. A. D. ; LEITE, E. R. ; CORDEIRO, M. A. .
Growth mechanisms of α -Fe₂O₃ nanocubes and their influence on magnetic properties. In: MRS Fall Meeting. Boston – EUA. Dezembro, 2018.

ROCHA, G. D. A.; MARTINHO, M. A. D. ; CORDEIRO, M. A. ; LEITE, E. R. .
Study of the Synthesis and Self-assembly of Metal Oxide Nanocrystals. In: SBPMat – Natal – RN, Setembro 2018.

ROCHA, G. D. A.; MARTINHO, M. A. D. ; LEITE, E. R. ; CORDEIRO, M. A. .
Study of nucleation and growth of SnO₂ nanoparticles. 2018. In: 7th TEM Summer School – Campinas – SP, Janeiro 2018.

MARTINHO, M. A. D. ; **ROCHA, G. D. A.** ; CORDEIRO, M. A. ; LEITE, E. R. .
Grain Boundary Engineering: Unveiling the Nature and Structure of the ZnO-Bi₂O₃ Grain boundaries. In: SBPMat – Natal – RN, Setembro 2018.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo Geral.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Nanocompósitos Híbridos Inorgânicos-Orgânicos.....	7
3.2 Macromoléculas ligadas covalentemente à superfície de Nanopartícula.....	7
3.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	9
3.3.1 Estratégias de Síntese de Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	10
3.4 Síntese de Nanopartículas Coloidais.....	13
3.5 Estabilização e Funcionalização de Nanopartículas Coloidais.....	15
3.6 Automontagem de Nanopartículas Coloidais.....	18
3.6.1 Preparação de Estruturas Ordenadas de Nanocristais Coloidais.....	19
3.6.2 Termodinâmica de Automontagem e Interações entre Nanopartículas.....	20
3.6.3 Fundamento Termodinâmico.....	21
3.6.4 Forças de van der Waals.....	22
3.6.5 Efeito da Estabilização Estérica.....	24
3.6.6 Interpenetração dos ligantes.....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Síntese Coloidal de Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	28

4.3	Preparação dos corpos sólidos formados por NPs	29
4.4	Estudo <i>in-situ</i> da formação de estruturas formadas por nanopartículas	31
4.5	Caracterizações	32
4.5.1	Difração de Raios X	32
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	32
4.5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	32
4.5.4	Análise Termogravimétrica.....	32
4.5.5	Calorimetria exploratória diferencial.....	33
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	33
4.5.7	Reometria em regime oscilatório.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Síntese dos nanocompósitos	35
5.2	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	36
5.3	Difração de Raio X	36
5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	39
5.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	42
5.6	Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
5.7	Cálculo de densidade de capa orgânica	48
5.8	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	50
5.9	Análise das estruturas formadas por nanocompósitos híbridos	54
5.10	Estudo do comportamento reológico em regime permanente dos Nanocompósitos Híbridos	59
5.11	Estudo reológico em regime oscilatório na formação de estruturas híbridas	61
6	CONCLUSÃO.....	67
7	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Valores de módulo de Young em relação a densidade de vários grupos de materiais clássicos e nanocompósitos. Adaptado de [7].	2
Figura 3.1 - Conformações moleculares de macromoléculas ligadas às superfícies planas.	8
Figura 3.2 - Nanocompósito Híbrido - núcleo Inorgânico mais capa orgânica.	9
Figura 3.3 - Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes, II) polimerização da matriz <i>in situ</i> , III) síntese de nanopartículas <i>in situ</i> . Fonte: Adaptado de [26].	11
Figura 3.4 - Diagrama de LaMer e Dinegar sobre o processo de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais.	14
Figura 3.5 - Ilustração da estabilização estérica e eletrostática em nanopartículas.	16
Figura 3.6 - Metodologias de funcionalização de nanopartículas.	17
Figura 3.7- a) Ilustração simples do processo de Automontagem. b) nanocubos de CeO ₂ [37], c) nanopartículas de Cu e Au [38], d) nanodiscos e nanobastões de LiFe ₃ [39], e) nanopartículas de Ag [40], f) nanopartículas de Au [51], g) nanodiscos LiFe ₃ [39].	18
Figura 3.8 - Método por Evaporação de Solvente - A) <i>Drop Casting</i> , B) Frasco Inclinado e C) Filme na Interface.	19
Figura 3.9 - Interação entre as capas orgânicas (sobreposição dos ligantes) que revestem o núcleo das NPs.	21
Figura 3.10 - Modelo de van der Waals para duas partículas.[38]	22
Figura 3.11 - Aproximação de contato das partículas para equação de Derjaguin.	23
Figura 3.12 – Comportamento das moléculas de ligantes da superfície das NPs, a) na presença de um bom solvente, b) na presença de um solvente pobre. Fonte: Adaptado de [37].	25
Figura 4.1 – Esquema mostrando o aparato de síntese.	28
Figura 4.2 - Preparação e procedimento de análise dos corpos formada por NPs de Fe ₃ O ₄ @PEG3K e Fe ₃ O ₄ @PEG6K.	30

Figura 5.1 - Definições dos sistemas estudados.....	35
Figura 5.2 - Comportamento ferrofluido apresentado para os nanocompósitos de PEG6K+Fe ₃ O ₄ @PEG6K e PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG3K.....	35
Figura 5.3 - Difractogramas para o sistema contendo PEG3K.	37
Figura 5.4 - Difractogramas Sistema PEG6K.....	38
Figura 5.5 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Fe ₃ O ₄ @PEG3K. a) Imagem de baixa magnificação, b) Histograma, c) HRTEM, d) FFT.	40
Figura 5.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Fe ₃ O ₄ @PEG6K. a) Imagem de baixa magnificação, b) Histograma, c) HRTEM, d) FFT.	41
Figura 5.7 - Espectroscopia na Região do Infravermelho para o sistema contendo PEG3K.....	42
Figura 5.8 - Espectroscopia na Região do Infravermelho para o sistema contendo PEG6K.....	43
Figura 5.9 - a) Análises termogravimétricas e b) Primeiras derivadas das curvas DTG do PEG3K Puro, PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG3K e Fe ₃ O ₄ @PEG3K.....	44
Figura 5.10 – a) Análises termogravimétricas e b) Primeiras derivadas das curvas DTG do PEG6K Puro, PEG6K+Fe ₃ O ₄ @PEG6K e Fe ₃ O ₄ @PEG6K.....	46
Figura 5.11 - Simulação das NPs Fe ₃ O ₄ @PEG3K e Fe ₃ O ₄ @PEG6K.	49
Figura 5.12 – Curvas de DSC do sistema PEG3K, PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG3K e Fe ₃ O ₄ @PEG3K.....	51
Figura 5.13 – Comportamento da formação de cristalitos pela densidade de macromoléculas. Adaptado de WEN, X. <i>et al</i> [54].	53
Figura 5.14 – Curvas de DSC do sistema PEG6K, PEG6K+Fe ₃ O ₄ @PEG6K e Fe ₃ O ₄ @PEG6K.....	53
Figura 5.15 - a) Estrutura formada por evaporação da dispersão coloidal de Fe ₃ O ₄ @PEG3K, b) estrutura obtida após o 1º ciclo de prensagem, c) Zoom da região em amarelo da Figura a) e simulação das disposições das NPs. d) Zoom da região em amarelo da Figura b) e simulação de camadas de NPs compactadas.....	56

Figura 5.16 - a) Estrutura formada por evaporação da dispersão coloidal $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, b) estrutura obtida após o 1º ciclo de prensagem, c) Zoom da região em amarelo da Figura a e d) Zoom da região em amarelo da Figura b. .	57
Figura 5.17 - a) Estrutura obtida após 2º Ciclo de prensagem das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG3K$, b) estrutura obtida após o 2º ciclo de prensagem das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, c) Zoom da região em amarelo da Figura a e d) Zoom da região em amarelo da Figura b.	58
Figura 5.18 - a) Curvas reológicas dos sistemas produzidos e b) curvas obtidas pela lei de potência.	59
Figura 5.19 - Ensaio reológico em regime oscilatório. a) Ensaio de temperatura - PEG3K solubilizado; b) Ensaio de temperatura – Dispersão de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG3K$; c) Ensaio de frequência oscilatória – PEG 3K; d) Ensaio de frequência oscilatória para NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, (Filme formado no <i>spindle</i>).	63
Figura 5.20 - Ensaio reológico em regime oscilatório. a) Ensaio de temperatura - PEG3K solubilizado; b) Ensaio de temperatura – Dispersão de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$; c) Ensaio de frequência oscilatória – PEG 6k; d) Ensaio de frequência oscilatória para NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, (Filme formado no <i>spindle</i>).	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	27
Tabela 5.1 - Dados encontrados a partir dos experimentos de difração de raio X.....	39
Tabela 5.2 - Parâmetros térmicos obtidos a partir das curvas de DTG para o sistema contendo PEG3K.	45
Tabela 5.3 - Parâmetros térmicos obtidos a partir das curvas de DTG para o sistema contendo PEG6K.	46
Tabela 5.4 - Dados relativos aos sistemas das NPs.	48
Tabela 5.5 - Dados de calorimetria exploratória diferencial, sistema PEG3K, PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG3K e Fe ₃ O ₄ @PEG3K.....	51
Tabela 5.6 - Dados de calorimetria exploratória diferencial do sistema PEG3K, PEG6K+Fe ₃ O ₄ @PEG6K e Fe ₃ O ₄ @PEG6K.....	54
Tabela 5.7 - Parâmetros da Lei de Potência dos sistemas.	61

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios em ciência de materiais é a produção de materiais com propriedades mecânicas (e.g., rigidez, tenacidade, resistência) superiores nas condições de trabalho, como na produção de baterias e materiais fotovoltaicos flexíveis [1, 2], componentes leves, resistentes e termicamente estáveis em aviação e no campo aeroespacial [3], entre outros. Em geral, as tradicionais classes dos materiais (metais, polímeros e cerâmicas) apenas cobrem uma parte do espectro das propriedades desejadas. Por exemplo, enquanto materiais cerâmicos possuem alta dureza e baixa deformação plástica, materiais poliméricos possuem maiores ductibilidades, porém menores valores de resistência à tração [4]. Um dos métodos mais conhecidos de se aprimorar as propriedades dos materiais é pela produção de compósitos, cuja estrutura multifásica exhibe proporção significativa das propriedades de cada fase que o constitui, *i.e.*, ação combinadas das propriedades. Mais recentemente, com o advento do alto controle da síntese e processamento de nanomateriais, materiais com pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm ou que apresentam propriedades singulares em escala nanométrica (e.g., elétricas, mecânicas, magnéticas, óticas) forneceram uma ampla possibilidade de aplicações tecnológicas. Consequentemente, a incorporação dessas nanoestruturas em compósitos possibilitou a produção de materiais com propriedades únicas, conhecidos como nanocompósitos. Exemplo dessa característica pode ser visto pelo comportamento do módulo de Young, Figura 1.1, cujos valores podem ser incrementados pela produção de nanocompósitos, porém com baixa densidade, em comparação aos materiais clássicos.

Dentre os nanocompósitos, a combinação das propriedades dos nanomateriais inorgânicos (e.g., rigidez, estabilidade térmica) e poliméricos (e.g., flexibilidade, ductilidade, processabilidade) tem a capacidade de produzir materiais com propriedades mecânicas superiores, notoriamente devido à alta área interfacial dos nanomateriais na matriz polimérica [5, 6].

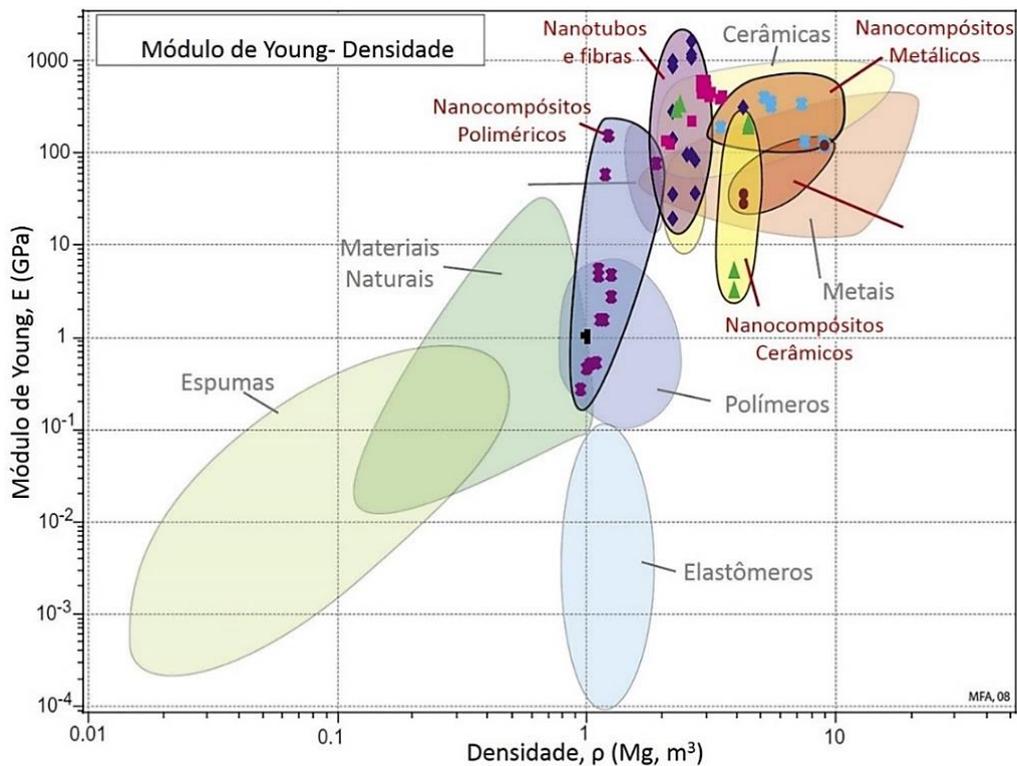


Figura 1.1 - Valores de módulo de Young em relação a densidade de vários grupos de materiais clássicos e nanocompósitos. Adaptado de [7].

Por outro lado, a preparação convencional de nanocompósitos de matriz polimérica com alto teor de carga inorgânica pode levar comumente a problemas quanto à não homogeneidade e aglomeração. Um dos modos de se minimizar tais problemas é a modificação da superfície da parte inorgânica do sistema, as nanopartículas (NPs), pela funcionalização por ligantes de massa molecular e composição química similar à matriz ou que pelo menos tenham maior afinidade química [8]. Conseqüentemente, com o controle da química de superfície das NPs do sistema, nanocompósitos homogêneos (*i.e.*, com dispersão homogênea de partículas) com variadas propriedades podem ser produzidos pela mudança da relação concentração de partículas/ concentração de matriz. Por exemplo, o aumento na fração volumétrica das partículas pode ser maximizado com a redução do número de cadeias que compõem a superfície das NPs (capa orgânica) ou eliminando parcial/completamente a matriz, Figura 1.2 [9]. Esta última opção leva a um sistema no qual toda a fração polimérica está quimicamente ligado à carga inorgânica.

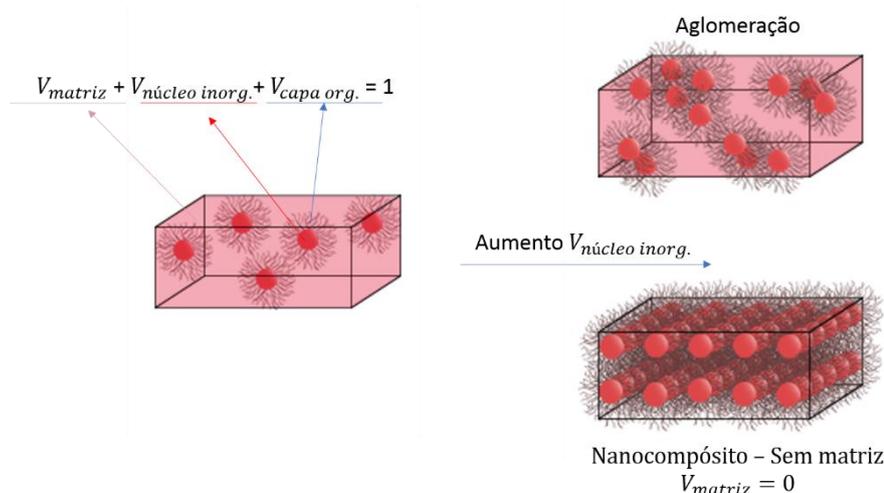


Figura 1.2 - Ilustração de dos três componentes convencionais nos nanocompósitos poliméricos e a comparação da aglomeração versus nanocompósito sem matriz. Adaptado de [9].

Quando um conjunto possui apenas NPs ligadas quimicamente a moléculas de cadeia longa, sem uma matriz livre, as unidades NP-moléculas podem ser consideradas como entidades fundamentais e nesse ponto passamos tratar o sistema como um nanocompósito híbrido inorgânico-orgânico no qual as relações entre os constituintes são realizadas à um nível molecular. Ademais, a razão entre os componentes pode ser controlada pela mudança na massa molar ou na densidade das macromoléculas ligadas à superfície das NPs [9].

Por outro lado, as propriedades destes materiais híbridos são ditadas pelo preciso ajuste na organização, no espaçamento partícula - partícula e nas propriedades viscoelásticas da capa orgânica sendo, ainda um grande desafio [8,9]. Embora tenha sido demonstrado a possibilidade da produção de nanocompósitos híbridos inorgânico-orgânico, estes se basearam em funcionalizações de NPs com cadeias moleculares muito curtas (*e.g.*, grupos oleatos), cujo comportamento é similar a esferas rígidas em processos de organização (*i.e.*, interações entre as unidades são mais simples) [10].

Neste contexto, este trabalho dedicou-se a um estudo sistemático, através de técnicas de caracterizações estruturais (DRX, TEM, MEV), térmicas (TGA, DSC) e reológicas, das interações interpartículas na formação de estruturas

macroscópicas compostas por nanocompósitos híbridos de núcleo inorgânico de magnetita (Fe_3O_4) funcionalizados com macromoléculas de Polietilenoglicol (PEG) de massas molares $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2 OBJETIVOS

Dentro deste contexto, propõe-se neste trabalho:

2.1 Objetivo Geral

Estudo das interações entre nanocompósitos híbridos de núcleo inorgânico de magnetita (Fe_3O_4) funcionalizadas com macromoléculas de Polietilenoglicol (PEG) de diferente massa molar na formação de estruturas macroscópicas por evaporação de solvente.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização de nanopartículas (NPs) Fe_3O_4 funcionalizadas com PEG 3K e PEG 6K. Utilizando uma nova mistura de solventes para purificação das NPs.
- Analisar e comparar os sistemas de nanocompósitos híbridos com nanocompósitos tradicionais (NC), por meio de técnicas como DRX, TG, DSC e FTIR.
- Elaborar uma metodologia de análise estrutural na formação de estruturas macroscópicas compostas por nanocompósitos híbridos.
- Estudar e analisar as propriedades reológicas em regime permanente dos PEG 3K e PEG 6K solubilizados e comparação com suspensões de nanocompósitos híbridos, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K.
- Estudar e analisar *in situ* a formação das interações que ocorrem entre os nanocompósitos híbridos no processo de evaporação de solvente por meio de medidas reológicas em regime oscilatório.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanocompósitos Híbridos Inorgânicos-Orgânicos

O termo nanocompósito híbrido vem frequentemente sendo utilizado na literatura, sendo originado da definição de material híbrido inorgânico-orgânico cunhado na década de 70, com o conceito de *Chime Douce* pelo químico francês Jacques Livage. Este conceito, baseia-se em novas abordagens de sínteses que permitiram a obtenção de materiais quimicamente projetados em nível molecular [21, 22]. Hoje, de acordo com a terminologia da IUPAC, *International Union of Pure Applied Chemistry*, materiais híbridos são materiais constituídos por uma mistura íntima de componentes inorgânicos e orgânicos, nos quais geralmente se interpenetram em escalas menores que 1 μm [11].

A vantagem dos materiais híbridos inorgânicos-orgânicos está na possibilidade de combinar propriedades dissimilares dos componentes inorgânicos e orgânicos em um único material. Devido às diversas combinações possíveis de componentes, este é um campo muito diverso e oferece a oportunidade de desenvolver novos materiais com um amplo espectro de propriedades superiores ou mesmo com novas propriedades. Por este fato, inúmeras aplicações em diversos campos de pesquisa estão sendo realizadas em elastômeros, catálise, células solares, biossensores, transporte de fármacos, filmes finos, aplicações ópticas, entre outras [12-20].

3.2 Macromoléculas ligadas covalentemente à superfície de Nanopartículas

A ligação covalente de moléculas, oligômeros ou polímeros às superfícies inorgânicas, tem se tornado uma ferramenta indispensável para projetar propriedades físico-químicas e/ou bioquímicas de nanocompósitos híbridos inorgânicos-orgânicos. O termo *Polymer Brushes*, cunhado por de Gennes [21] para descrever uma conformação tipo “escova” de cadeias poliméricas densamente ligadas, vem ganhando relevância em um amplo espectro de materiais tecnológicos. Em geral, as propriedades dos *Polymer brushes* dependem intimamente da conformação e da distribuição das macromoléculas

ligadas à superfície. Na falta de interações cadeia – superfície, a conformação das cadeias é predominantemente determinada pela relação de volume excluído [21].

Dois regimes são obtidos em função da densidade de ligação e da distância entre as macromoléculas: regime esparso ou denso, Figura 3.1. O primeiro regime assume uma conformação relaxada, frequentemente chamada *mushroom structure* ou estrutura “cogumelo”, enquanto o regime denso em função das interações de volume excluído dá origem a uma conformação de cadeias estiradas, semelhante a um “pincel”.

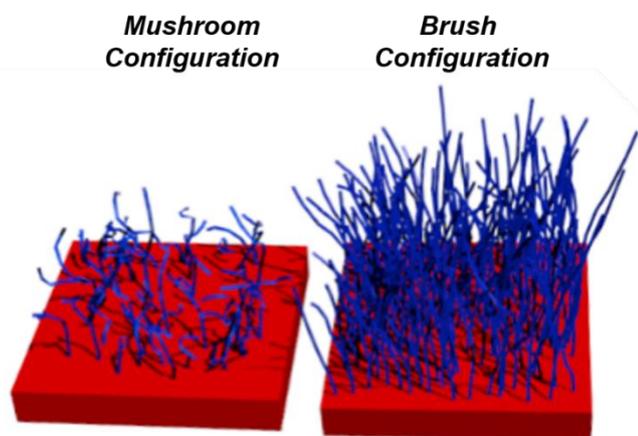


Figura 3.1 - Conformações moleculares de macromoléculas ligadas às superfícies planas.

Macromoléculas ligadas covalentemente à superfície de nanopartículas inorgânicas representam um caso especial de *Polymer brush*. Em razão da curvatura convexa da superfície das NPs, as cadeias ligadas passam por uma transição em sua estrutura. Próximo à superfície as cadeias encontram-se mais esticadas e conforme distanciam-se passam a ganhar maior mobilidade, Figura 3.2. Este tipo de sistema permite o desenvolvimento de novos materiais funcionais pela possibilidade do alto controle dos parâmetros. Por exemplo: I) natureza, tamanho e forma do núcleo inorgânico; II) rota de síntese para ligação das macromoléculas à superfície das NPs; III) conformação e composição da capa orgânica; IV) densidade da capa orgânica, massa molar, grau de polimerização, distribuição espacial das cadeias ligadas e VI) morfologia das

cadeias no estado sólido [21]. Com o controle dos parâmetros é possível ajustar as interações NPs-NPs e desenhar propriedades específicas.

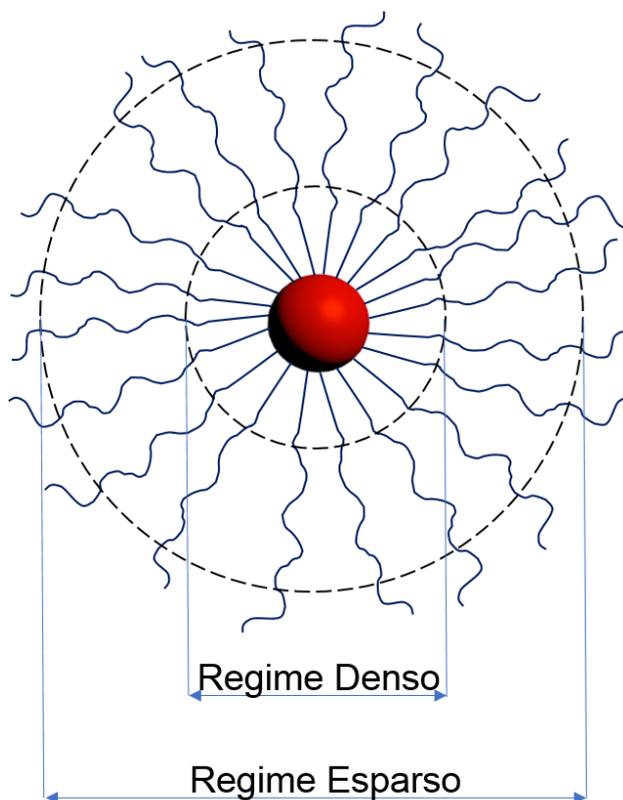


Figura 3.2 - Nanocompósito Híbrido - núcleo Inorgânico mais capa orgânica.

3.3 Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Nanocompósitos são uma classe dos materiais compósitos contendo componentes ou fases com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. Estes materiais têm atraído grande atenção do meio científico devido ao grande número de novas propriedades e aplicações que podem ser alcançadas com o uso de cargas nanométricas. A incorporação de cargas como argilas sintéticas e naturais, nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, sulfetos, carbetos, grafite, grafeno e nanotubos de carbono em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica [22], estabilidade térmica e com propriedades ópticas [23], magnéticas [24] ou elétricas superiores [25].

Novos métodos de síntese possibilitaram obter NPs com grande controle dos parâmetros, principalmente do núcleo inorgânico e da capa orgânica, passando a ser utilizados cada vez mais como carga de reforço em nanocompósitos de matriz polimérica. Além disso, a elevada área superficial das NPs promove alterações nas propriedades destes nanocompósitos, principalmente pelas interações químicas entre a capa orgânica das NPs e a matriz. Este tipo de interação comumente influencia a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físico-químicas, principalmente no seu comportamento térmico e/ou mecânico [26].

3.3.1 Estratégias de Síntese de Nanocompósitos de Matriz Polimérica

De modo geral, os protocolos de síntese de nanocompósitos buscam uma distribuição uniforme de cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Como a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área relativamente recente, inúmeros protocolos de síntese surgiram na última década, mas que podem ser classificadas em três grandes grupos, de acordo com a Figura 3.3, descritos a seguir:

- Estratégia I) - Mistura simples dos componentes,   a estratégia mais utilizada no setor industrial para a produ o de nanocompósitos. Como por exemplo a intercalac o por fusão, na qual consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das nanop rculas por meio de uma extrusora, em uma temperatura superior ao ponto de fusão para os polímeros semicristalinos, ou acima da temperatura de transi o vítreia (T_g) para os polímeros amorfos. Um exemplo dessa categoria   o estudo de Menezes *et al.*, onde prepararam um nanocompósito de Polietileno (PE) reforado com nanocristais de celulose [27], utilizando uma micro-misturador, em uma temperatura de 160 C, em uma velocidade de 60 rpm, por 10 min. Os pesquisadores obtiveram então um nanocompósito com propriedades mecânicas superiores ao PE, principalmente na alongac o na ruptura.

- Estratégia II) – Polimerização da matriz polimérica *in situ*, comumente realizada empregando-se os métodos de polimerização em massa, polimerização em solução e polimerização em emulsão.

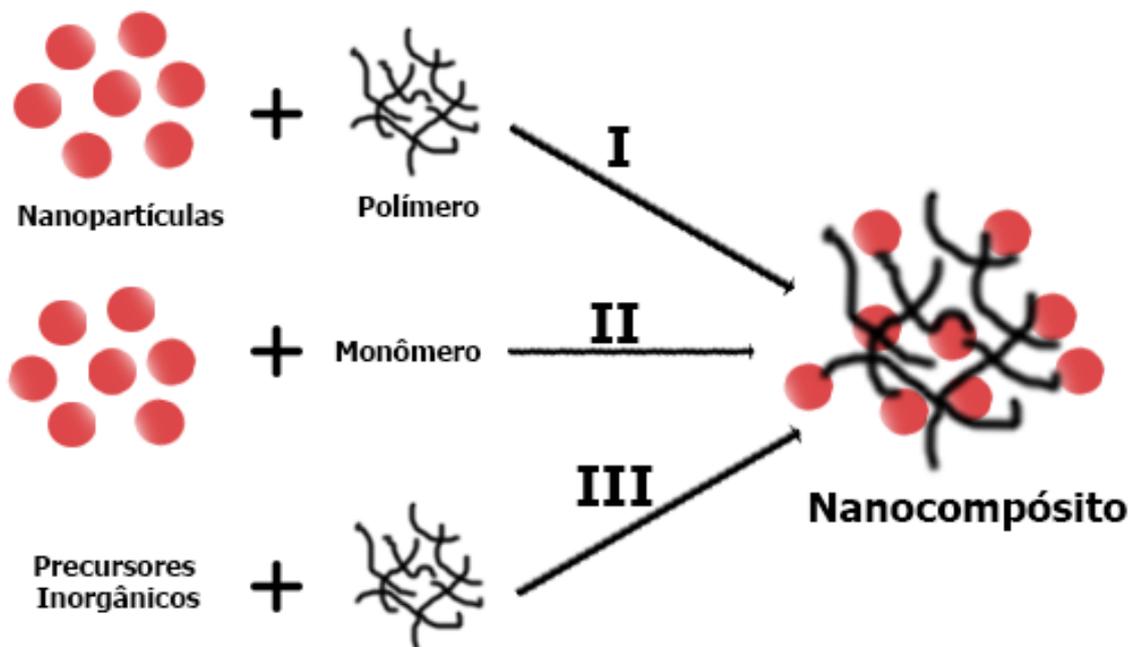


Figura 3.3 - Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes, II) polimerização da matriz *in situ*, III) síntese de nanopartículas *in situ*. Fonte: Adaptado de [26].

Na polimerização em massa, o iniciador (radical livre) é adicionado ao monômero (molécula simples que dá origem ao polímero) na presença das nanopartículas. A polimerização tipicamente se inicia pela decomposição térmica ou pela radiação do iniciador em radicais livres que reagem com os monômeros poliméricos e levam ao aumento da viscosidade do meio, sendo a obtenção de nanocompósitos com elevada pureza a principal vantagem [26, 28].

Na polimerização em solução, o iniciador e os monômeros são solúveis em um mesmo solvente, sendo que a polimerização ocorre na presença de um estabilizante. Assim, na preparação do nanocompósito, efetua-se a dispersão das nanopartículas no meio reacional, ou no próprio monômero, e só depois se dá início a polimerização da matriz [27,28]. Sondi *et al.* obtiveram

nanocompósitos de poli(acrilato de butila) com NPs de sílica (SiO_2), através da polimerização em solução do monômero terc-butil acrilato no solvente 2-propanol, na presença das NPs e do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN). O nanocompósito obtido apresentou propriedades foto-resistivas superiores ao polímero puro [29].

A Polimerização em emulsão geralmente ocorre em água e utiliza-se um agente surfactante para manter o monômero disperso em água. As moléculas do surfactante vão formar micelas com pontas hidrofóbicas viradas para dentro e as pontas hidrofílicas para fora. Ao se adicionar o monômero, parte dele fica na forma de gotas, mas parte irá penetrar nas micelas (região hidrofóbica). Adicionando-se o iniciador solúvel em água, a polimerização nas gotas é evitada e ela ocorrerá no interior das micelas. Com a formação do polímero e consequente redução da concentração de monômeros, uma diferença de pressão osmótica induz a migração dos monômeros das gotas para o interior das micelas, dando continuidade à polimerização [28]. Hu *et al.* produziram nanocompósitos de poliestireno (PS) com folhas de grafeno, empregando a polimerização por emulsão na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). O nanocompósito obtido apresentou propriedades elétricas com uma alta condutividade, além de uma notável estabilidade térmica [30].

- Estratégia III) - Síntese de nanopartículas *in situ*, permite a formação das cargas na presença de polímeros com grupos funcionais que estabelecem interações com a fase inorgânica. Por exemplo, Gonçalves *et al.* [31] desenvolveu uma nova rota de síntese *in situ*, que consiste na termodecomposição do acetilacetato de ferro na presença de macromoléculas de alta massa molar, como por exemplo trietilenoglicol e polietilenoglicol (PEG). Por meio desta síntese, os autores conseguem obter nanopartículas coloidais magnéticas recobertas com uma capa orgânica com uma distribuição de tamanho controlada na faixa de 6 – 11 nm.

Assim, podemos concluir que apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma dinâmica e econômica de preparar

nanocompósitos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ* ou, alternativamente, a síntese de cargas *in situ* permitem o controle sobre estes aspectos em escala molecular. Neste contexto, este trabalho fará uso do método desenvolvido por Gonçalves *et al.* devido a possibilidade de obter nanopartículas magnéticas, de tamanho controlado e com diferentes recobrimentos orgânicos [31].

Visando um aprofundamento teórico do sistema trabalhado e da síntese que será utilizada, os próximos tópicos se dedicam ao entendimento do sistema utilizado nesse estudo.

3.4 Síntese de Nanopartículas Coloidais

Inúmeros protocolos de síntese de NPs foram feitos e aprimorados nas últimas três décadas, possibilitando a produção de uma grande variedade de nanomateriais de diversas composições, com controle de tamanho, dispersividade e formas, sendo os métodos *bottom-up* os mais utilizados quando se deseja o melhor controle de forma e tamanho. Esse método se baseia na utilização de precursores moleculares ou iônicos que, após processos de nucleação e crescimento, produzem NPs em um sistema coloidal.

De acordo com a terminologia da IUPAC, sistemas coloidais podem ser divididos em dispersão coloidal ou suspensão coloidal. Dispersão coloidal consiste de partículas dispersas nas quais pelo menos uma das dimensões está entre 1-1000 nm. Enquanto suspensão coloidal as partículas são maiores do que 1000 nm. Pelo fato das nanopartículas que serão estudadas nesse trabalho estarem no intervalo de 1-100 nm, a dispersão coloidal será o foco das descrições a seguir [11].

Em geral, protocolos de síntese de NPs visam controlar a nucleação e o crescimento a partir de um precursor, cuja molécula ou complexo contém um ou mais átomos necessários para direcionar a nucleação e o crescimento das NPs.

A primeira teoria a tratar da influência de tais processos na obtenção de dispersões coloidais é o modelo de LaMer e Dinegar, originalmente desenvolvido para descrever a cinética de nucleação e crescimento de cristais de enxofre em

solução [32]. Atualmente, sabe-se que tal modelo é muito particular e esse sistema não se aplica diretamente à maioria dos coloides. Contudo, por sua ideia central de separação temporal ente nucleação e crescimento, o modelo serve de base para a elaboração de outros modelos bem como para o desenvolvimento de várias metodologias para a obtenção de coloides monodispersos. O diagrama de LaMer e Dinegar, Figura 3.4, é dividido em três fases.

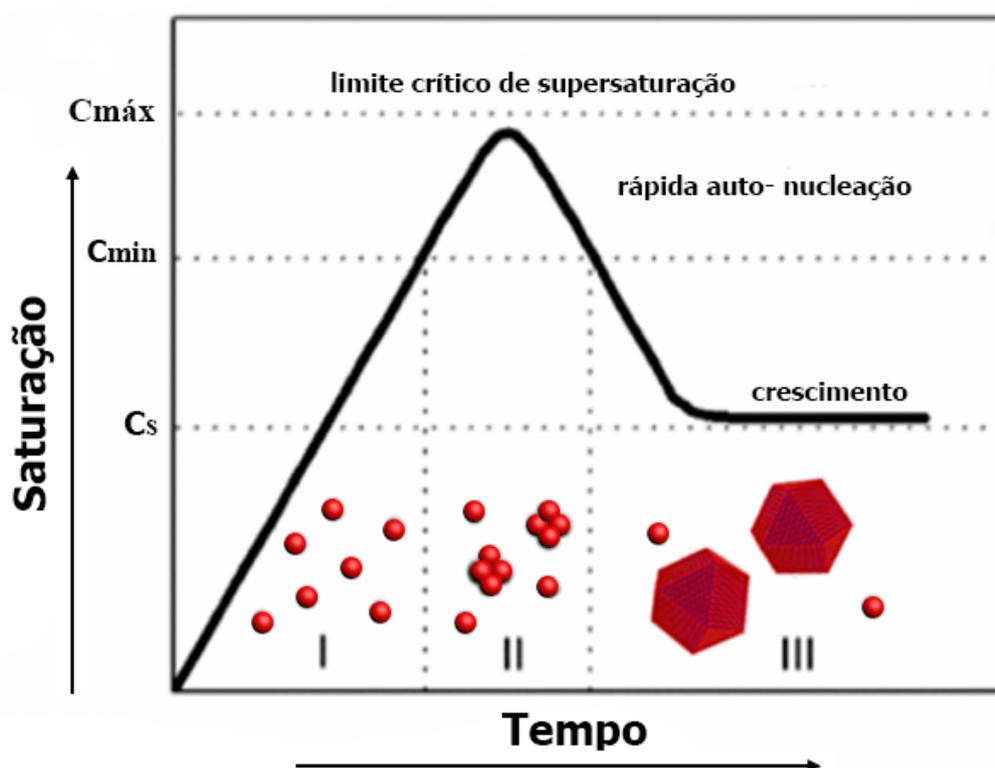


Figura 3.4 - Diagrama de LaMer e Dinegar sobre o processo de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais.

Fonte: Adaptado de [33].

Na fase I a concentração dos precursores foi constantemente aumentada, mas não houve a formação das NPs. Quando uma concentração C_{min} é atingida na fase II, ocorre a geração de núcleos, diminuindo a supersaturação. A condição de supersaturação máxima é alcançada quando a concentração dos precursores atinge um valor máximo e a posterior adição dos mesmos só conduz a um aumento na taxa de nucleação. Quando a concentração de precursores, constantemente consumida pela nucleação, cai

abaixo de C_{min} não há formação de mais núcleos e as NPs começam a crescer na fase III. A taxa de crescimento chega a zero quando a concentração de precursores atinge C_s . A separação rápida e eficiente dos processos de nucleação e crescimento é um passo fundamental na síntese de nanopartículas monodispersas. Portanto, as condições iniciais, tais como temperatura e concentração podem influenciar fortemente o equilíbrio entre a nucleação e o crescimento, que são parâmetros importantes para controlar a distribuição e tamanhos das nanopartículas [34].

3.5 Estabilização e Funcionalização de Nanopartículas Coloidais

Um parâmetro importante para o crescimento controlado de NPs é a presença de surfactante, estabilizante ou ligante que podem ser ligadas/adsorvidas na superfície da NPs. A presença dessas espécies adsorvidas é importante não só para o controle de tamanho (controle de nucleação e crescimento) e forma (estabilização de faces cristalinas expostas nas NPs) durante a síntese, mas também para a estabilização posterior em sistemas coloidais e funcionalização dos materiais.

A estabilização significa que as nanopartículas não irão se aglomerar a uma taxa significativa. A taxa de aglomeração é, em geral, determinada pela frequência de colisões e a probabilidade das nanopartículas se agruparem durante a colisão. A teoria DLVO, em homenagem aos cientistas que a elaboraram (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) [36], sugere que a estabilidade de dispersões coloidais em solução é determinada pela soma das forças de interação eletrostática de natureza repulsiva e as forças de van der Waals de natureza atrativa que existem entre as partículas enquanto se aproximam devido ao movimento Browniano. Se a força atrativa for maior que as repulsivas, as duas partículas colidirão e a dispersão não será estável, caso a força repulsiva seja suficiente maior, será obtida uma dispersão coloidal estável [36].

De acordo com os tipos de repulsão, os mecanismos fundamentais para estabilidade coloidal geralmente são divididos em dois tipos, repulsão eletrostática (cargas elétricas) e repulsão estérica, conforme a ilustração a seguir.

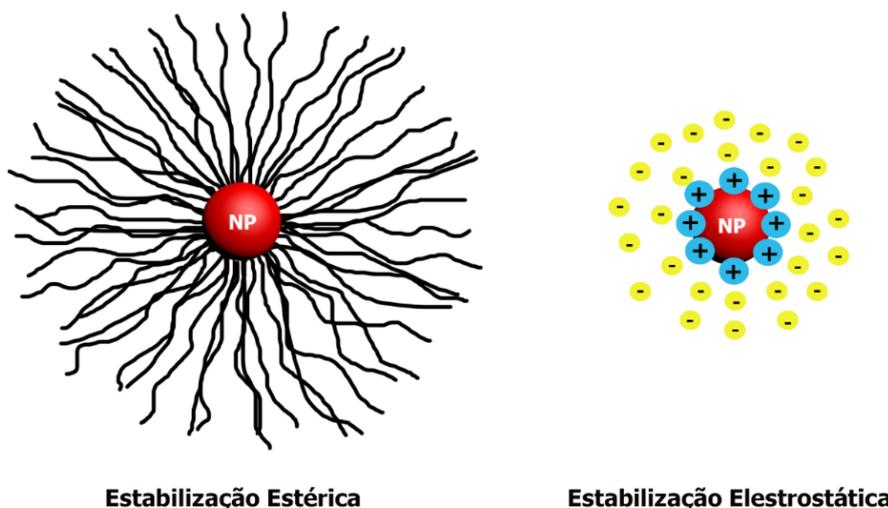


Figura 3.5 - Ilustração da estabilização estérica e eletrostática em nanopartículas.

Na estabilização eletrostática, cria-se uma carga na superfície da nanopartícula, através de um ou mais mecanismos, como: adsorção preferencial de íons, substituição isomórfica de íons, ou adsorção física de espécies portadoras de carga. Para a estabilização estérica, podem ser utilizados surfactantes, estabilizantes ou ligantes, os quais serão adsorvidos na superfície das nanopartículas, produzindo uma força repulsiva estérica adicional [36].

A funcionalização atribuí às NPs características físico-químicas dos grupos funcionais presentes nos ligantes, como exemplo a compatibilização das NPs em solventes, polímeros ou tecidos vivos. Para que haja a ligação da molécula do ligante às superfícies das NPs deve haver algum tipo de interação como quimissorção, atração eletrostática ou interação hidrofóbica, comumente fornecida por um radical funcional da molécula do ligante [36].

Existem dois modos de funcionalização, direta ou indireta. Na funcionalização direta, moléculas bifuncionais são ligadas covalentemente à superfície da NP através de um de seus grupos, enquanto o outro fica livre para

conferir a funcionalidade à NP. Neste método a funcionalização é realizada em apenas uma etapa, durante a síntese, sendo a maior vantagem deste processo. Contudo, uma das desvantagens é a possível incompatibilidade da molécula funcional com o processo de funcionalização, podendo haver por exemplo a ligação dos dois grupos funcionais à superfície da NP, ou ainda a formação de aglomerados através da ligação de duas ou mais partículas por uma mesma molécula funcional, inativando assim sua funcionalidade.

No segundo método, indireto, a funcionalização ocorre em duas ou mais etapas; este método consiste basicamente na modificação das moléculas ligadas covalentemente no método direto, ou seja, em NPs funcionalizadas durante a síntese com ligantes que possuem solubilidade em solventes apolares, como tolueno, e depois passam pelo processo de troca de ligantes para solventes polares como a água visando por exemplo, aplicações médicas e farmacêuticas, o inverso também é possível de ser realizado. Pelo fato de apresentar mais etapas, este método passa ser mais complexo, caro e de difícil controle. Abaixo são ilustrados os dois processos de funcionalização direto e indireto.

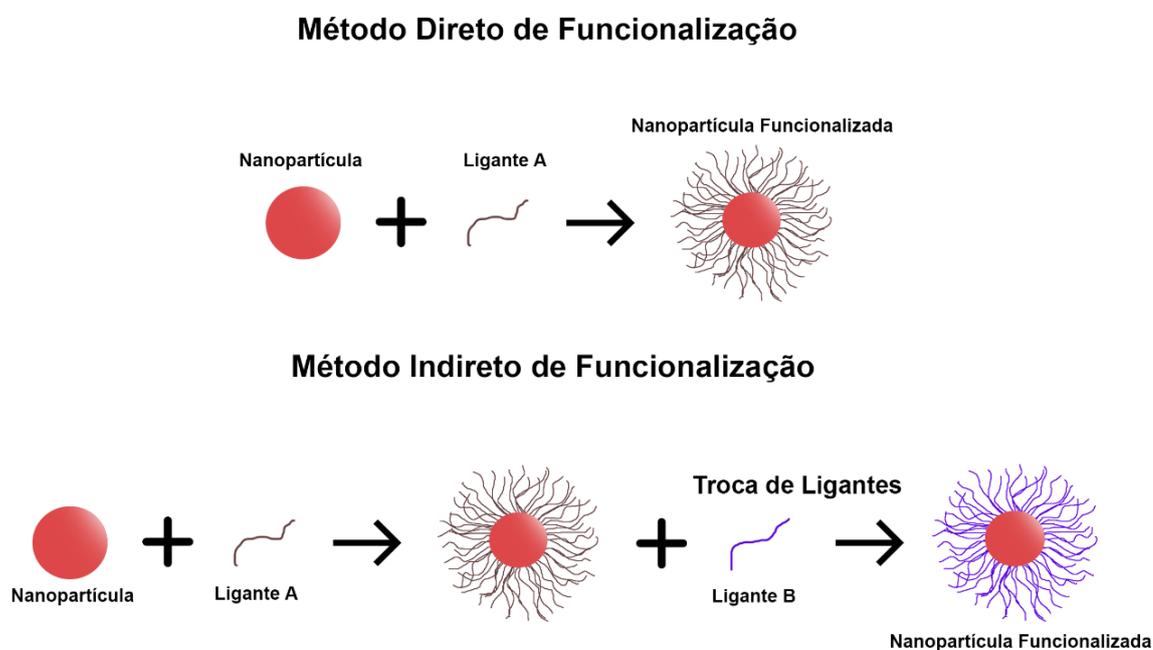


Figura 3.6 - Metodologias de funcionalização de nanopartículas.

Fonte: Adaptado de [36].

3.6 Automontagem de Nanopartículas Coloidais

Automontagem (AM) ou *Self-assembly* é o processo no qual componentes individuais como, átomos, moléculas ou partículas se arranjam periodicamente em uma estrutura ordenada. Para estes “*building blocks*” a formação de estruturas ordenadas não se dá por ligações covalentes, e sim por interações intermoleculares [35]. Alguns exemplos de estruturas formadas por AM incluem o DNA, proteínas, copolímeros de blocos e NPs coloidais como ilustrado na Figura 3.7.

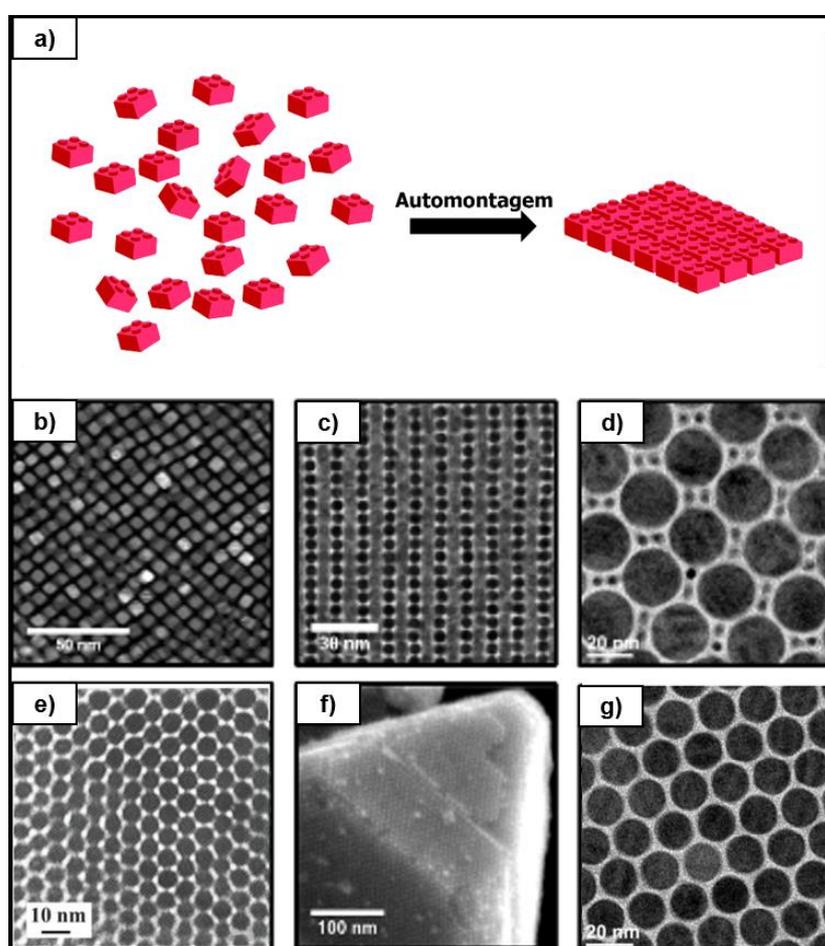


Figura 3.7- a) Ilustração simples do processo de Automontagem. b) nanocubos de CeO_2 [37], c) nanopartículas de Cu e Au [38], d) nanodiscos e nanobastões de LiFe_3 [39], e) nanopartículas de Ag [40], f) nanopartículas de Au [51], g) nanodiscos LiFe_3 [39].

A formação destas estruturas une as propriedades únicas das NPs com as propriedades que surgem devido às interações entre as NPs vizinhas.

Controlando as propriedades dos constituintes das NPs, ligante-nanopartícula, interações ligante-ligante e ligante-solvente é possível ajustar, direcionar e otimizar as propriedades destes materiais. O processo de AM torna estes materiais promissores para obtenção de nanocompósitos com uma estrutura altamente controlada [10].

Nos próximos tópicos são apresentados os fundamentos da AM para formação de um arranjo ordenado utilizando NPs coloidais.

3.6.1 Preparação de Estruturas Ordenadas de Nanocristais Coloidais

Entre os diversos protocolos para a promoção da automontagem de NPs (e.g., centrifugação, *spin-coating*, filtração), o método pela evaporação do solvente de uma dispersão coloidal, e consequente sedimentação controlada das NPs, é a mais utilizada. O método por evaporação normalmente forma estruturas ordenadas na forma de filmes, e ocorre nos estágios finais de secagem do solvente. Existem algumas abordagens para preparar estruturas de NPs via evaporação de solvente, conforme a Figura 3.8.

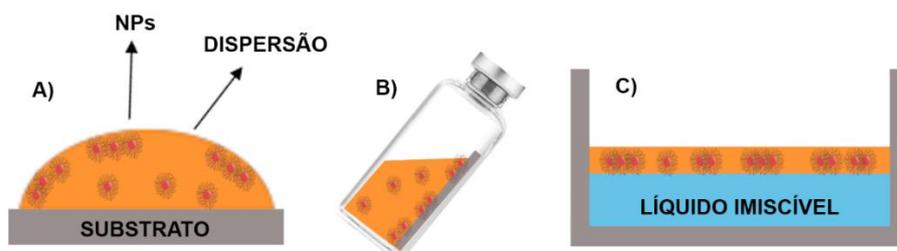


Figura 3.8 - Método por Evaporação de Solvente - A) *Drop Casting*, B) Frasco Inclinado e C) Filme na Interface.

Uma simples abordagem é o *Drop casting*, na qual um pequeno volume de dispersão de NPs coloidais é depositado em um substrato e, após evaporação lenta do solvente, as NPs se organizam na forma de um filme sobre o substrato. Outro método é utilizar um pequeno frasco inclinado contendo um substrato em contato com NPs dispersas em solventes orgânicos voláteis como o tolueno, e realizar a evaporação do solvente. A formação de estruturas por meio do

substrato inclinado favorece que se tenha um direcionamento do crescimento do filme. Na mesma linha, pode-se utilizar um solvente imiscível como plataforma, ou seja, quando NPs dispersas em um solvente orgânico apolar são depositadas sob um solvente polar, ocorre a formação de um filme na interface entre os dois líquidos, de modo que este filme possa posteriormente ser transferido para um suporte sólido para caracterizações [38].

A estrutura ordenada formada por NPs depende do tamanho, das formas das partículas, das distribuições de tamanho, além do conjunto de interações interpartículas presentes no sistema. Na próxima seção é abordada a termodinâmica envolvida no processo de automontagem, assim como as contribuições de cada tipo de interação interpartícula para o direcionamento do sistema automontado [38, 42].

3.6.2 Termodinâmica de Automontagem e Interações entre Nanopartículas

Automontagem conduz NPs dispersas em um solvente para um estado em que as NPs estão em contato com seus vizinhos mais próximos. Por este motivo é fundamental considerar as interações ligante-nanopartícula, ligante-ligante e ligante-solvente ao longo do processo de AM [38].

As dispersões coloidais permanecem estáveis desde que as forças repulsivas sejam maiores que as forças atrativas. Conforme já discutido neste trabalho, isto ocorre por meio dos mecanismos de estabilização eletrostática (cargas adsorvidas na superfície das NPs) ou estérica (moléculas ou polímeros ligados a superfície das NPs). Entretanto, a aglomeração de nanopartículas pode ser induzida através evaporação do solvente, como descrito na seção anterior. Durante este processo, as interações interpartículas passam de repulsivas para atrativas [38, 42]. Assim, em um estado seco, as NPs estão firmemente ligadas, em função das interações das capas orgânicas que recobrem os núcleos, Figura 3.9, de modo que a separação interpartículas é definida pelo balanço de forças de atração de van der Waals, repulsão osmótica e compressão elástica do ligante.

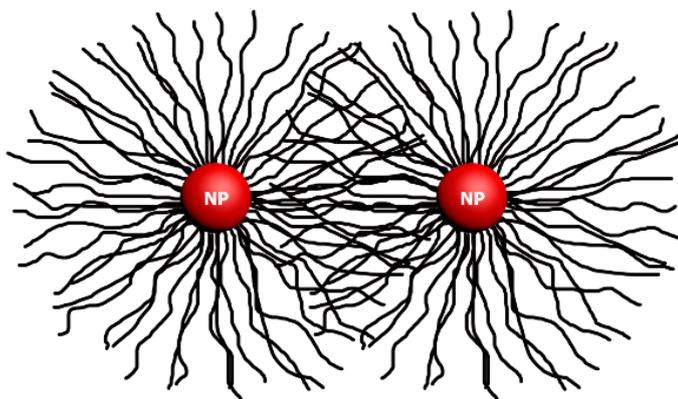


Figura 3.9 - Interação entre as capas orgânicas (sobreposição dos ligantes) que revestem o núcleo das NPs.

Fonte: Autoria Própria.

3.6.3 Fundamento Termodinâmico

De modo geral, um sutil balanço energético entre interações repulsivas e atrativas é requerido para permitir termodinamicamente um mínimo energético para ultrapassar a barreira de ativação para a formação de estruturas ordenadas, cujos parâmetros são geralmente constantes durante a evolução da AM. Como esse processo é espontâneo, há um decréscimo na energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G_{AM} < 0$) que pode ser representado em função da variação da entalpia (ΔH_{AM}), entropia (ΔS_{AM}) e a temperatura (T) constante [35], de modo que:

$$\Delta G_{AM} = \Delta H_{AM} - T\Delta S_{AM} \quad (3.1)$$

Onde o processo de AM é espontâneo se a Energia livre de Gibbs, ΔG_{AM} , for negativo. A Entalpia, ΔH_{AM} , no processo é amplamente determinada pela energia potencial/interações intermoleculares entre as entidades durante a montagem. A variação da entropia, ΔS_{AM} , está associada com a formação de um arranjo ordenado. De modo geral, embora a AM possa ocorrer por uma questão entrópica (*i.e.*, $\Delta H_{AM} \cong 0$, $\Delta S_{AM} > 0$), a espontaneidade do processo de AM é comumente garantido por valores negativos de variação de entalpia, que é

correlacionada às interações interpartículas (e.g., van der Waals, eletrostáticas, magnéticas, estéricas, etc.)

Assim, é necessário entender como cada interação intermolecular pode contribuir individualmente para a formação de estruturas ordenadas e ter uma melhor compreensão como se dá a AM [38, 42].

3.6.4 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals surgem em função das flutuações eletromagnéticas devido ao movimento contínuo de cargas positivas e negativa nos átomos, nas moléculas e mesmo nos sólidos estendidos [38]. É tipicamente atrativa e favorece a aglomeração de NPs em um coloide. A interação de van der Waals pode ser expressa da seguinte forma:

$$U_{vdW}(r) = - \frac{C\rho_1\rho_2}{r^6} \quad (3.2)$$

Onde ρ_1 e ρ_2 são o número de átomos por unidade de volume na interação entre dois corpos e a constante, C , representa o coeficiente de interação interpartículas. Esta constante está relacionada com a quantidade de elétrons. A energia total de van der Waals entre duas partículas com volumes V_1 e V_2 pode ser obtida pela soma dos pares das interações de van der Waals entre todos os átomos que constitui uma partícula, conforme a expressão abaixo:

$$U_{vdW}(r) = - \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \frac{C\rho_1\rho_2}{r^6} \quad (3.3)$$

Esta integral pode ser analiticamente resolvida para duas NPs esféricas com raio a_1 e a_2 , conforme ilustrado a seguir.

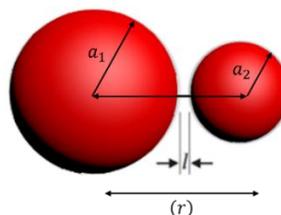


Figura 3.10 - Modelo de van der Waals para duas partículas.[38]

Assim temos, a seguinte expressão:

$$U_{vdW}(r) = -\frac{A}{3} \left[\frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \right] \quad (3.4)$$

Em que A é a constante de Hamaker que relaciona tanto a polaridade eletrônica do material quanto a densidade do material:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad (3.5)$$

Uma boa aproximação do contato próximo das partículas, pode ser dado pela equação de Derjaguin [38], que estima a energia de van der Waals entre duas partículas a partir da relação da superfície esférica das partículas com a de uma superfície plana, afim de facilitar os cálculos envolvidos:



Figura 3.11 - Aproximação de contato das partículas para equação de Derjaguin.

Portanto, temos a seguinte equação de Derjaguin:

$$U_{vdW}(r) = -\frac{A}{6l} \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (3.6)$$

3.6.5 Efeito da Estabilização Estérica

As interações de van der Waals entre os núcleos das NPs podem ser suficientemente suprimidas pela capa orgânica de ligantes, devido às interações de repulsão, mantendo a dispersão coloidal estável. Repulsão osmótica e elástica entre as cadeias dos ligantes (moléculas ou polímeros) em um bom solvente formam a base para estabilização das NPs funcionalizadas com ligantes [38].

A repulsão osmótica resulta da exclusão de moléculas do solvente da região de interação entre os ligantes, ou seja, quando começa a haver sobreposição das capas orgânicas das NPs. Porém, somente acontece quando a distância entre as NPs (d) é menor ou igual a duas vezes o comprimento do ligante ($2L$). Além disso, em menores distâncias entre as NPs ($d < L$), pode haver a compressão das cadeias dos ligantes, implicando em uma contribuição elástica, que passa ser ainda mais relevante para os ligantes de alta massa molecular como os polímeros [10].

Em um sistema de dois corpos, o potencial de repulsão osmótica pode ser descrito da seguinte maneira para $L < d < 2L$.

$$\Phi_{osm} = \frac{4kbT\phi^2}{v_{sol}} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) H_1 \quad (3.7)$$

e para $d < L$

$$\Phi_{osm} = \frac{2kbT\phi^2}{v_{sol}} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) H_2 \quad (3.8)$$

Onde kb é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, v_{sol} é o volume molar do solvente, Φ é a fração de volume de ligante na capa orgânica, H_1 e H_2 são os parâmetros geométricos da interações dos dois corpos, e χ é o parâmetro de Flory-Huggins, no qual mede a interação dos ligantes com as moléculas do solvente e a interação ligante-ligante.

Na teoria de Flory-Huggin, $\chi = 0,5$ representa a fronteira entre um bom solvente ($\chi < 0,5$) e um solvente pobre ($\chi > 0,5$). Quando $\chi < 0,5$, ocorre um estiramento da cadeia do ligante na presença de um bom solvente. Porém, quando $\chi > 0,5$ a contribuição osmótica se torna negativa (atrativa), resultando

em uma pobre solubilidade do ligante, havendo aglomeração das nanopartículas, conforme demonstrado por Cordeiro *et al.* para uma dispersão coloidal de nanocubos de óxido de cério, como esquematizado pela Figura 3.12 [37].

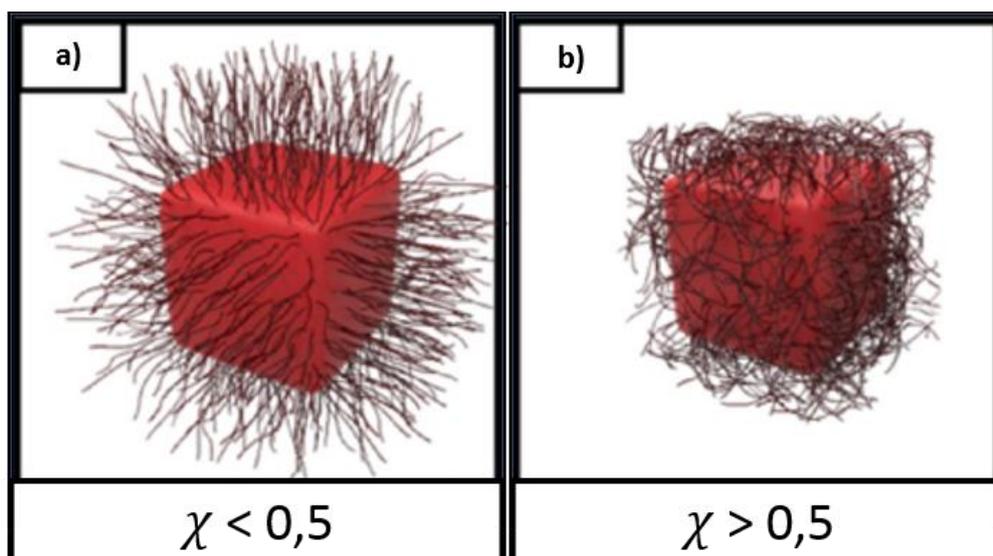


Figura 3.12 – Comportamento das moléculas de ligantes da superfície das NPs, a) na presença de um bom solvente, b) na presença de um solvente pobre. Fonte: Adaptado de [37].

O estiramento dos ligantes permite que ocorra a interpenetração das capas orgânicas das NPs vizinhas, sendo este um passo fundamental para que AM se realize.

3.6.6 Interpenetração dos ligantes

No estágio de evaporação, ou seja, na secagem das NPs em solução, as capas orgânicas interpenetradas não se encontram mais “inchadas” como antes, devido à saída do solvente que estava entre os ligantes. Deste modo, ocorre o congelamento destes ligantes interpenetrados em função da interação de van der Waals entre as cadeias carbônicas dos ligantes [38]. A atração entre duas cadeias paralelas, com x de separação e com comprimento L de sobreposição, pode ser expressa da seguinte forma:

$$U_{vdW}(x) = -A \frac{3\pi}{8\lambda^2} \frac{L}{x^5} \quad (3.9)$$

Onde λ é o comprimento da ligação carbono-carbono (sp^3) (aproximadamente 0,15 nm) e A é a constante de Hamaker ($A \approx 0,1 \text{ kcal/mol}$) para atração entre unidades de metileno ($-CH_2$), cujo o centro é separado por 0,5 nm em um empacotamento entre os ligantes [38].

Cadeias de hidrocarbonetos ligadas a uma superfície plana prontamente cristalizam em um arranjo paralelo de cadeias. Simulações de dinâmica molecular e análise experimental utilizando espectroscopia vibracional indicam a existência do empacotamento paralelo dos ligantes na ausência de um bom solvente [38, 42].

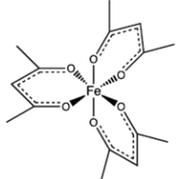
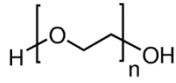
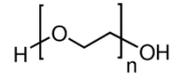
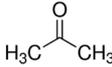
O empacotamento de cadeias dos ligantes entre os núcleos das NPs e a separação interpartícula pode ser tratada com simulações de dinâmica molecular ou utilizando simples modelos geométricos [43]. Dados experimentais em conjunto com as simulações de dinâmica molecular sugerem que a capa orgânica formada por ligantes é um revestimento deformável capaz de diferentes tipos de empacotamento, dependendo do comprimento da cadeia do ligante, da curvatura da superfície e do estado de coordenação da NP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais que foram utilizados nas sínteses das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), estão listados na tabela abaixo. Todos itens foram adquiridos na Sigma-Aldrich.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Material	Nomenclatura	Estrutura Química	Função
Fe(acac)₃	Acetilacetonato de Ferro (III)		Precursor
PEG 3000	Polietilenoglicol Mw= 3000		Solvente/Ligante
PEG 6000	Polietilenoglicol Mw= 6000		Solvente/Ligante
Acetona	Acetona		Solvente Lavagem
Hexano	Hexano	C_6H_{14}	Solvente e Lavagem
Álcool Étilico	Álcool Étilico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_1$	Solvente e Lavagem

4.2 Síntese Coloidal de Nanopartículas de Fe₃O₄

As sínteses das NPs de Fe₃O₄ foram realizadas através do método de termodecomposição de organometálicos [10]. Em um de balão três bocas, 35 g de Fe(acac)₃ foram solubilizados em 500 mL de PEG a uma temperatura de 60 °C com agitação magnética por cerca de 10 min. Na sequência, em uma atmosfera inerte de nitrogênio, a solução foi aquecida até 110 °C com agitação constante durante 30 minutos. Depois, o sistema foi levado a 200 °C durante 30 minutos. Neste patamar de temperatura a reação de termodecomposição já é iniciada e a solução apresenta uma transição de cor do avermelhado para uma cor preta. No estágio final, a reação foi aquecida até 260 °C e mantida neste patamar por 90 min, visando o crescimento das NPs [36].

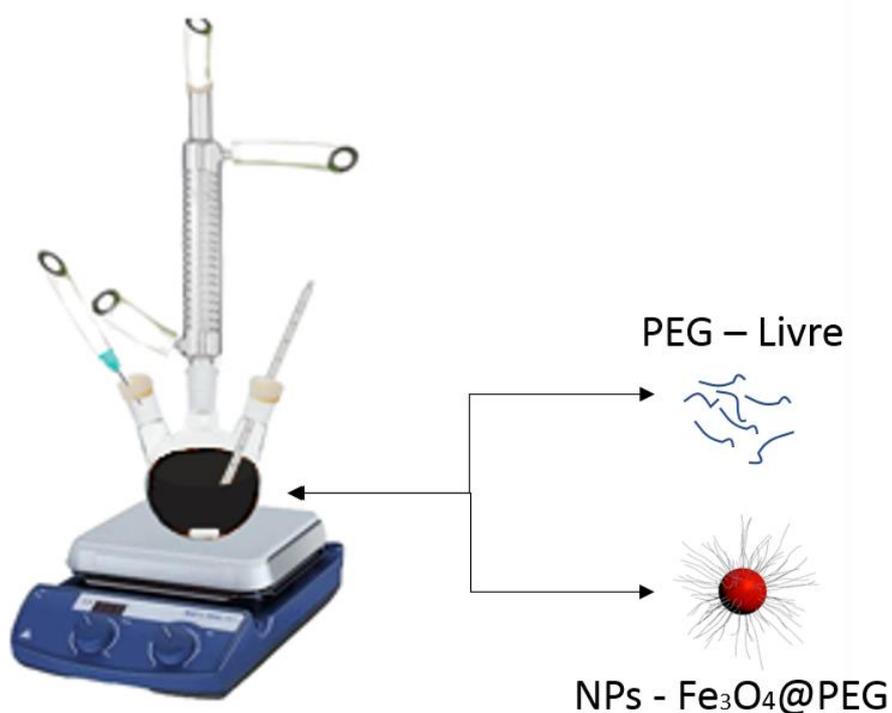


Figura 4.1 – Esquema mostrando o aparato de síntese.

Fonte: Autoria Própria.

Após o tempo total de reação, obteve-se um sistema de aproximadamente 500 mL composto de PEG livre mais NPs de Fe_3O_4 funcionalizadas com PEG, ou seja, o PEG além de ser o solvente da síntese também atua como surfactante. Isso abre a oportunidade de obter dois tipos de sistemas: o nanocompósito ($\text{PEG}+\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$) e NPs funcionalizadas ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$). Como resultante, obtêm-se as NPs funcionalizadas dispersas em um sistema com excesso de PEG; conseqüentemente, é necessário a retirada deste excesso da parte orgânica para posterior uso das estruturas NPs-PEG como unidades fundamentais no processo de AM.

Por conseguinte, uma série de lavagens das NPs foram realizadas por meio da desestabilização via mistura de solvente. A princípio foram utilizados os solventes acetona e hexano na proporção 1:1. Contudo, devido ao alto custo dos solventes e pelo fato da acetona ser controlada pelo Exército Brasileiro procuramos substituí-los por outros mais acessíveis, na medida que para cada 1mL de volume do produto da síntese são necessários outros 16mL da mistura de solventes para separação das NPs.

Assim, foi desenvolvido outro método de separação e lavagem das partículas do sistema pós-reacional. Para os testes de lavagens das NPs foram usadas alíquotas de 10 mL junto a mistura de solventes em teste, e levado em banho ultrassônico por 10 min para homogeneização. Por fim, um imã de terrarara com campo magnético de cerca de 1 tesla foi utilizado para separar as NPs do resto do sistema. Nesta etapa as NPs são atraídas para parede do frasco, sendo possível a retirada do PEG livre e posterior dispersão das NPs em acetona.

4.3 Preparação dos corpos sólidos formados por NPs

Visando a obtenção de uma estrutura com um certo grau de organização pelo fenômeno de automontagem, as NPs foram dispersas em acetona, em função da volatilidade e da alta miscibilidade do PEG neste solvente. Para preparação dos corpos de NPs, as dispersões coloidais foram preparadas em uma concentração de aproximadamente 35 mg/mL.

Na produção de corpos pela AM das NPs, um molde metálico foi colocado sobre uma placa de aquecimento, com uma temperatura de 25°C, com o objetivo de evaporar o solvente à uma taxa constante. Assim, em etapas o coloide foi depositado sobre a superfície cilíndrica do molde. No total foram depositados 50mL da dispersão coloidal dos sistemas de Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K para cada corpo produzido.

Ao final da deposição, o molde ficou 24 horas sobre a placa de aquecimento para garantir a retirada total do solvente. Em seguida, o molde foi levado para interior de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com a finalidade de analisar e comparar as estruturas formadas pelas NPs de Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K. Após obter as imagens dos sistemas, o molde foi retirado do microscópio, e levado para uma prensa. A pressão para o primeiro ciclo foi de 1 tonelada, em seguida o molde retornou para o MEV para análise das modificações causadas pela prensagem. Por fim, o corpo de NPs passou por um segundo ciclo de prensagem e foi levado novamente ao MEV. A Figura 4.2 resume os procedimentos realizados.

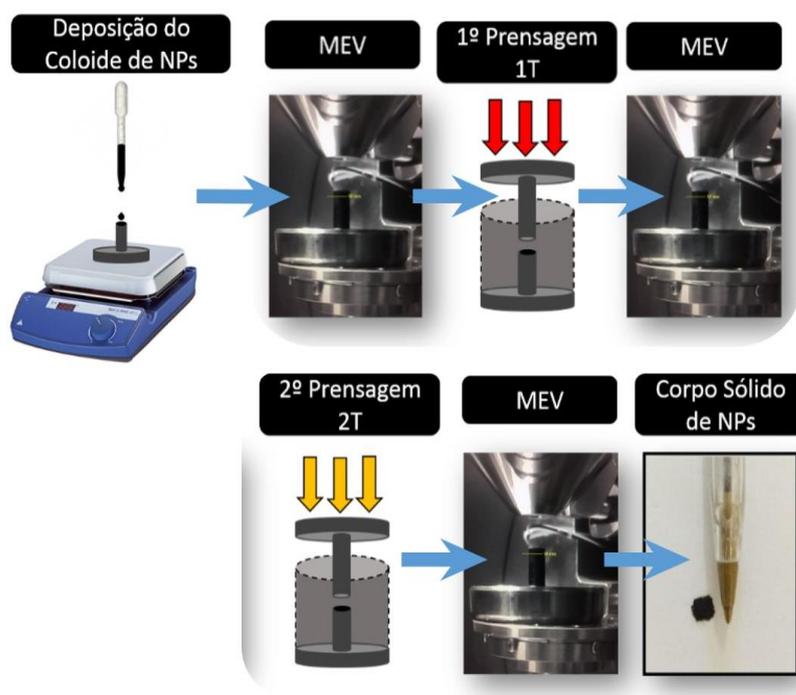


Figura 4.2 - Preparação e procedimento de análise dos corpos formada por NPs de Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K.

Fonte: Autoria Própria.

4.4 Estudo *in-situ* da formação de estruturas formadas por nanocompósito híbridos

O propósito desta parte do trabalho foi estudar as possíveis interações que são formadas durante a evaporação do solvente no processo de obtenção de corpos sólidos formados por NPs. Para isso, procuramos mimetizar o processo utilizado através de análise reológica, varrendo uma faixa de temperatura de 25°C – 100°C, com amplitude de deformação de 0,1% e uma frequência de oscilação de 10 rad/s. Da mesma forma, os ensaios também foram realizados para os PEGs solubilizados em acetona na mesma proporção mássica das NPs (35 mg/mL), com a finalidade de comparação. Ao longo das medidas, os módulos dinâmicos de armazenamento (G') e de perda (G''), referentes aos comportamentos elástico e viscoso, respectivamente, foram obtidos. Por meio dos resultados foi possível fazer algumas proposições sobre o comportamento dos PEG3K, PEG6K e das NPs de $Fe_3O_4@PEG3K$ e $Fe_3O_4@PEG6K$. Em seguida, o equipamento foi resfriado à 25°C com o propósito da formação de um filme estruturado. Por fim, foram realizados ensaios oscilatórios nos filmes formados, na temperatura de 25°C em uma faixa de frequência de 1 a 100 rad/s, com uma amplitude de deformação de 0,1%.

4.5 Caracterizações

4.5.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar a fase, o sistema cristalino, e o tamanho de cristalito das NPs. As amostras foram depositadas na forma de pó em uma porta amostra de vidro. O equipamento utilizado foi o Shimadzu LabX-XRD – 6000, operando na faixa de 2θ de 10° - 80° , com velocidade de 2,00 (graus/min) com passo de 0,02 (graus), disponível no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) – UFSCar.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar a morfologia, distribuição do tamanho médio, e os planos cristalinos das NPs. O microscópio utilizado foi o Titan Themis Cubed da FEI *Company* operando à 220 kV disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – Campinas.

4.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas por meio do equipamento VERTEX – 70 (BRUKER), disponível no LIEC – UFSCar. Os pós das amostras foram misturados com o brometo de potássio (KBr) e analisados por DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) em um intervalo de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Por meio desta técnica foi possível identificar os picos relativos as macromoléculas de PEGs nos sistemas dos NCs e das NPs.

4.5.4 Análise Termogravimétrica

Para quantificar a matéria orgânica na superfície das NPs e analisar a termodegradação de cada sistema, foram realizadas as análises termogravimétricas no equipamento da marca TA *Instruments*, modelo Q50, na

faixa de temperatura de 25^o-650^oC sob atmosfera dinâmica de (60% de N₂ e 40% O₂). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10^oC min⁻¹.

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial

As medidas de calorimetria exploratória diferencial dos sistemas foram realizadas no equipamento DSC 204 Phoenix NETZSCH, disponível no LIEC - UFSCar, com taxa de aquecimento de 10^oC min⁻¹, em uma atmosfera de N₂ e na faixa de temperatura de -100^oC a 100^oC, ao logo de 2 ciclos de aquecimento e resfriamento.

4.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da formação de estruturas organizadas pelos sistemas de NPs foi conduzido por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio do microscópio da marca FEI *Company*, modelo INSPECT F50, com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG). As dispersões coloidais de NPs foram depositadas em um molde metálico, este foi levado para o interior do MEV para ser analisado. As análises foram realizadas nas tensões de 20kV e 30kV.

4.5.7 Reometria em regime oscilatório e permanente

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro da marca Anton Paar, modelo Physica MCR 301, com o sistema de medida (*spindle*) DG26.7 com geometria de cilindro coaxial com diâmetro interno de 23,819 mm e externo de 27,602 mm. Além do exposto nos métodos, também foram feitos ensaios em regime permanente, para obter a viscosidade das dispersões coloidais e dos PEGs solubilizados em acetona na concentração de 35 mg/mL, sob uma taxa de cisalhamento de 0,1 – 100s⁻¹ a 25^oC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor compreensão do trabalho, alguns termos serão definidos para os sistemas estudados. O termo PEG – Puro está relacionado ao reagente, retirado diretamente do frasco; o termo NC refere-se ao nanocompósito constituído de uma matriz de PEG mais NPs de (Fe_3O_4) funcionalizadas com o PEG da matriz (PEG + Fe_3O_4 @PEG). Ressalta-se que a síntese das NPs foi realizada diretamente na matriz, conforme descrito nos materiais e métodos. Por fim, o último sistema está relacionado somente com as NPs de Fe_3O_4 @PEG, obtidas após a retirada do PEG livre, Figura 5.1.

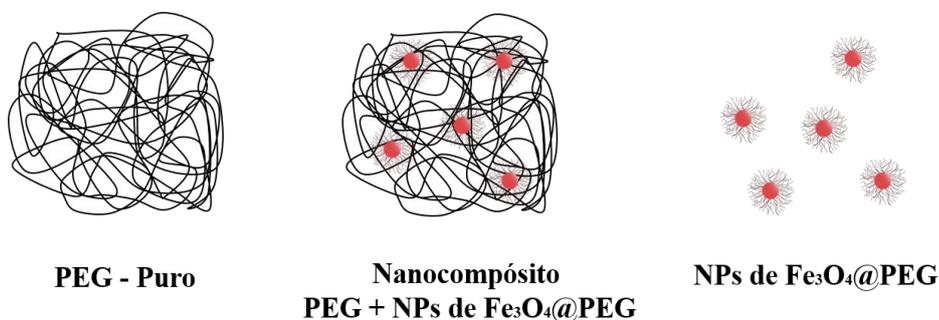


Figura 5.1 - Definições dos sistemas estudados.

5.1 Síntese dos nanocompósitos

A obtenção dos nanocompósitos, na qual as NPs Fe_3O_4 foram sintetizadas *in situ* na matriz de PEG 3K e PEG 6K foram obtidos com sucesso. O produto final apresentou uma cor preta intensa e um comportamento ferrofluido quando submetido à ação de um campo magnético.



Figura 5.2 - Comportamento ferrofluido apresentado para os nanocompósitos de PEG6K+ Fe_3O_4 @PEG6K e PEG3K+ Fe_3O_4 @PEG3K.

5.2 Nanopartículas de Fe₃O₄

Por meio da lavagem dos NCs, ou seja, pela retirada de PEG livre do sistema, foi possível obter somente NPs funcionalizadas com PEG3K e PEG6K. Contudo, este processo se mostrou como um dos grandes desafios deste trabalho devido à grande quantidade de material a ser lavado (500 mL) e pela dificuldade de separação das NPs funcionalizadas do PEG Livre, resultantes da alta interação por meio das forças de van der Waals e pelo emaranhamento das macromoléculas de alta massa molecular. LIMA, B.H [43], apresentou um problema semelhante na separação entre o Poli(1,4 – Butanodiol) de peso molecular 1000 e as NPs funcionalizadas com Poli (1,4 – Butanodiol). Nesse trabalho foi utilizado uma mistura de 50% de acetona e 50% de acetonitrila, sendo necessário 16mL desta mistura para cada 1mL do NC para uma separação magnética efetiva. Partindo desse trabalho e pelo PEG apresentar uma estrutura química semelhante, foram realizados inúmeros testes visando a troca dos solventes e a diminuição do volume de solvente exigido pois, segundo o trabalho anteriormente citado, seriam necessários 8 L de solvente para lavar os 500 mL resultantes da síntese. Contudo, a proporção utilizada por LIMA, B.H. ainda se mostrou a mais eficaz no processo de lavagem, entretanto os solventes que se mostraram mais promissores para o sistema com PEG foi a mistura de 50% de álcool etílico e 50% de hexano.

Após repetir o processo por pelo menos 2 vezes, as NPs funcionalizadas com os PEGs foram dispersas em acetona, com objetivo de obter um coloide estável em um solvente com alta pressão de vapor, visando posteriormente a evaporação do solvente em temperatura ambiente para induzir o processo de automontagem das NPs funcionalizadas.

5.3 Difração de Raio X

Primeira caracterização realizada foi a difração de raios X (DRX) com o objetivo de caracterizar a fase, sistema cristalino e o tamanho do cristalito dos sistemas contendo NPs. Foram feitas análises dos três sistemas, PEG puro, nanocompósito (NC) e nanopartícula (NP) funcionalizada, conforme as Figuras 5.3 e 5.4.

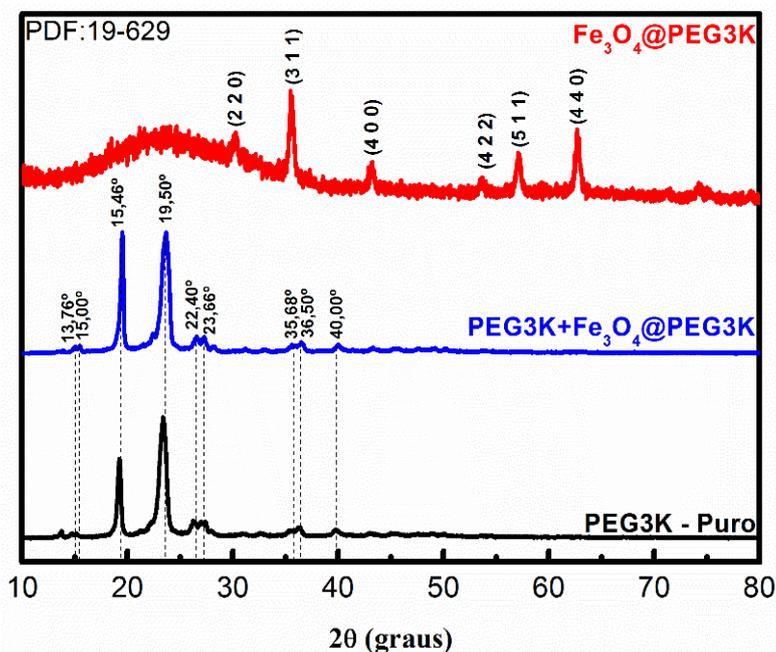


Figura 5.3 - Difratomogramas para o sistema contendo PEG3K.

A Figura 5.3 ilustra os difratogramas para os sistemas PEG3K – Puro, em preto, NC PEG3K+ $Fe_3O_4@PEG3K$ na cor azul, e as NPs $Fe_3O_4@PEG3K$ em vermelho. A partir do difratograma referente ao PEG3K – Puro nota-se alguns picos relativos à presença de domínios cristalinos. Isto se dá em função do PEG possuir uma estrutura química linear, sem ramificações e com grupos funcionais pequenos, o que possibilita que as cadeias se agrupem ordenadamente em uma rede cristalina tridimensional. Um fato interessante que podemos notar é que o NC PEG3K+ $Fe_3O_4@PEG3K$ apresenta um difratograma similar ao PEG3K Puro. Podemos verificar que não é possível visualizar os picos referente às NPs de Fe_3O_4 , isto se deve pelo fato dos domínios cristalinos do PEG3K apresentarem uma maior intensidade do que as NPs. Contudo, para o sistema $Fe_3O_4@PEG3K$, o PEG3K livre é retirado do sistema por meio da lavagem, não havendo possibilidade da formação de cristalitos. Os picos significativos em 30,24°; 35,53°; 43,19°, 53,65°; 57,04° e 62,70° correspondem satisfatoriamente aos do PDF - 19-629, sendo os planos correspondentes (220), (311), (400), (422), (511) e (440). Os planos denotam a presença da fase Magnetita (Fe_3O_4) e o sistema cristalino cúbico.

Na Figura 5.4, temos os difratogramas do sistema com PEG6K Puro, o NC PEG6K+Fe₃O₄@PEG6K e as NPs Fe₃O₄@PEG6K.

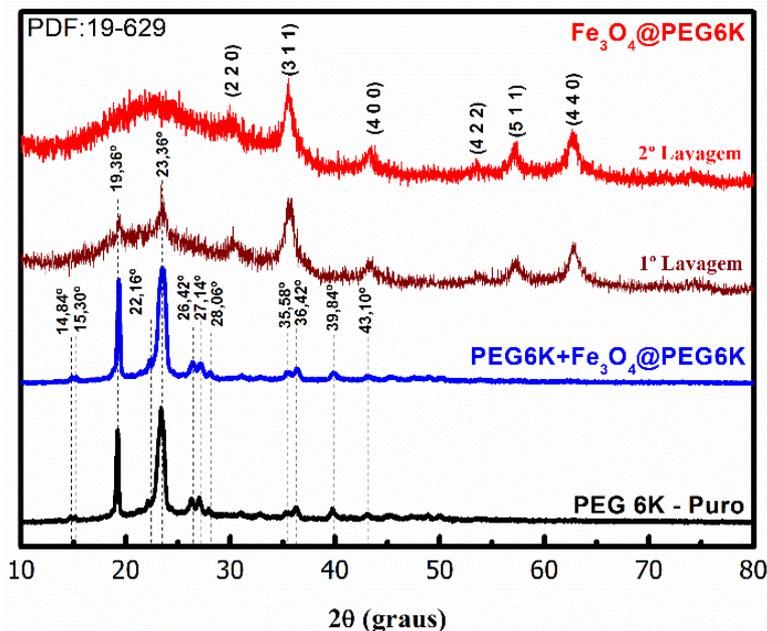


Figura 5.4 - Difratogramas Sistema PEG6K.

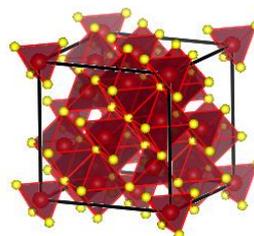
Assim, como o sistema anterior, podemos visualizar a presença de domínios cristalinos para o PEG6K puro e para o NC. Neste sistema ilustramos a retirada do PEG em função das lavagens. Conforme mostra o difratograma na cor marrom, com uma lavagem nota-se a diminuição da intensidade dos picos relativos ao PEG6K. Enquanto que em um segundo ciclo de lavagem retira-se o restante de PEG6K livre, somente evidenciando os picos relativos as NPs de Fe₃O₄@PEG6K. Os picos significativos das NPs, 30,05°; 35,49°; 43,62°; 53,54°; 57,30° e 62,87°, também correspondem ao PDF – 19-629, com os planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), os quais também indicam a presença da fase Magnetita (Fe₃O₄) e o sistema cristalino cúbico.

Por meio da Equação de Scherrer [44] foram calculados os tamanhos dos cristalitos dos dois sistemas de NPs, Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K, os dados foram dispostos na tabela a seguir.

Tabela 5.1 - Dados encontrados a partir dos experimentos de difração de raio X.

Amostras	Fe ₃ O ₄ @PEG3K	Fe ₃ O ₄ @PEG6K
Tamanho de Cristalito	26,05 nm	7,54 nm

Sistema
Cristalino
Cúbico



5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi realizada com objetivo de caracterizar o núcleo inorgânico das NPs de Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K, conforme as Figuras 5.5 e 5.6 respectivamente.

O primeiro sistema analisado foi o de NPs de Fe₃O₄@PEG3K. Podemos ver na Figura 5.5a que as NPs apresentam uma morfologia esférica. O histograma da Figura 5.5b, obtido com a contagem de 300 NPs, apontou um diâmetro médio do núcleo inorgânico das NPs de 25,98 nm. Por meio da técnica de HRTEM (*High Resolution Transmission Microscope*) é possível obter imagens de alta resolução capazes de evidenciar os planos cristalinos das NPs, os quais puderam ser identificados pela transformada de Fourier (FFT) (Figura 5.5c), sendo identificados três planos, (4 0 0), (4 2 2) e (5 1 1), os quais estão de acordo com o difratograma da Fe₃O₄. Além disso, podemos observar que as NPs são monocristalinas para este sistema, em acordo com o tamanho de cristalito de 26,05 nm, calculado pela equação de Scherrer.

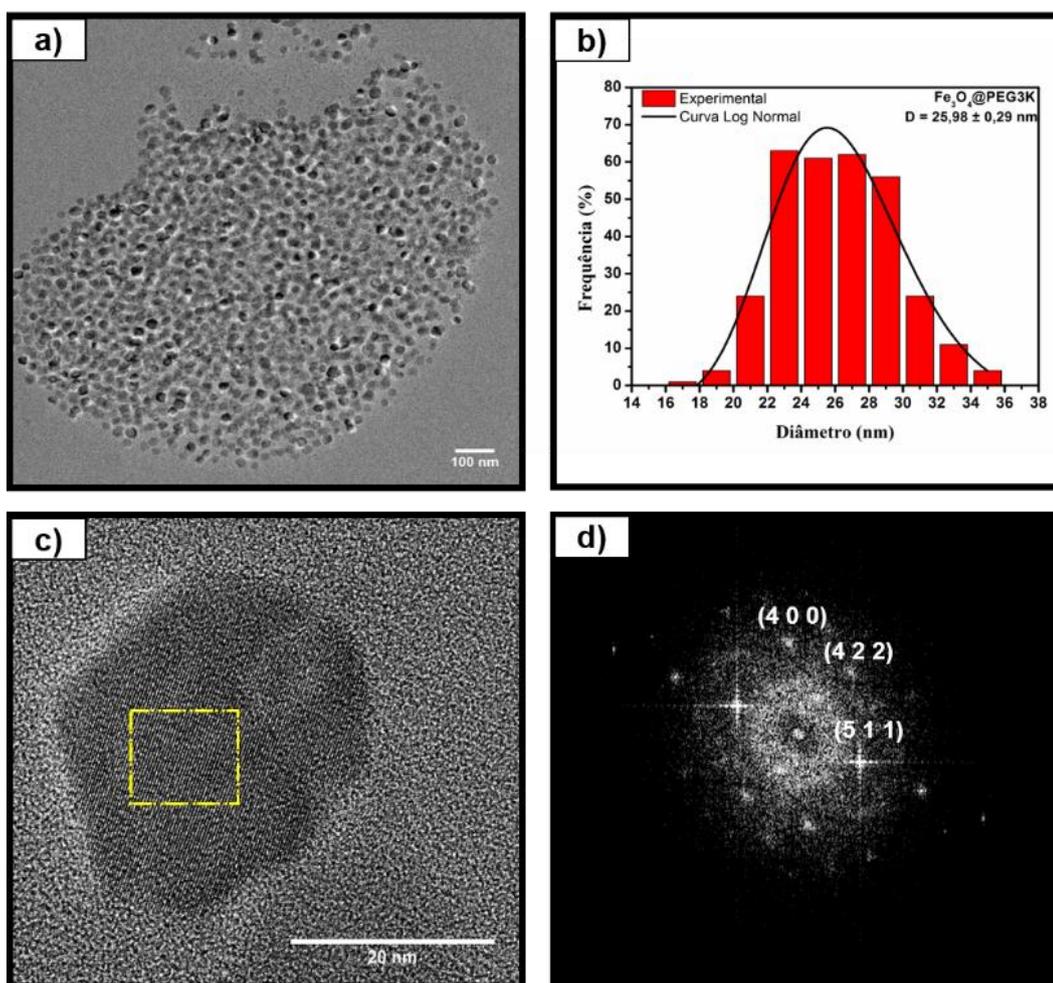


Figura 5.5 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Fe₃O₄@PEG3K. a) Imagem de baixa magnificação, b) Histograma, c) HRTEM, d) FFT.

O próximo sistema analisado foi o das NPs de Fe₃O₄@PEG6K. Na Figura 5.6a observamos que as NPs são menores que as NPs de Fe₃O₄@PEG3K. Pelo histograma, podemos notar que o tamanho médio das NPs é de 6,58 nm, ademais verifica-se uma distribuição mais assimétrica. Este comportamento é justificado pela alta viscosidade do PEG6K em relação ao PEG3K. Durante a síntese a viscosidade diminui a difusão de partículas e pequenos núcleos, favorecendo o crescimento não homogêneo. Segundo Stoke-Einstein o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à viscosidade do sistema [45]. Em razão do baixo coeficiente de difusão a taxa de nucleação passa a ser

mais lenta e assim o processo de crescimento acontece simultaneamente ao de nucleação, levando a um sistema polidisperso [10]. A partir da imagem de alta resolução, Figura 5.6c, foi possível identificar os planos cristalinos pela transformada de Fourier, Figura 5.6d, sendo estes (5 1 1), (4 2 2) e (3 1 1), planos nos quais constam no padrão de difração da Fe_3O_4 . Da mesma forma que o sistema anterior, o tamanho médio do cristalito calculado para as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG6K}$ através da equação de Scherrer foi de 7,5 nm, próximo ao valor médio do diâmetro das NPs de 6,58 nm obtido pelo histograma, indicando que as NPs são monocristalinas.

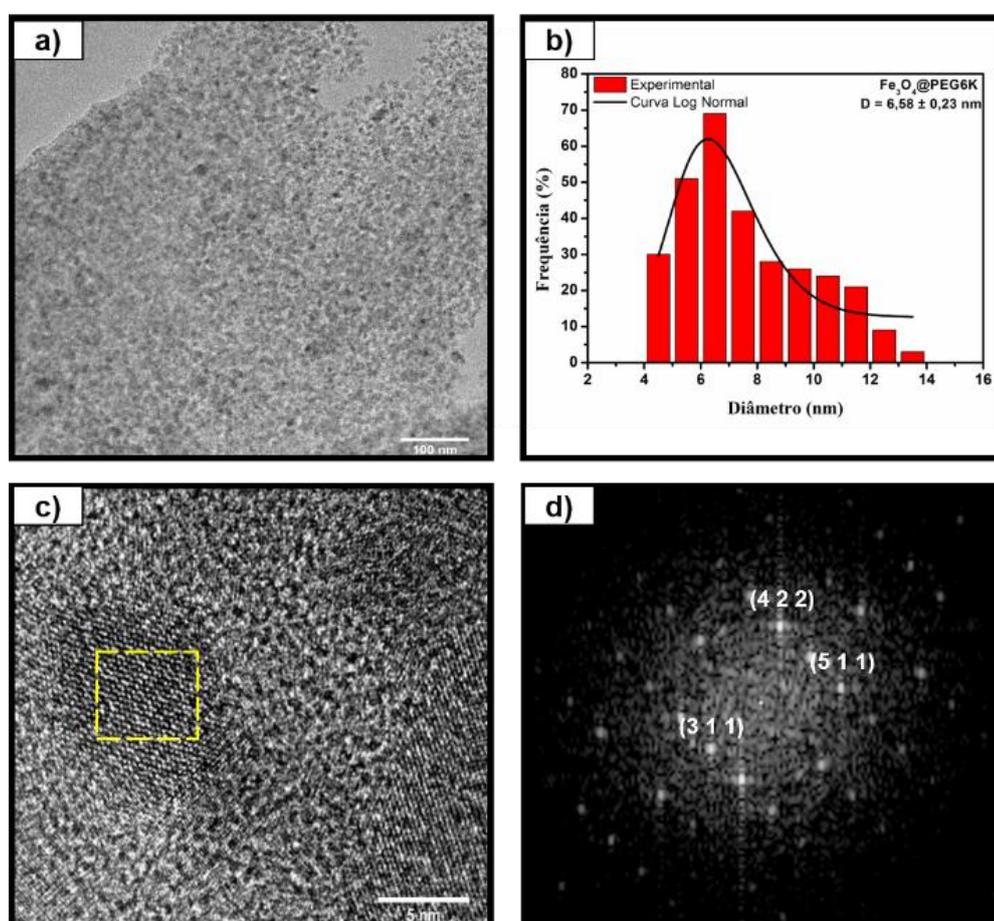


Figura 5.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG6K}$. a) Imagem de baixa magnificação, b) Histograma, c) HRTEM, d) FFT.

5.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Por meio da espectroscopia de infravermelho foi possível correlacionar as bandas relativas ao PEG puro com os outros sistemas obtidos, como o NC e as NPs. Visando uma melhor interpretação dos sistemas, representou-se junto aos espectros das Figura 5.7 e Figura 5.8 as respectivas funções orgânicas.

Na Figura 5.7, o PEG3K puro apresenta em 3314 cm^{-1} uma banda relativa ao estiramento da função hidroxila OH, observa-se em 2886 cm^{-1} um estiramento relacionado a função alifática C-H, assim como para 1464 cm^{-1} e 1346 cm^{-1} . Em 1276 cm^{-1} um estiramento relacionado a função C-O-H, e por fim em 1114 cm^{-1} correspondente ao OH [46]. Para o espectro relativo ao NC é possível visualizar uma banda que não está presente para o PEG3K puro, a banda do estiramento da função C=O em 1743 cm^{-1} , a qual indica que durante a síntese houve a oxidação do grupo terminal -OH do PEG3K formando o grupo carboxilato -COO que está ligado covalentemente à superfície da NP. Ademais, para o espectro da NP $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K a banda em 583 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento do Fe-O das NPs [47].

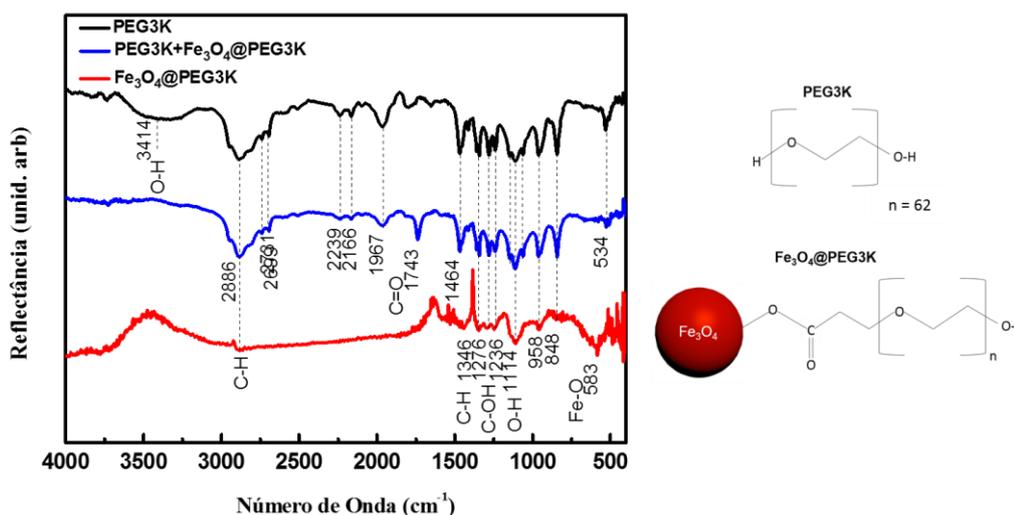


Figura 5.7 - Espectroscopia na Região do Infravermelho para o sistema contendo PEG3K.

Na Figura 5.8, abaixo, são apresentados os espectros dos sistemas contendo PEG6K. Para o PEG6K puro, em 3467 cm^{-1} é possível ver uma banda relativa ao estiramento da função hidroxila OH, 2885 cm^{-1} observa-se um estiramento relacionado a função alifática C-H, assim como para 1465 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} . Em 1280 cm^{-1} um estiramento relacionado a função C-O-H, e em 1112 cm^{-1} correspondente ao OH. Para os espectros relativos ao NC e às NPs, nota-se também o aparecimento da banda do estiramento da função C=O em 1737 cm^{-1} , indicando que houve a ligação do grupo carboxilato à superfície da NP.

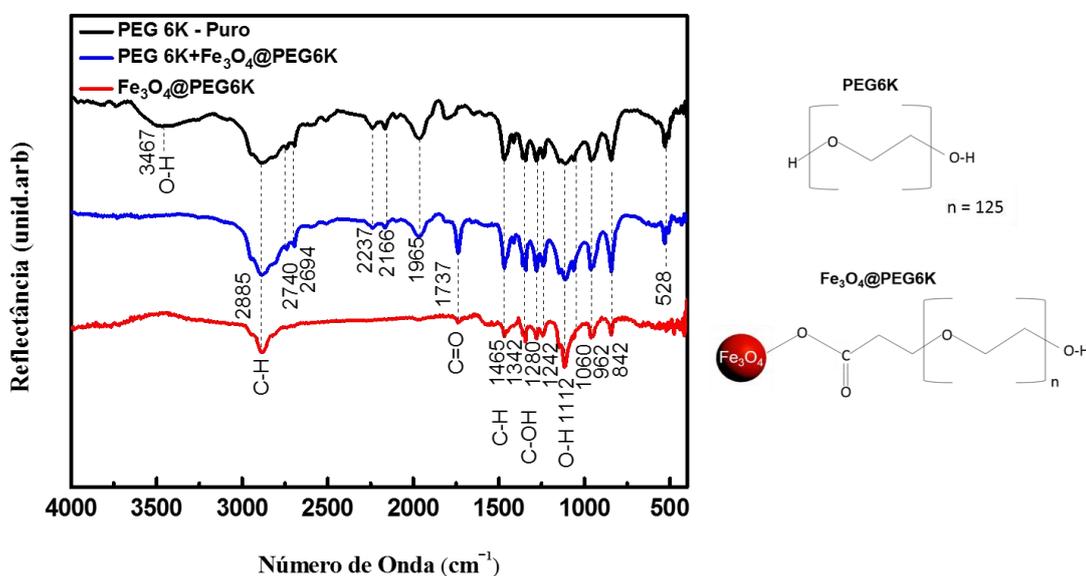


Figura 5.8 - Espectroscopia na Região do Infravermelho para o sistema contendo PEG6K.

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi utilizada para compreender e comparar os mecanismos de interação nos sistemas dos PEGs puros, NCs (PEG+Fe₃O₄@PEG) e NPs (Fe₃O₄@PEG) funcionalizadas, bem como o perfil de decomposição térmica.

A Figura 5.9a, representa o sistema PEG3K Puro, em preto, com perda de massa de 99,8 %; o NC PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K em azul, com perda de 98,40 % em massa, onde podemos deduzir que há presença de aproximadamente 1,6 % em massa de NPs no sistema; e por fim em vermelho, a curva referente às NPs de Fe₃O₄@PEG6K, com perda de 17 %. Este dado é

de grande relevância, pois é possível inferir a densidade e o número de moléculas ligadas covalentemente à superfície das NP. Além disso, evidencia a efetividade da lavagem.

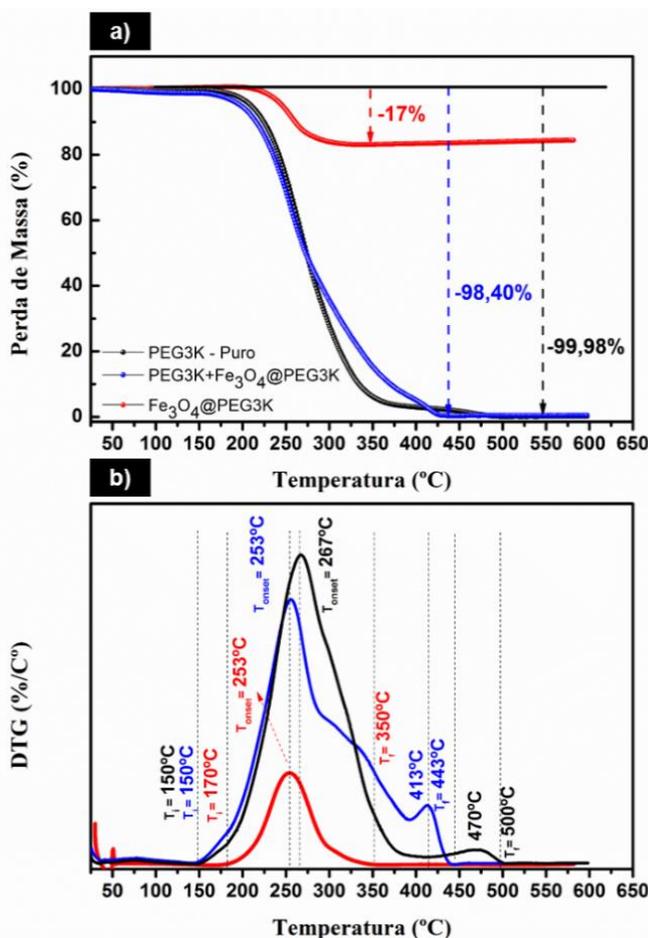


Figura 5.9 - a) Análises termogravimétricas e b) Primeiras derivadas das curvas DTG do PEG3K Puro, PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG3K.

Algumas informações podem ser mais exploradas por meio da primeira derivada da curva de termogravimetria (DTG), Figura 5.9b. Segundo a norma ASTM E 2550-11, a temperatura inicial (T_i) é a menor temperatura onde pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais, (T_{onset}) é a temperatura na qual ocorre a maior taxa de perda de massa e a temperatura final (T_f) é a menor temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído. As temperaturas foram organizadas na Tabela 3.

Tabela 5.2 - Parâmetros térmicos obtidos a partir das curvas de DTG para o sistema contendo PEG3K.

Amostra	T_i	T_{onset}	ΔT (T_f - T_i)
PEG3K - Puro	150 °C	267 °C	350 °C
PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K	150 °C	253 °C	293 °C
Fe₃O₄@PEG3K	170 °C	253 °C	180 °C

O processo de degradação completa do PEG3K - Puro acontece em um faixa de temperatura de 150 °C até 500 °C, sendo T_{onset} de 267 °C. Também é possível visualizar um evento em 470 °C este pode ser atribuído a pirólise de produtos formados em altas taxas de aquecimento [48]. Para o NC (PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K) a faixa de decomposição completa é de 150 °C a 443 °C, com uma T_{onset} de 253 °C e com um evento semelhante ao encontrado no PEG3K puro em 413 °C, resultado da decomposição de produtos carbonizados. O sistema das NPs, Fe₃O₄@PEG3K, apresentou um T_{onset} igual ao sistema do NC, em torno de 253 °C, abaixo da temperatura demonstrada pelo PEG3K - Puro de 267 °C, e uma menor faixa de degradação de 170°C – 350 °C. Nota-se que a decomposição térmica destes sistemas ocorreu de forma mais acelerada. Apesar da vasta literatura em relação ao aumento de estabilidade térmica com adição de NPs em polímeros, encontra-se também artigos sugerindo que as NPs podem vir a acelerar a decomposição térmica dos polímeros, conforme foi notado [49, 50, 51].

Na Figura 5.10, temos as curvas de TGA e DTG referente ao PEG6K – Puro, NC (PEG3K+Fe₃O₄@PEG6K) e as NPs (Fe₃O₄@PEG6K). O PEG6K puro apresentou uma perda de massa de 99,15 %, o NC de 98,61 % com um resíduo de 1,3 %, referente as NPs presente na matriz; já o sistema das NPs apresentou perda de 56 %, referente às macromoléculas ligadas à superfície das NPs. Podemos observar que a quantidade de orgânico na superfície das NPs de Fe₃O₄@PEG6K foi superior ao do Fe₃O₄@PEG3K, cujo fato tem coerência em função da diferença da massa molecular destas macromoléculas.

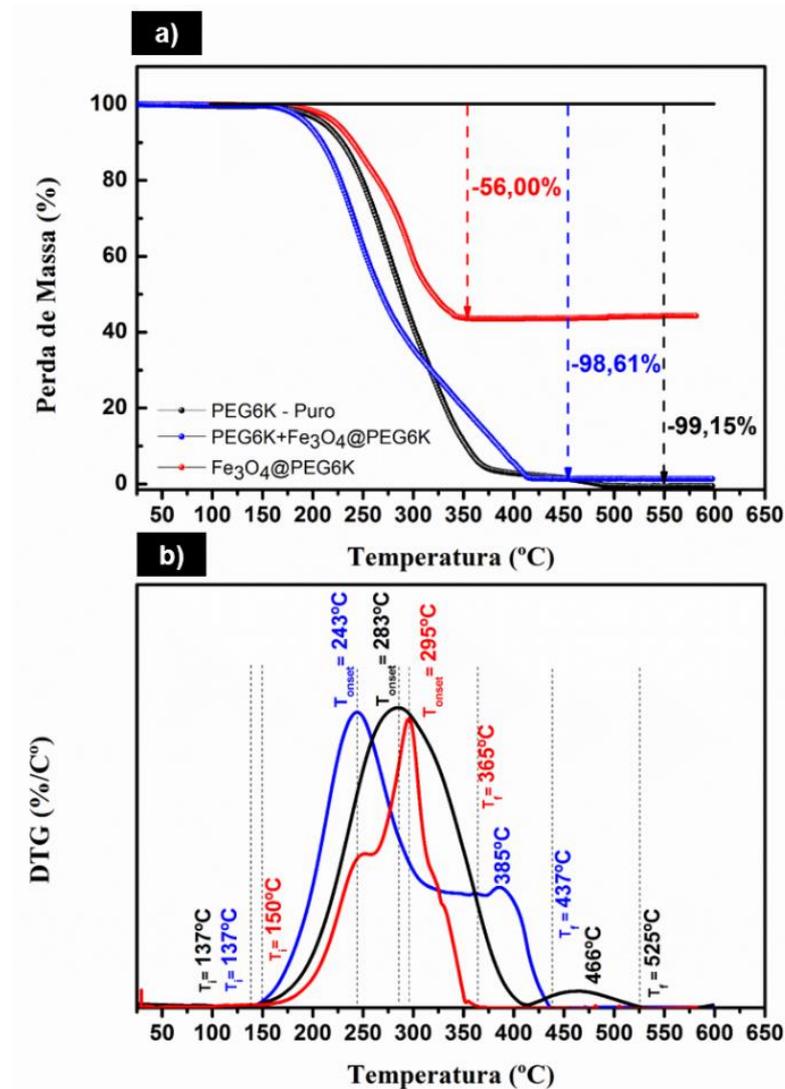


Figura 5.10 – a) Análises termogravimétricas e b) Primeiras derivadas das curvas DTG do PEG6K Puro, PEG6K+Fe₃O₄@PEG6K e Fe₃O₄@PEG6K.

Em relação as curvas DTG, Figura 5.10b, foram obtidos a seguintes temperaturas, conforme a Tabela 4.

Tabela 5.3 - Parâmetros térmicos obtidos a partir das curvas de DTG para o sistema contendo PEG6K.

Amostra	T _i	T _m	ΔT (T _f -T _i)
PEG6K - Puro	137 °C	283 °C	388 °C
PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG6K	137 °C	243 °C	300 °C
Fe ₃ O ₄ @PEG6K	150 °C	295 °C	215 °C

O PEG6K puro apresentou uma faixa de degradação de 137 °C – 525 °C, com um T_{onset} de 283 °C. Assim como o sistema anterior do PEG3K, observa-se um evento em torno de 466 °C, relacionado a pirólise de um subproduto formado nas etapas anteriores. Na curva NC, podemos notar que 243°C foi a temperatura com maior perda de massa, diretamente ligado a perda do PEG6K livre no sistema; além disso, esta temperatura foi menor que a do PEG6K Puro, possivelmente em função da presença das NPs que aceleram o processo de degradação. Ademais, observa-se um evento em 385 °C, podendo estar relacionado à degradação efetiva das macromoléculas de PEG6K ligadas covalentemente à superfície das NPs. Por fim, no sistema das NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K, a T_{onset} 295 °C se mostrou superior à T_{onset} das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K, devido ao fato deste sistema apresentar uma macromolécula com duas vezes o tamanho do PEG3K (a capa orgânica das NPs apresenta uma grande interação capa-capa superior ao anterior), aumentando assim a estabilidade térmica do sistema. Ademais, verifica-se também um ombro na curva na temperatura em torno de 243 °C, possivelmente referente à termodegradação de PEG6K livre no sistema que não foi retirado por completo pela lavagem, em função alta interação do sistema NP-NP e NP-PEG6K livre.

5.7 Cálculo de densidade de capa orgânica

Sabendo o tamanho do núcleo por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) é possível estimar a densidade de moléculas da capa orgânica dos sistemas por meio da perda de massa, obtido pelo TGA. Utilizando o seguinte cálculo:

$$\sigma_{CapaOrgânica} = \frac{r \cdot N_A \cdot org\% \cdot \rho_{magnetita}}{3 \cdot (1 - org\%) \cdot M_w}$$

Onde, r é o raio da NP, N_A número de Avogadro, $org\%$ é a quantidade de orgânico do sistema obtido pelo TGA e ρ a densidade da magnetita teórica e M_w massa molecular das macromoléculas. Desta forma, podemos obter as seguintes informações dos sistemas, conforme a Tabela 5, a qual será de extrema importância para as discussões que se darão em seguida.

Tabela 2.4 - Dados relativos aos sistemas das NPs.

Amostras	Diâmetro das NPs	Número de Macromoléculas na superfície	$\sigma_{CapaOrgânica}$
Fe₃O₄@PEG3K	25,98 ± 0,29 nm	1940	0,91 moléculas/nm ²
Fe₃O₄@PEG6K	6,48 ± 0,23 nm	98	0,72 moléculas/nm ²

Podemos ilustrar os sistemas das NPs a partir dos dados da tabela anterior e com o cálculo de tamanho de cadeia (estirada), calculado através do grau de polimerização vezes o tamanho das distâncias entre os átomos que constitui o monômero de PEG. Procurou-se uma representação em escala, para os núcleos e para as capas orgânicas entre si. Por meio da ilustração podemos ter uma ideia clara da diferença entre os sistemas.

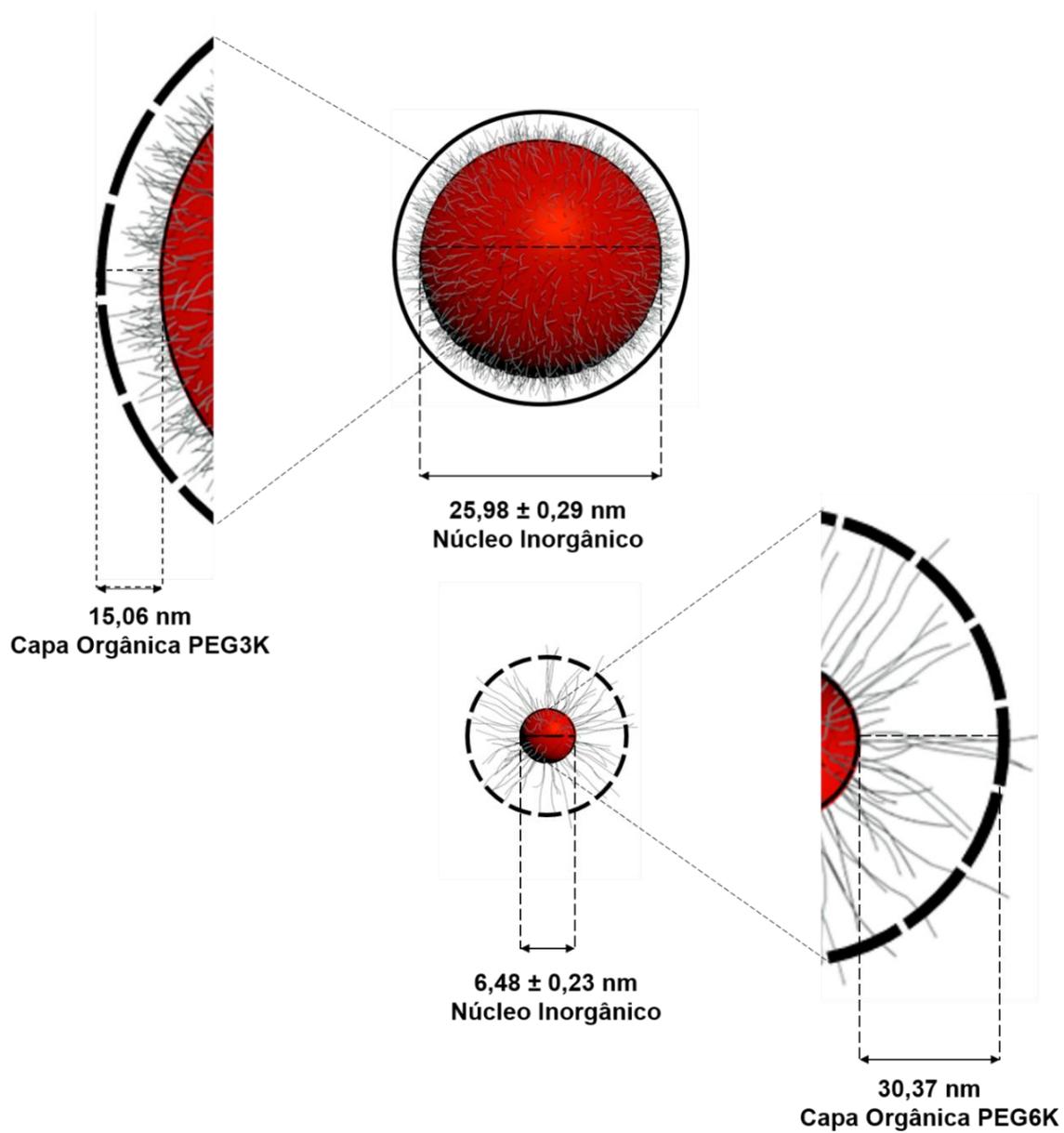


Figura 5.11 - Simulação das NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEG}3\text{K}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PEG}6\text{K}$.

5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para observar o comportamento térmico dos sistemas PEG – Puro, nanocompósito PEG+Fe₃O₄@PEG e para as NPs Fe₃O₄@PEG. Devido ao histórico térmico das amostras, foram considerados somente os dados do segundo ciclo de análise.

As temperaturas de fusão e cristalização foram tomadas como os picos máximos, sendo o calor de fusão ΔH_m e o grau de cristalização X_c dos sistemas encontrados dispostos nas Tabelas 6 e 7. O grau de cristalização pode ser calculado usando a seguinte fórmula:

$$X_c = \frac{\Delta H - \Delta H_m}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

Onde ΔH_m^0 é o calor de fusão de um polímero 100% cristalino (196,8 J/g) [52] e ΔH_m é o calor de fusão do polímero sob investigação.

O primeiro sistema analisado, Figura 5.12, foi o contendo PEG3K, ou seja, PEG3K – Puro, o NC PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K e as NPs de Fe₃O₄@PEG3K. A primeira observação que podemos fazer do PEG3K – Puro, é a presença de dois picos de fusão, 53,3°C e 62,42°C, este fenômeno segundo a literatura pode ser atribuído a cristais de diferentes espessuras devido ao número variável de dobras das cadeias poliméricas [52]. No resfriamento também foi possível identificar dois picos relacionados a temperatura de cristalização, 31,94°C e 25,73°C, isso pode estar relacionado com uma distribuição mais larga do tamanho de cadeia, de modo que cadeias de maiores massas moleculares cristalizam primeiro que cadeias de menores massas moleculares, evidenciando assim dois eventos bem definidos [52]. O grau de cristalização foi em torno de 85,11%.

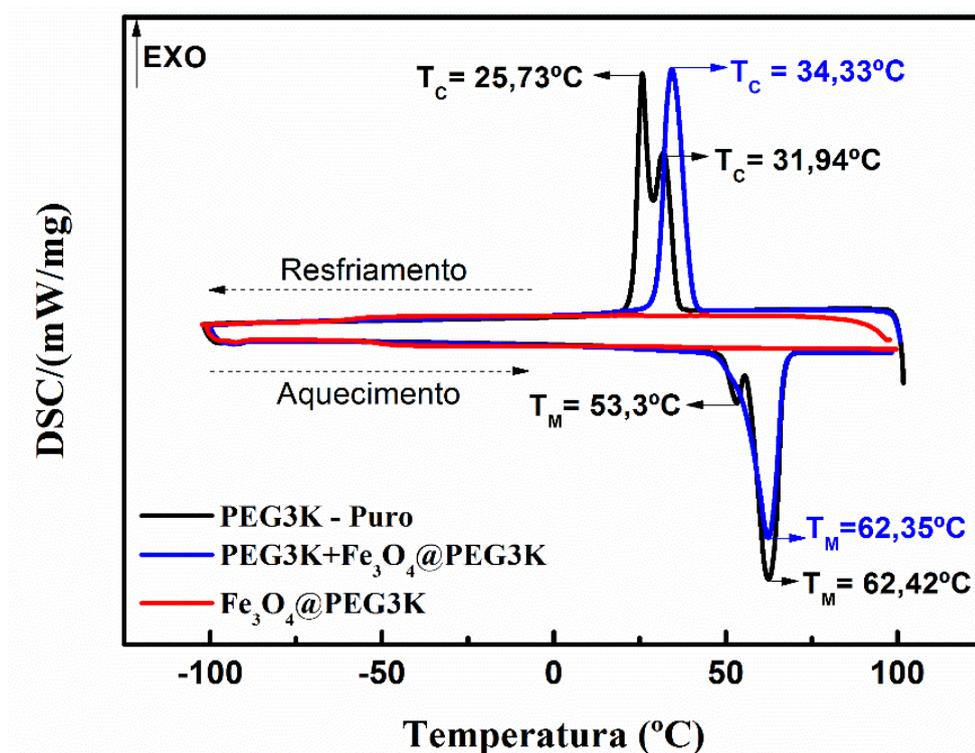


Figura 5.12 – Curvas de DSC do sistema PEG3K, PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG3K.

Tabela 5.5 - Dados de calorimetria exploratória diferencial, sistema PEG3K, PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG3K

Amostra	T _m	T _c	ΔH_m	X _c
PEG3K - Puro	53,3°C e 62,42°C	31,94°C e 25,73°C	167,7 J/g	85,11%
PEG3K+Fe ₃ O ₄ @PEG3K	62,35°C	34,33°C	151,1 J/g	76,78%
Fe ₃ O ₄ @PEG3K	-	-	-	-

Para o NC PEG3K+Fe₃O₄@PEG3K somente foi possível visualizar um pico de fusão em torno de 62,35 °C, praticamente a mesma temperatura observada para o PEG3K Puro. Porém, no resfriamento nota-se um deslocamento da temperatura de cristalização em relação ao PEG3K Puro. Em função da presença de NPs no sistema do NC, ao invés da cristalização se dar por uma nucleação homogênea, a qual se inicia espontaneamente pela interação entre as cadeias do PEG, na qual exige um tempo mais longo, as NPs atuam na cristalização do NC por meio da nucleação heterogênea, ocorrendo em uma

temperatura maior em 34,33 °C [53]. Pela rápida nucleação neste sistema, o grau de cristalização diminuiu para 76,78%.

Na curva em vermelho, o sistema de NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K, não apresentou qualquer tipo de temperatura de fusão ou cristalização. Tal fenômeno pode ser explicado em função da densidade de capa orgânica e tamanho do tamanho da macromolécula do PEG3K. Wen *et al.* [54] estudaram a correlação entre densidade da capa orgânica com o comportamento de cristalização do Polietilenoglicol de diferentes massas moleculares, ligados covalentemente a superfície de NPs de sílica por meio das técnicas de DSC, TGA e WAXS (*Wide Angle X-ray Diffraction*). Nesse estudo os autores inferiram que para macromoléculas de baixo peso molecular pode ocorrer um fenômeno de confinamento, cujo efeito se dá pela interação da cadeia do PEG com a superfície da NP que possui ligações pendentes. Por este motivo, quanto menor a densidade de macromoléculas ligadas à superfície, maior é o efeito de confinamento, e menor a possibilidade de o PEG vir a se cristalizar, como ilustrado na Figura 5.13. Logo, pelo fato de o PEG3K apresentar um baixo peso molecular, o sistema deve sofrer um processo de confinamento, não sendo notada a formação de domínios cristalinos na capa orgânica.

O próximo sistema analisado, Figura 5.14, foi aquele contendo PEG6K, PEG6K – Puro, o NC PEG6K+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K e as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K. O PEG6K puro apresentou uma temperatura de fusão em 64,8 °C e uma temperatura de cristalização de 36,58 °C. Comparando este sistema com o PEG3K Puro, percebemos que pelo fato do maior peso molecular, as temperaturas de fusão e cristalização se mostraram maiores, assim como o grau de cristalização de 89,79%.

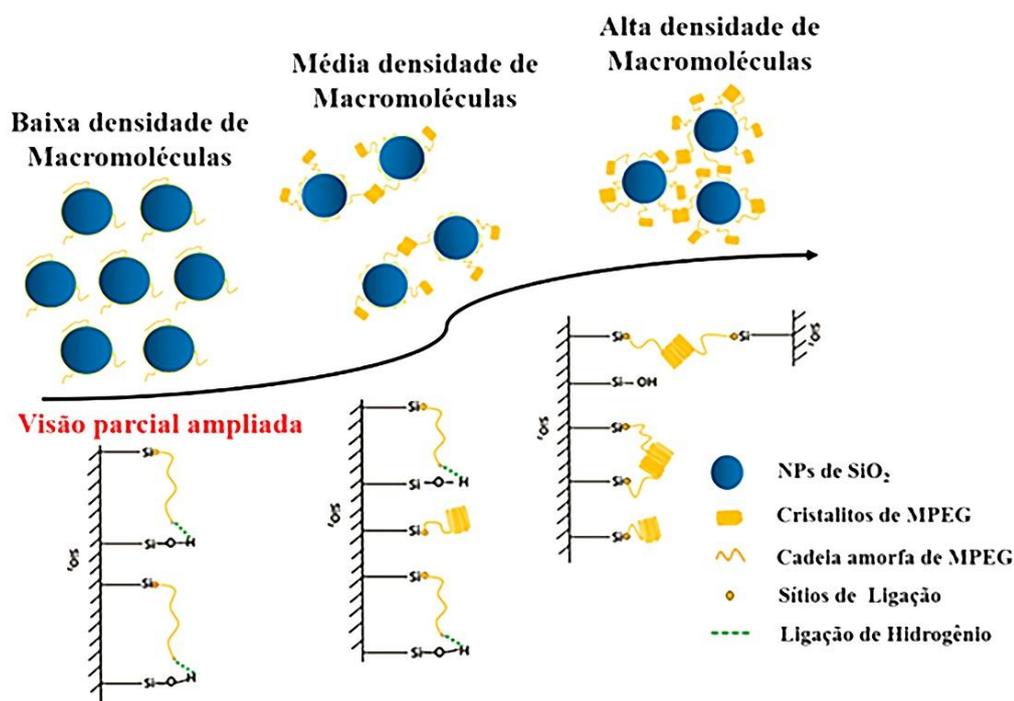


Figura 5.13 – Comportamento da formação de cristallitos pela densidade de macromoléculas. Adaptado de WEN, X. *et al* [54].

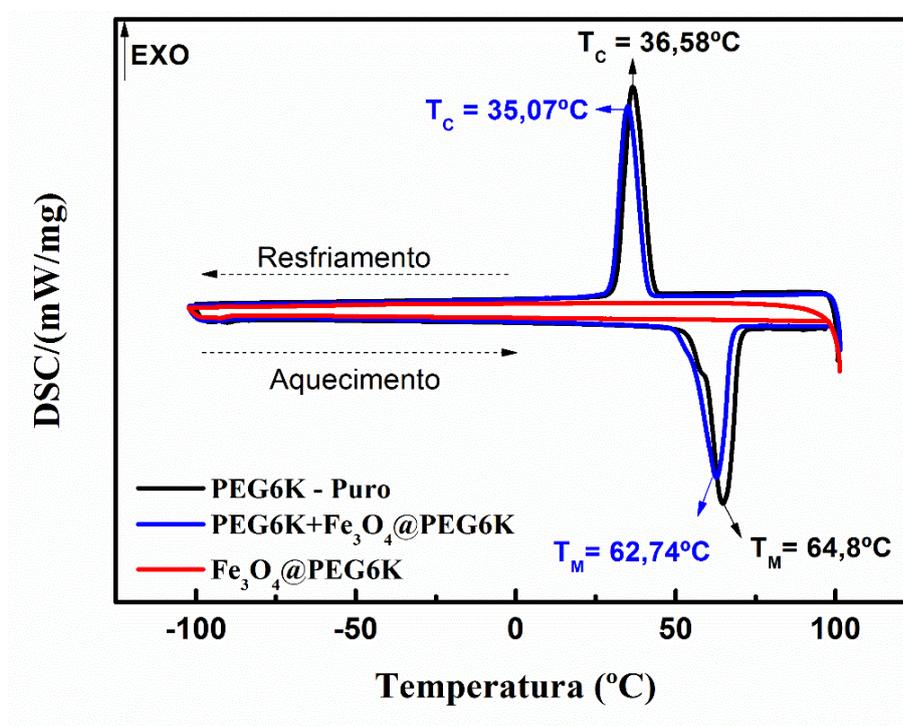


Figura 5.14 – Curvas de DSC do sistema PEG6K, PEG6K+Fe₃O₄@PEG6K e Fe₃O₄@PEG6K.

Tabela 5.6 - Dados de calorimetria exploratória diferencial do sistema PEG3K, PEG6K+Fe₃O₄@PEG6K e Fe₃O₄@PEG6K

Amostras	T _m	T _c	ΔH _m	X _c
PEG6K - Puro	64,8 °C	36,58 °C	176,7J/g	89,79 %
PEG6000+Fe ₃ O ₄ @PEG6K	62,74°C	35,07 °C	157,8J/g	80,18 %
NPs Fe ₃ O ₄ @PEG6K	-	-	-	-

Para o NC de PEG6K+Fe₃O₄@PEG6K, a temperatura de fusão se mostrou relativamente próxima ao do PEG6K, em torno de 62,74 °C, e a temperatura de cristalização se mostrou deslocada a uma menor temperatura (35,07 °C). Diferente do sistema do NC contendo PEG3K, onde houve uma cristalização mais rápida, praticamente não se observou uma variação tão grande. Tal fato pode ser devido ao pequeno núcleo das NPs, sendo este menor que a macromolécula de PEG6K considerada totalmente estirada. Ademais, a temperatura de cristalização foi menor em razão das novas interações que surgiram no sistema, ou seja, em função da conformação das moléculas na superfície da NP, onde ocorre uma contribuição na diminuição da mobilidade das cadeias de PEG6K livres para se arranjamem em estruturas ordenadas. Conseqüentemente, o grau de cristalização foi menor em relação ao PEG6K puro (80,18 %). Adicionalmente, o sistema contendo somente NPs de Fe₃O₄@PEG6K também apresentou o mesmo comportamento observado para sistema Fe₃O₄@PEG3K, não apresentando transições de primeira ordem, mesmo possuindo um tamanho de cadeia maior; infere-se que a densidade de capa orgânica talvez não seja alta o suficiente de modo que haja o fenômeno de confinamento reportado por Wen *et al* [54].

5.9 Análise das estruturas formadas por nanocompósitos híbridos

Após as caracterizações realizadas para os sistemas de NPs, Fe₃O₄@PEG3K e Fe₃O₄@PEG6K, obtemos algumas informações sobre o núcleo inorgânico e a capa orgânica das NPs. Com estas informações o estudo se voltou para o desenvolvimento de um corpo sólido formado somente por estes sistemas. Para mais, objetivamos induzir interações NPs – NPs por meio do fenômeno de automontagem, conforme descrito na metodologia.

A primeira dificuldade encontrada foi a quantidade necessária de NPs para formação do corpo de três dimensões (3D). Com a adaptação da síntese para obtenção de grande quantidade de NPs, a lavagem passou a depender uma grande quantidade de tempo, principalmente pelo fato que a separação das NPs do PEG livre transcorreu via magnetismo.

O primeiro sistema a ser analisado foi o de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}3\text{K}$, conforme a Figura 5.15a. Pode ser observado para o sistema obtido pela evaporação “camadas” de NPs em diferentes níveis de organização; isto se dá em função da metodologia, na qual a deposição do coloide é feita em etapas. De tal forma, é possível ver camadas incompletas em que algumas NPs ficam isoladas, as quais somente possuem interações com a camada inferior. Por outro lado, quando realizamos o processo de prensagem, Figura 5.15b, é notável a compactação e promoção do ordenamento das camadas de NPs, devido ao aumento da interação NP-NP pela diminuição das distâncias entre estas. Isto abre a possibilidade de ajustar as interações entre NPs por processos físico-químicos (automontagem), físicos (prensagem) e químicos (*cross-linker*).

Para o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}6\text{K}$, Figura 5.16a, percebe-se uma aparência diferente. Nota-se que as NPs do sistema contendo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}3\text{K}$ são mais bem definidas que o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}6\text{K}$, cujo fato se dá em função do tamanho do núcleo inorgânico das NPs e da capa orgânica. A interação do feixe de elétrons do MEV com o sistema de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}3\text{K}$ gera um volume de interação maior em relação as NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}6\text{K}$ devido a maior densidade do núcleo inorgânico, com conseqüente maior quantidade de elétrons secundários enviados ao detector, resultando uma melhor definição das NPs.

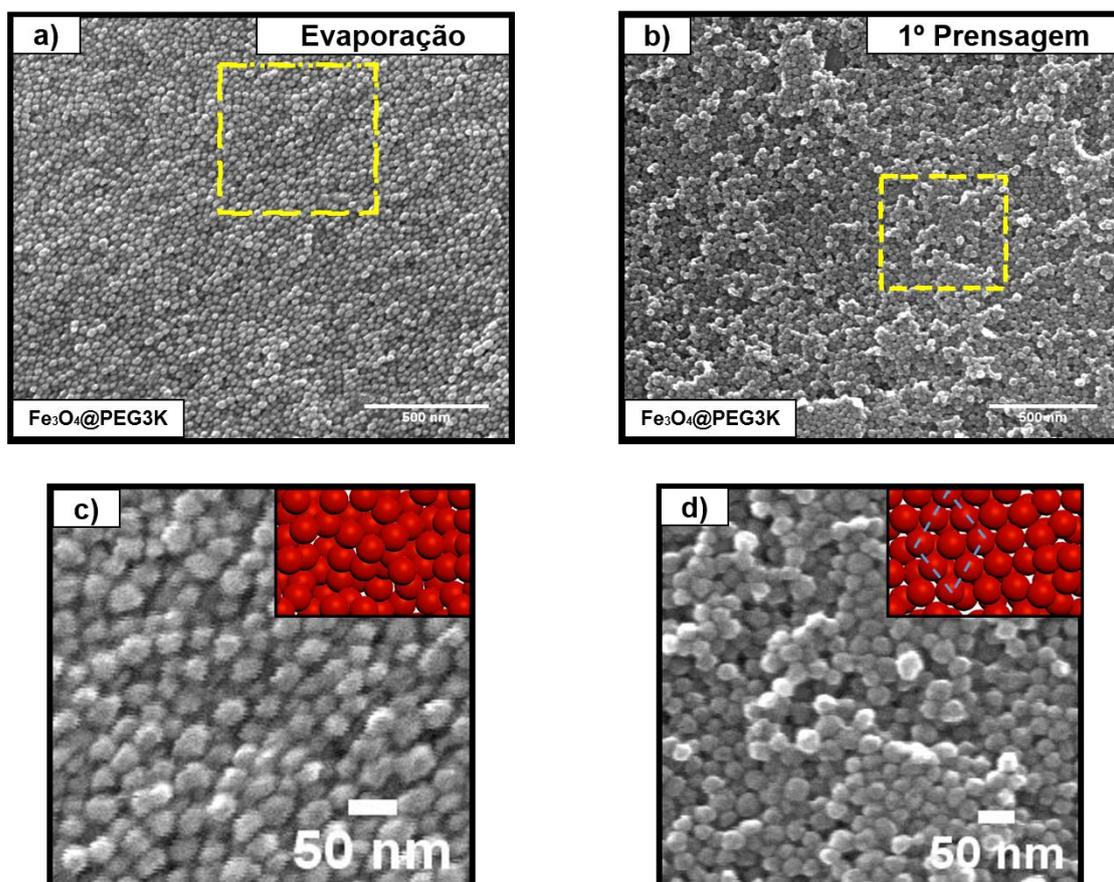


Figura 5.15 - a) Estrutura formada por evaporação da dispersão coloidal de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG3K$, b) estrutura obtida após o 1º ciclo de prensagem, c) Zoom da região em amarelo da Figura a) e simulação das disposições das NPs. d) Zoom da região em amarelo da Figura b) e simulação de camadas de NPs compactadas.

Ademais, a capa orgânica também influencia na qualidade da imagem, pois para o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, no qual as macromoléculas que compõem a capa são maiores, a interação do feixe de elétrons é reduzida em razão do PEG ser um material não condutor. Por fim, o maior emaranhamento das capas orgânicas das NPs do sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, dificulta também a visualização dos núcleos de forma individual. Com o processo de prensagem, apesar de não ser possível visualizar camadas de compactação como no sistema anterior, é possível ter uma melhor definição das NPs em função de uma maior aproximação entre elas. Ademais, um fato interessante a ser notado é que no TEM visualizamos o núcleo inorgânico da NP, o qual apresentou um tamanho

médio de 6,48 nm, enquanto que no MEV é observável o conjunto núcleo inorgânico mais a capa orgânica. Caso fosse possível obter um histograma, o tamanho médio apresentado seria superior ao obtido pelo TEM.

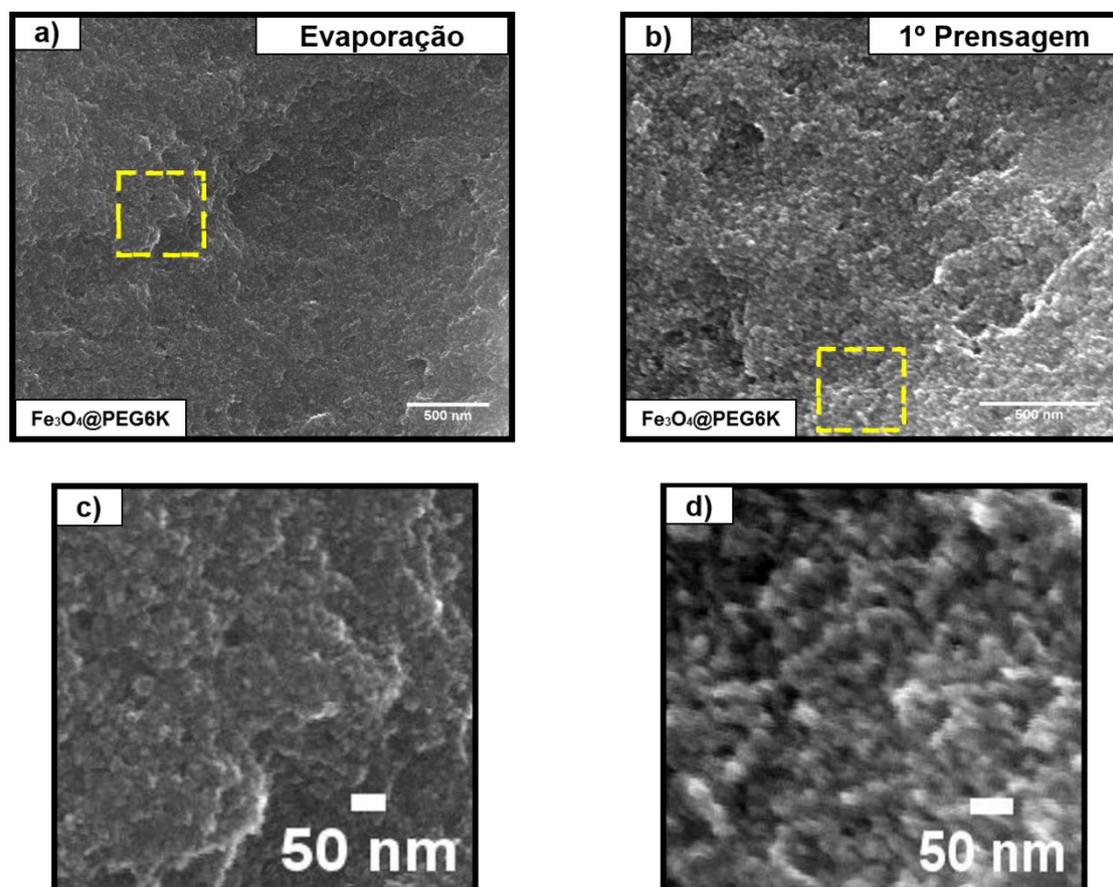


Figura 5.16 - a) Estrutura formada por evaporação da dispersão coloidal $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, b) estrutura obtida após o 1º ciclo de prensagem, c) Zoom da região em amarelo da Figura a e d) Zoom da região em amarelo da Figura b. .

Por fim, os dois sistemas, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG3K$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$ foram submetidos ao último ciclo de prensagem (2 Toneladas), Figura 5.17. Podemos notar para o sistema de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG3K$ que a quantidade de camadas organizadas diminui, e que a camada inferior aparenta ter uma maior quantidade de espaços. Isto ocorre em função da maior compactação que provoca uma certa quantidade de defeitos, pelo gradiente de pressão e pela característica uniaxial do processo. Por outro lado, para o sistema de $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG6K$, as NPs

passaram a ser mais definidas, de modo que podemos evidenciar que o espaço interpartículas diminuiu.

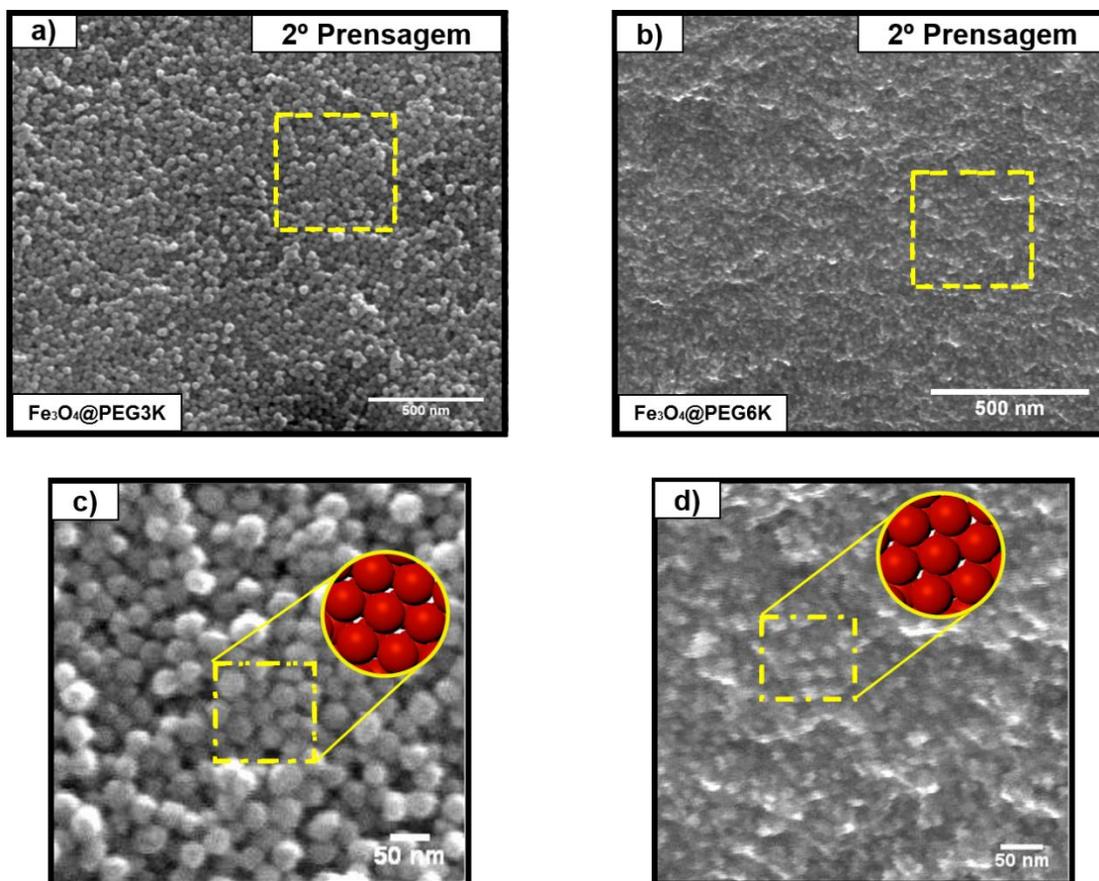


Figura 5.17 - a) Estrutura obtida após 2º Ciclo de prensagem das NPs de Fe₃O₄@PEG3K, b) estrutura obtida após o 2º ciclo de prensagem das NPs de Fe₃O₄@PEG6K, c) Zoom da região em amarelo da Figura a e d) Zoom da região em amarelo da Figura b.

No final, dois corpos sólidos de NPs foram obtidos, os quais apresentaram possibilidade de serem manipulados, mesmo com algum certo grau de defeitos. Podemos notar que obter um corpo estruturado e organizado somente pelo processo de automontagem possui um alto grau de complexidade, principalmente para NPs funcionalizadas com macromoléculas. Por outro lado, processos tradicionais, como a prensagem, podem ser úteis no aumento das interações NP-NP.

5.10 Estudo do comportamento reológico em regime permanente dos Nanocompósitos Híbridos

O primeiro ensaio reológico realizado para os sistemas foi a curva de fluxo com o propósito de comparação entre os PEGs solubilizados e as dispersões de NPs, Figura 5.18a. Além disso, por meio dos gráficos foi possível ajustar as curvas pela Lei das Potências, e classificar o comportamento dos sistemas Figura 5.18b.

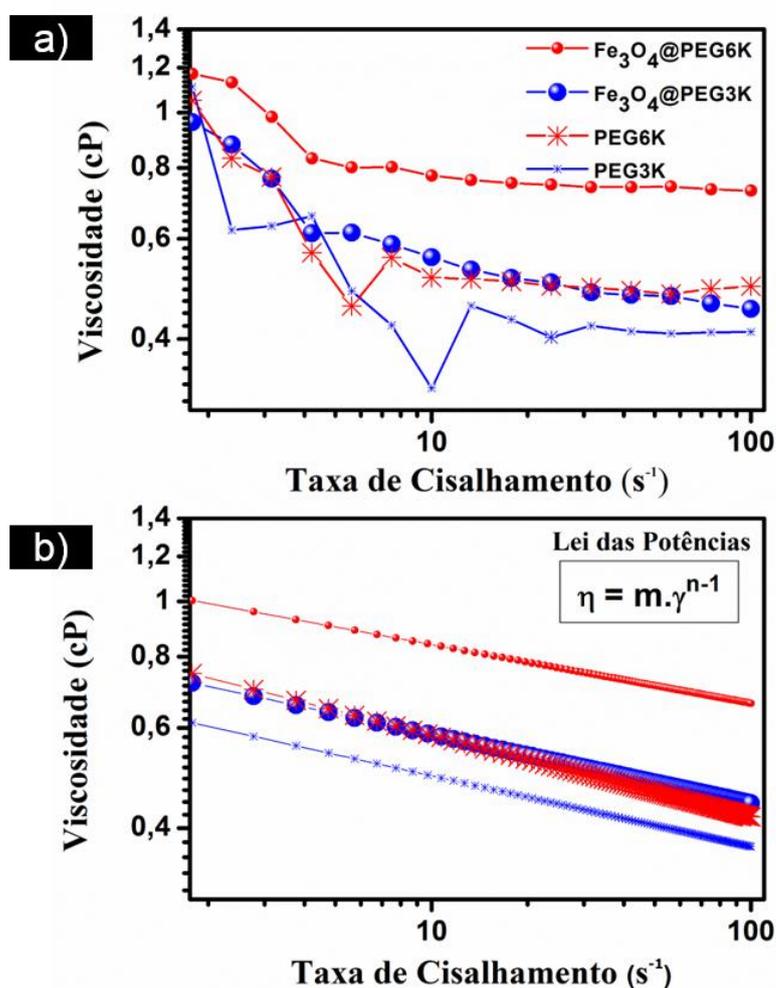


Figura 5.18 - a) Curvas reológicas dos sistemas produzidos e b) curvas obtidas pela lei de potência.

Podemos observar no gráfico da Figura 5.18a que os sistemas contendo as NPs apresentam uma maior viscosidade em comparação aos PEGs puros.

Isto pode se dar em função do modo no qual as macromoléculas que compõem o sistema estão conformadas na superfície. Considerando que o sistema esteja em uma configuração tipo *Brush*, maiores são as possibilidades de interações NPs-NPs, o que pode conferir um maior emaranhamento das cadeias ou até mesmo uma interpenetração das capas orgânicas. Ademais, um fato interessante a ser observado é que apesar do sistema Fe₃O₄@PEG3K apresentar um núcleo inorgânico maior, este apresentou uma viscosidade menor. Tal resultado pode ser explicado por dois motivos, devido a capa orgânica e ao movimento Browniano. Em razão das NPs de Fe₃O₄@PEG6K apresentarem macromoléculas de maior tamanho ligados à superfície, maiores são os possíveis emaranhamentos, e maior a viscosidade resultante. Além disso, outra teoria complementar é relacionada ao tamanho da partícula e o movimento Browniano. Quando uma dispersão coloidal se encontra em descanso, ou seja, sem nenhuma perturbação do meio externo, as partículas estão aleatoriamente dispersas no meio devido a ação do movimento browniano. Se a dispersão passa por uma baixa taxa de cisalhamento, o movimento browniano irá dificultar a movimentação das partículas em direção ao fluxo, o que resulta em um aumento da viscosidade. Como a força motriz do movimento Browniano é de origem térmica, seu efeito será mais pronunciável em partículas menores [55]. Portanto, vemos como cada constituinte da NP (*i.e.*, núcleo inorgânico e capa orgânica) são determinantes nas propriedades destes materiais.

Por meio da Lei das Potências é possível obter o índice de pseudoplasticidade do polímero. Quando $n=1$, o sistema se comporta como um fluido newtoniano, já que a viscosidade se torna constante. Quando $n<1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento o fluido apresenta comportamento pseudoplástico. Já quando $n>1$, a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento dilatante [55]. Para os sistemas preparados nesse trabalho, n foi calculado a partir da inclinação da curva $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$, como visto na Tabela 8.

Tabela 5.7 - Parâmetros da Lei de Potência dos sistemas.

Amostras	Consistência (m)	Índice da Lei das Potências (n)
Fe₃O₄@PEG6K	10,653E-4	0,8983
PEG6K	8,115E-4	0,8583
Fe₃O₄@PEG3K	7,771E-4	0,8977
PEG3K	6,579E-4	0,8927

Conforme a Tabela 8, os sistemas apresentam um comportamento pseudoplástico, pois $n < 1$, conforme a classificação dos fluidos em função do índice (n). Segundo Bretas *et al.* [55], este comportamento pseudoplástico em polímeros é consequência do desenovelamento e da orientação das macromoléculas, promovidas pelas taxas de cisalhamento. Isto demonstra que a capa orgânica pode conferir a um núcleo inorgânico características de um fluido viscoelástico, como os polímeros.

5.11 Estudo reológico em regime oscilatório na formação de estruturas híbridas

O próximo ensaio teve como objetivo estudar a relação entre a evaporação dos coloides e as interações que ocorrem entre NP-NP, em comparação aos PEGs puros solubilizados. Para isso foram feitos ensaios oscilatórios com taxa de deformação de (0,1%), frequência constante (10 rad/s) e varrendo um intervalo de temperatura (25°C – 100°C) dos sistemas contendo somente NPs e dos PEGs puros. Em seguida os sistemas foram resfriados e submetidos aos ensaios oscilatórios em temperatura ambiente (25°C).

A Figura 5.19a e 5.20b representa o ensaio de varredura de temperatura realizados para o sistema PEG 3K e para dispersão coloidal de Fe₃O₄@PEG3K. A primeira observação para ambos sistemas é que com o aumento da temperatura ocorre um ligeiro aumento dos módulos de armazenamento (G' , representando a parte elástica) e de perda (G'' , representando a parte viscosa) no intervalo entre 50°C e 70°C. Este acréscimo nos módulos é em função da

perturbação causada pela ebulição da acetona. Após este evento, o sistema de PEG3K não apresenta qualquer tipo de incrementos nos módulos dinâmicos, mantendo-se em zero. Por outro lado, para o sistema de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K, percebe-se um pequeno aumento nos módulos em torno de 80°C , formando um platô. A formação de uma região de platô é claramente vista como uma evidência da formação de uma rede de interação entre as entidades do sistema [56]. Este fato é interessante pois podemos tirar algumas inferências das possíveis interações que são formadas entre NP-NP. A primeira é que com a evaporação do solvente o espaço interpartícula diminui e as NPs passam a ter maior interação. Nota-se que este platô é formado em 80°C , ou seja, temperatura no qual, segundo o DSC, as macromoléculas de PEG3K estariam no estado fundido, e por isso, a formação deste platô não foi observado para o PEG3K puro. Deste modo, pode-se deduzir que as macromoléculas que estão ligadas a superfície das NPs estão em uma conformação distinta do estado livre possivelmente com maior emaranhamento e até mesmo interpenetração das cadeias. Isto posto, podemos notar que o comportamento reológico está intrinsicamente ligado ao arranjo das macromoléculas.

Com o propósito de estudar as possíveis estruturas formadas, um segundo ensaio foi realizado em temperatura ambiente variando-se a frequência de oscilação, como visto pelas Figuras 5.19c e 5.19d. Para o PEG3K, os módulos G' e G'' em baixa frequência de oscilação (ω) apresentam um comportamento independente, sem aumento dos módulos. Porém para altas ω começa haver o incremento nos valores de G' e G'' de forma dependente, o que caracteriza um comportamento de rede fracamente ligada (gel fraco) [57,58]. Por outro lado, o sistema de NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K apresenta um comportamento distinto, sendo caracterizado por uma rede fortemente ligada (gel forte) (*i.e.*, G' independente da frequência de deformação, sendo $G' > G''$ em todas as frequências) [57,58] [1,2]. Tal comportamento diferenciado do PEG3K resulta do pelo fato que as NPs agem como sítios de emaranhamento [59], ou seja, o raio de interação entre as capas orgânicas é superior aos possíveis emaranhamento realizados pelas macromoléculas de PEG3K. Ainda vale destacar que após a medida foi possível visualizar a formação de um filme homogêneo, Figura 5.19d – Superior direito.

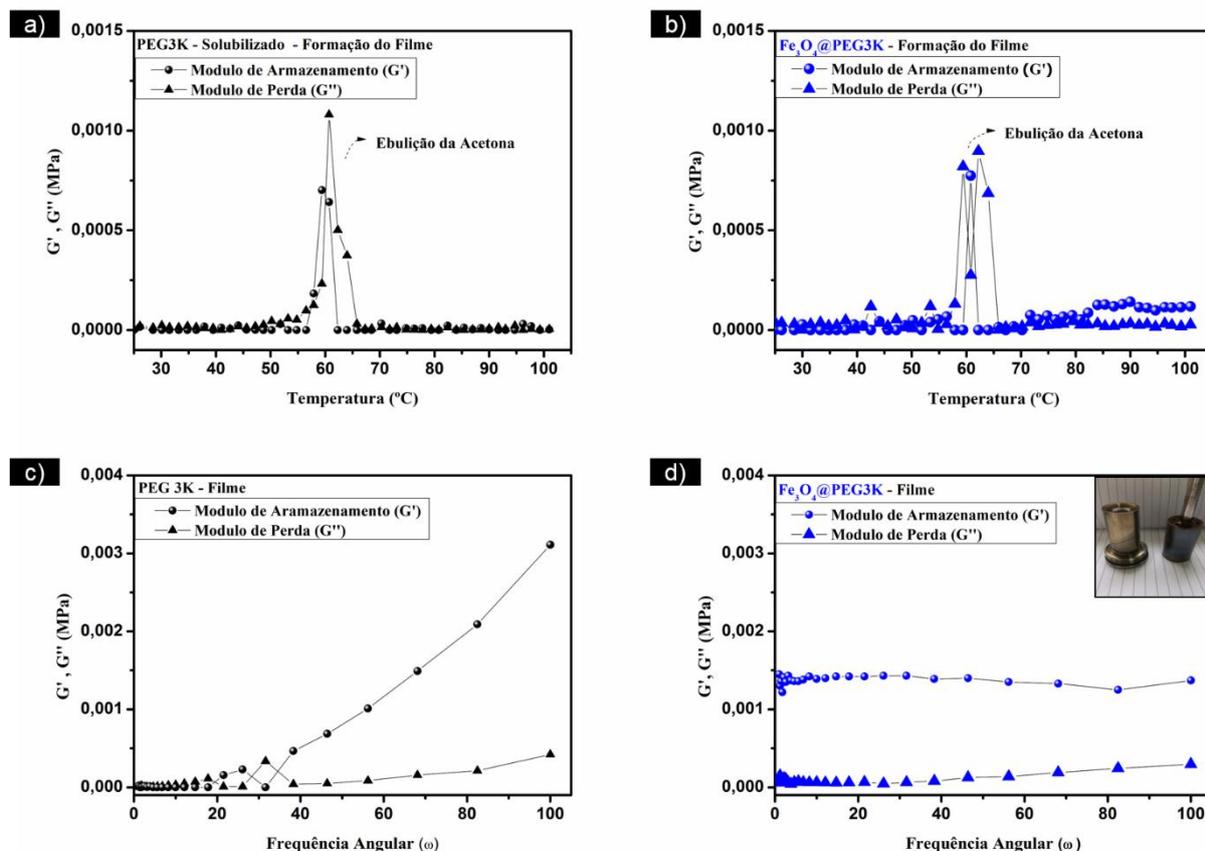


Figura 5.19 - Ensaio reológico em regime oscilatório. a) Ensaio de temperatura - PEG3K solubilizado; b) Ensaio de temperatura – Dispersão de NPs de Fe_3O_4 @PEG3K; c) Ensaio de frequência oscilatória – PEG 3K; d) Ensaio de frequência oscilatória para NPs de Fe_3O_4 @PEG3K, (Filme formado no *spindle*).

Por conseguinte, os mesmos ensaios realizados para o sistema anterior foram feitos para o PEG6K solubilizado e para as NPs de Fe_3O_4 @PEG6K.

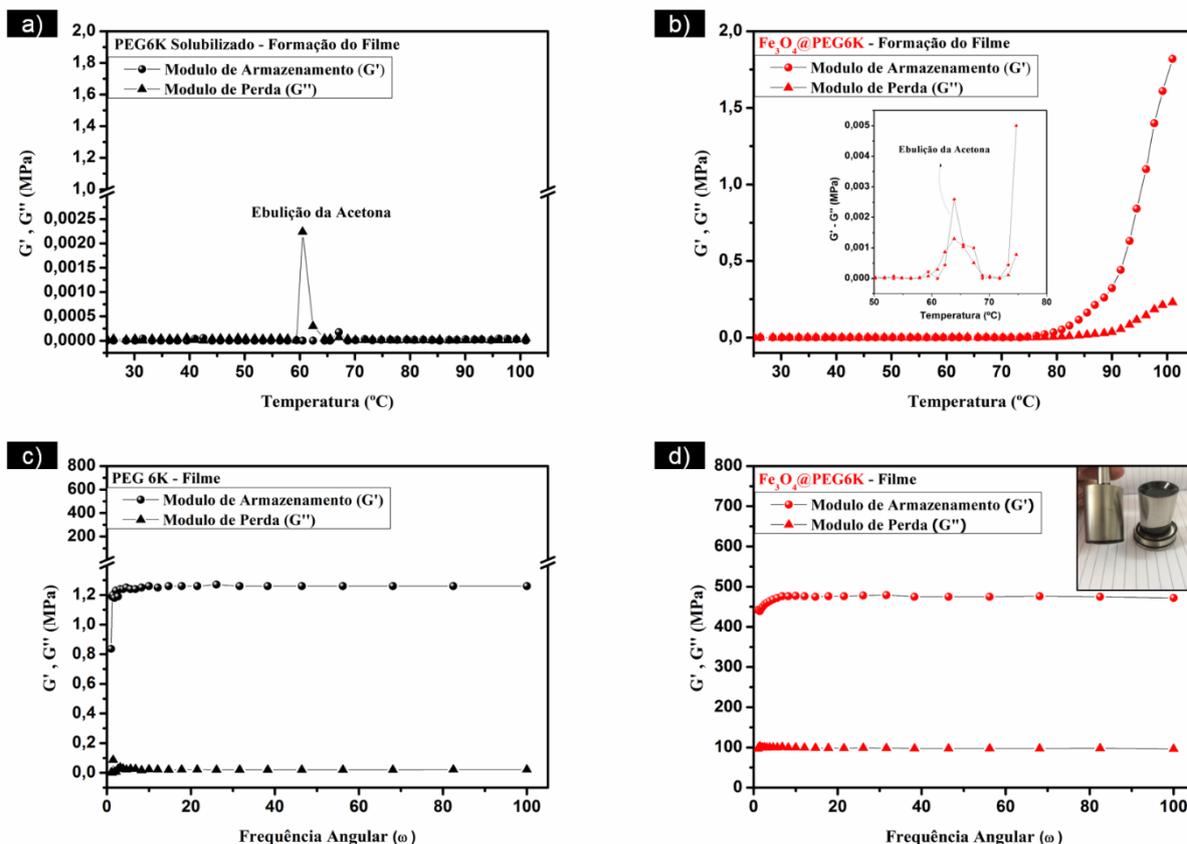


Figura 5.20 - Ensaio reológico em regime oscilatório. a) Ensaio de temperatura - PEG3K solubilizado; b) Ensaio de temperatura – Dispersão de NPs de $Fe_3O_4@PEG6K$; c) Ensaio de frequência oscilatória – PEG 6K; d) Ensaio de frequência oscilatória para NPs de $Fe_3O_4@PEG6K$, (Filme formado no *spindle*).

No ensaio de temperatura, a mesma perturbação causada pela ebulição da acetona foi também notável para os dois sistemas, Figura 5.20a e 5.20b. Adicionalmente é possível observar que o PEG6K apresentou os módulos G' e G'' em zero, assim como o sistema PEG3K. Por outro lado, o sistema $Fe_3O_4@PEG6K$ apresentou por volta de 80°C um aumento no módulo de G' e G'' muito elevado em comparação ao sistema observado para as NPs de $Fe_3O_4@PEG3K$. Tal comportamento pode indicar a formação de uma rede, devido a característica da formação de um platô com $G' > G''$. O valor elevado dos módulos dinâmicos das NPs de $Fe_3O_4@PEG6K$ pode se dar consoante a capa orgânica composta de macromoléculas de PEG6K, com tamanho de cadeia duas vezes maior que o PEG3K.

Em sequência, os sistemas foram resfriados à 25°C para o ensaio oscilatório com varredura de frequência. Na Figura 5.20a, podemos ver que o PEG6K, possui comportamento de gel forte, com $G' > G''$ em toda faixa de frequência. De modo que G' é ~40 vezes maior do que o valor máximo apresentado para o PEG3K. Por fim, o sistema de $Fe_3O_4@PEG6K$, também apresentou um comportamento de gel forte com os módulos de armazenamento $G' \sim 375$ vezes maior do que apresentado pelo PEG6K e ~300 mil vezes maior que o obtido pelo sistema de $Fe_3O_4@PEG3K$. Este aumento pode ser explicado pelo maior emaranhamento e pela maior probabilidade de interpenetrabilidade das cadeias em relação às NPs de $Fe_3O_4@PEG3K$. Supondo que as NPs de $Fe_3O_4@PEG3K$ possuem torno de 1940 moléculas na superfície, como calculado pelo TGA, as interações de volume excludente são maiores, o que resulta em uma menor probabilidade das capas orgânicas vizinhas se sobreporem. Por outro lado, as NPs de $Fe_3O_4@PEG6K$ apresentam aproximadamente 92 moléculas em sua superfície, o que confere uma menor influência de volume excludente, aumentando a probabilidade de maior emaranhamento e sobreposição das capas orgânicas. Estes resultados nos mostra a perspectiva de ajuste das propriedades em diferentes magnitudes somente modificando parâmetros com o núcleo inorgânico e capa orgânica.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho se dedicou ao estudo de nanocompósitos híbridos de núcleo inorgânico de magnetita (Fe_3O_4) funcionalizadas com macromoléculas de Polietilenoglicol (PEG) de diferentes massas molares, provendo *insights* fundamentais para a produção de protocolos de processamento desses materiais.

Dentre os resultados desse estudo, destaca-se:

- Nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas com PEG3K e PEG6K foram obtidas em etapa única, por um processo de termodecomposição, obtendo partículas com baixa dispersão de tamanhos. Adicionalmente, observou-se que a viscosidade dos PEGs está correlacionada ao crescimento das partículas (*i.e.*, maior viscosidade, menor crescimento)
- Embora a carga em massa principal das estruturas híbridas seja composta pelas nanopartículas, o seu volume é composto majoritariamente de estruturas orgânicas de PEG, o que pôde ser obtido pelas caracterizações térmicas. Ademais, tais ligações covalentes entre as nanopartículas e o PEG3K e PEG6K puderam ser evidenciadas por espectroscopia na região do infravermelho.
- Evidenciou-se uma grande dificuldade na separação (lavagem) das NPs funcionalizadas do meio pós-reacional, resultante da alta afinidade entre ligante e solvente (PEG).
- O comportamento calorimétrico distinto dos sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K, foi notoriamente promovido pelos parâmetros da capa orgânica de cada sistema (peso molecular e densidade). De modo que o fenômeno de confinamento pode ser utilizado para justificar o comportamento dos sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K. Conforme a literatura, o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K por possuir um número menor de cadeias de PEG 6K ligadas à superfície, maior será a quantidade de ligações pendentes na superfície da NP, o que pode induzir uma tendência maior de interação entre ligante-superfície do que com o meio.

- Nanocompósitos com estruturas híbridas de núcleo inorgânico de magnetita (Fe_3O_4) funcionalizadas com macromoléculas de Polietilenoglicol (PEG) foram produzidas por simples evaporação do solvente. Em ambas as amostras não foi evidenciado um comportamento ordenado inicialmente. Porém, após um ciclo de prensagem, ocorreu uma maior organização do sistema. Destaca-se que as estruturas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K apresentaram visualmente uma maior compactação nas imagens de microscopia após a segunda prensagem, provavelmente da decorrência a maior capacidade de deformação plástica da camada orgânica em relação ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K
- Os estudos reológicos dos nanocompósitos de estruturas híbridas identificaram um comportamento pseudoplástico, sendo que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG3K apresentou características de um gel fraco e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG6K de um gel forte, sendo para este determinado um módulo de armazenamento e perda com cinco ordens de grandeza maior que o primeiro.

7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Considerando os resultados, as discussões e conclusão abordadas ao longo desse estudo, pode-se sugerir alguns pontos para serem futuramente explorados, como segue:

- Aprofundar os estudos das interações entre as estruturas híbridas visando o estudo da automontagem, como o uso de diferentes taxas de evaporação durante a evaporação e trocas de solventes.
- Estudo de campo magnético na automontagem do sistema
- Estudo termomecânicos dos nanocompósitos formados após a prensagem, de modo a se estudar possíveis incrementos nas propriedades mecânicas desses materiais.
- Estudar diferentes capas inorgânicas, notoriamente com distintas propriedades reológicas.
- Aprimorar a separação das nanopartículas do meio pós-reacional.
- Estudos adicionais com uso de ligantes para a promoção da ligação NP-grupo orgânico-grupo orgânico-NP.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NISHIDE, H. AND K. OYAIZU, Materials science - Toward flexible batteries. **Science**, 2008. 319(5864): p. 737-738.
- [2] ZHOU, G.M., ET AL., A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries. **Nano Energy**, 2015. 11: p. 356-365.
- [3] YAVUZ, H. AND J.B. BAI, Plasma Polypyrrole Coated Hybrid Composites with Improved Mechanical and Electrical Properties for Aerospace Applications. **Applied Composite Materials**, 2018. 25(3): p. 661-674.
- [4] PELLEG, J., **Mechanical Properties of Materials**. 2012: Springer Netherlands.
- [5] ZHAO, H., Z. YANG, L. GUO, Nacre-inspired composites with different macroscopic dimensions: strategies for improved mechanical performance and applications. **NPG Asia Materials**, 2018. 10(4): p. 1-22.
- [6] EL-MELIEGY, E., ET AL., Improvement of physico-chemical properties of dextran-chitosan composite scaffolds by addition of nano-hydroxyapatite. **Scientific Reports**, 2018. 8(1): p. 12180.
- [7] SCHODEK, D.L., P. FERREIRA, M.F. ASHBY, **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects**. 2009: Elsevier Science.
- [8] TCHOUL, M. N. et al. Assemblies of Titanium Dioxide-Polystyrene Hybrid Nanoparticles for Dielectric Applications. **Chemistry of Materials**. 22: 1749-1759 p. 2010.
- [9]. LI, Y. et al. Bimodal "matrix-free" polymer nanocomposites. **RSC Advances**. 5: 14788-14795 p. 2015.
- [10] DREYER, A., et al., Organically linked iron oxide nanoparticle supercrystals with exceptional isotropic mechanical properties. **Nature Materials**, 2016. 15: p. 522.
- [11] MCNAUGHT, A.D., et al., **IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book**. 2006: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- [12] YE, H.Y., et al., Polyester elastomers for soft tissue engineering. **Chemical Society Reviews**, 2018. 47(12): p. 4545-4580.

- [13] GU, Z., J.J. ATHERTON, AND Z.P. XU, Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. **Chemical Communications**, 2015. **51**(15): p. 3024-3036.
- [14] HU, K.S., ET AL., Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, 2014. **39**(11): p. 1934-1972.
- [15] KHAIRY, M. AND M.E. GOUDA, Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite. **Journal of Advanced Research**, 2015. **6**(4): p. 555-562.
- [16] TERTIS, M., ET AL., Electrochemical Impedance Studies on Single and Multi-Walled Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites for Biosensors Development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2015. **15**(5): p. 3385-3393.
- [17] MUN, Y., ET AL., A novel strategy to develop non-noble metal catalyst for CO₂ electroreduction: Hybridization of metal-organic polymer. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2018. **236**: p. 154-161.
- [18] JO, J.W., ET AL., Low-Temperature Processable Charge Transporting Materials for the Flexible Perovskite Solar Cells. **Electronic Materials Letters**, 2018. **14**(6): p. 657-668.
- [19] WEI, H.-S., ET AL., Superior mechanical properties of hybrid organic-inorganic superhydrophilic thin film on plastic substrate. **Surface and Coatings Technology**, 2017. **320**: p. 377-382.
- [20] POIRIÉ, T., ET AL., Hybrid organic/inorganic nanolaminate structures with enhanced tribo-mechanical properties for optical applications. **Surface and Coatings Technology**, 2017. **315**: p. 399-407.
- [21] SANO, T. **Hybrid and Hierarchical Composite Materials**. Springer, 2015. 363.
- [22] JAWAID, M., A.K. QAISS, AND R. BOUHIFID, Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Natural Fibre/Nanoclay Hybrid Composites. 2016: Springer Singapore.
- [23] GEDLER, G., et al., Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams. **Polymer Degradation and Stability**, 2012. **97**(8): p. 1297-1304.
- [24] BURKE, N.A.D., H.D.H. STÖVER, AND F.P. DAWSON, Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, 2002. **14**(11): p. 4752-4761.

- [25] SANDLER, J., ET AL., Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, 1999. 40(21): p. 5967-5971.
- [26] ESTEVES, A.C.C., A. BARROS-TIMMONS, AND T. TRINDADE, Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quím. Nova**, 2004. 27(25).
- [27] JUNIOR DE MENEZES, A., et al., Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, 2009. 50(19): p. 4552-4563.
- [28] CANEVAROLO, S.V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2002: Artliber
- [29] SONDI, I., ET AL., Encapsulation of Nanosized Silica by in Situ Polymerization of tert-Butyl Acrylate Monomer. **Langmuir**, 2000. 16(23): p. 9031-9034.
- [30] HU, H., et al., Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. **Chemical Physics Letters**, 2010. 484(4): p. 247-253.
- [31] GONÇALVES, R.H., C.A. CARDOSO, AND E.R. LEITE, Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent. **Journal of Materials Chemistry**, 2010. 20(6): p. 1167-1172.
- [32] LAMER, V.K. AND R.H. DINEGAR, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, 1950. 72(11): p. 4847-4854.
- [33] NASIŁOWSKI, M., et al., Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. **Chemical Reviews**, 2016. 116(18): p. 10934-10982.
- [34] LONGO, E. AND F. DE ALMEIDA LA PORTA, **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. 2017: Springer International Publishing.
- [35] ISRAELACHVILI, J.N., **Intermolecular and Surface Forces**. 2015: Elsevier Science.
- [36] LIMA, B.H., **Nanopartículas de Fe₃O₄ Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi**, in Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. 2013, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos.

- [37] CORDEIRO, M.A.L., E.R. LEITE, AND E.A. STACH, Controlling the Formation and Structure of Nanoparticle Superlattices through Surface Ligand Behavior. **Langmuir**, 2016. **32**(44): p. 11606-11614.
- [38] BOLES, M.A. AND D.V. TALAPIN, Many-Body Effects in Nanocrystal Superlattices: Departure from Sphere Packing Explains Stability of Binary Phases. **Journal of the American Chemical Society**, 2015. **137**(13): p. 4494-4502.
- [39] PAIK, T., et al., Binary and Ternary Superlattices Self-Assembled from Colloidal Nanodisks and Nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, 2015. **137**(20): p. 6662-6669.
- [40] KLAJN, R., K.J.M. Bishop, and B.A. Grzybowski, Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2007. **104**(25): p. 10305.
- [41] BOLES, M.A., M. Engel, and D.V. Talapin, Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials. **Chemical Reviews**, 2016. **116**(18): p. 11220-11289.
- [42] BISHOP, K.J.M., et al., Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. **Small**, 2009. **5**(14): p. 1600-1630.
- [43] SCHAPOTSCHNIKOW, P. AND T.J.H. VLUGT, Understanding interactions between capped nanocrystals: Three-body and chain packing effects. **The Journal of Chemical Physics**, 2009. **131**(12): p. 124705.
- [44] PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**. **56**: 978-982 p. 1939.
- [45] EDWARD, J. T. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. **Journal of Chemical Education**. **47**: 261 p. 1970.
- [46] SHAMELI, K. et al. Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method. **Int J Mol Sci**. **13**: 6639-50 p. 2012.
- [47] XIE, S. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with different polymers and their MRI contrast effects in the mouse brains. **Applied Surface Science**. **326**: 32-38 p. 2015.
- [48] IRFAN KHAN, M. et al. Simultaneous preparation of nano silica and iron oxide from palm oil fuel ash and thermokinetics of template removal. **RSC Advances**. **5**: 20788-20799 p. 2015.

- [49] DU, Y. K. et al. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**. 99: 23-26 p. 2006.
- [50] BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. **Thermochimica Acta**. 523: 25-45 p. 2011.
- [51] CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta**. 523: 1-24 p. 2011.
- [52] PIELICHOWSKI, K.; FLEJTUCH, K. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. **Polymers for Advanced Technologies**. 13: 690-696 p. 2002.
- [53] KIM, S. H.; AHN, S. H.; HIRAI, T. Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly(ethylene 2,6-naphthalate). **Polymer**. 44: 5625-5634 p. 2003.
- [54] WEN, X. et al. Correlation between Grafting Density and Confined Crystallization Behavior of Poly(ethylene glycol) Grafted to Silica. **Macromolecules**. 52: 1505-1516 p. 2019.
- [55] BARNES, H. A. **Handbook of Elementary Rheology**. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000. 210.
- [56] BRETAS, R. E. S. e D'Avila. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2010. Editora: EDUFCar.
- [57] R., M. Rheological Characterization of Polymer Gels. **Prog. Polym. Sci.** 23: 533-562 p. 1998.
- [58] DOUGLAS, J. F. Weak and Strong Gels and the Emergence of the Amorphous Solid State. **Gels**. 4 2018.

- [59] BAGLIONI, P. Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art. **Langmuir** 23: 8681 - 8685 p. 2007.