



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Nanopartículas magnéticas *core@shell* de ferrita de cobalto e poli (4-vinilpiridina): síntese, caracterização e aplicação potencial em adsorção de compostos fenólicos de águas naturais

Giuliana Valentini

Florianópolis
Outubro/2020

Giuliana Valentini

Nanopartículas magnéticas *core@shell* de ferrita de cobalto e poli (4-vinilpiridina): síntese, caracterização e aplicação potencial em adsorção de compostos fenólicos de águas naturais

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Nome do orientador

Nome do coorientador

Florianópolis
Outubro/2020

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Alexandre L. Parize por todo o apoio e conhecimento compartilhado. Esteve comigo desde o meu primeiro dia de graduação e nesse tempo, muito além da orientação, se tornou um grande amigo. Obrigada pelos conselhos e a confiança depositada. Saiba que seus ensinamentos foram essenciais. Obrigada por tudo!

A minha coorientadora, Dr^a. Natália B. Caon por sempre estar presente e me apoiando por mais adversas que as situações pudessem ser. Por disponibilizar tempo e energia para sanar tantas dúvidas que surgiram. Tenho orgulho de poder contar, muito além da coorientação, com sua amizade. Saiba que é uma grande inspiração para mim. Obrigada por tudo!

A todos os membros do Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT), local de realização do trabalho. Gostaria de agradecer especialmente à Mariele P. Sanches pela amizade e apoio. Ao Adalberto E. Junior pelo conhecimento e experiência que compartilhou comigo desde o primeiro dia no laboratório.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro da iniciação científica que pode me auxiliar na dedicação exclusiva nesse trabalho.

Ao departamento de química e a todos os professores da UFSC por todo suporte e conhecimento que não hesitaram em passar.

Aos colaboradores dos laboratórios da UFSC: LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica), LaCBio (Laboratório de Catálise Biomimética), e externo à UFSC: LAPMA (Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados/UFRGS).

Aos meus colegas e amigos de graduação Taynara, Igor, João Gabriel, Albert e Juliana que estiveram comigo durante esse período. Com toda certeza trilhar o caminho com vocês tornou a jornada muito melhor!

A amiga de infância Eniely, que mesmo a distância sempre esteve presente para me aconselhar e me apoiar. Obrigada por tudo!

Aos meus irmãos, Geovana e Giancarlo pelo companheirismo e apoio. Aos meus sobrinhos, Natália, Luís, Gian e Isabelly por tornarem os meus dias mais alegres mesmo quando a “tia ta lá longe estudando”. Vê-los crescer é um privilégio.

Aos meus pais, Teresinha e Sergio que sempre foram os meus pilares, nada seria possível sem vocês. Gratidão!

Sou muito grata por ter essa rede de pessoas próximas de mim. Obrigada a todos, inclusive aos que aqui não foram citados, mas que de alguma maneira especial e indireta, colaboraram na realização do trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 Derivados fenólicos	11
2.2 Adsorção	12
2.3 Nanopartículas <i>core@shell</i>	13
2.4 Ferritas	14
2.5 Sílica	16
2.6 Polímeros	17
2.7 Polimerização via miniemulsão.....	19
3. OBJETIVOS.....	22
3.1 Objetivo Geral	22
3.2 Objetivos específicos.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Reagentes.....	23
4.2 Síntese da CoFe_2O_4	23
4.3 Recobrimento da CoFe_2O_4 com sílica: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	24
4.4 Recobrimento dos materiais com polímero: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$	24
4.5 Caracterizações dos materiais.....	25
4.5.1 Determinação da concentração e densidade do ferrofluido de CoFe_2O_4.....	25
4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	25
4.5.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	26
4.5.5 Potencial Zeta (PZ).....	26
4.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	26
4.5.7 Difração de Raios X (XRD).....	26
4.5.8 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	27
4.6 Estudo de adsorção	27

4.7 Segurança no laboratório	27
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTG)	30
5.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta (ZP).....	34
5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	37
5.5 Difração de Raios X (XRD)	38
5.6 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	40
5.7 Estudo de Adsorção	42
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
7.REFERÊNCIAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações em relação as palavras-chave “ <i>polymer and core-shell</i> ”, “ <i>nanoparticle and adsorption</i> ” e “ <i>nanoparticle, adsorption, polymer and core-shell</i> ” do ano 2000 até a presente data no site Science Direct.....	10
Figura 2. Estrutura química do fenol (A), 4-nitrofenol (B) e bisfenol-A (C).....	11
Figura 3. Nanopartícula do tipo core@shell.....	13
Figura 4. Curva de histerese para um material ferrimagnético.....	15
Figura 5. Mecanismo de hidrólise (A) e condensação da rede de sílica (B).	16
Figura 6. Mecanismo de polimerização por via radicalar.	18
Figura 7. Estrutura da poli (4-vinilpiridina) (P4VP).	18
Figura 8. Etapas de polimerização em miniemulsão pela teoria de Harkins.....	21
Figura 9. Espectros da CoFe ₂ O ₄ (a), P4VP (b) e CoFe ₂ O ₄ @P4VP (c).	28
Figura 10. Espectro da CoFe ₂ O ₄ (a), CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (b), P4VP (c) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP (d).	29
Figura 11. Curva termoanalítica referente a CoFe ₂ O ₄ (preto) e CoFe ₂ O ₄ @P4VP (vermelho).31	
Figura 12. Curva referente a primeira derivada da massa em relação a temperatura da CoFe ₂ O ₄ (vermelho) e CoFe ₂ O ₄ @P4VP (preto).	31
Figura 13. Curva termogravimétrica da CoFe ₂ O ₄ (preto), CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (vermelho) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP (azul).....	32
Figura 14. Curva referente a primeira derivada da massa em relação a temperatura da CoFe ₂ O ₄ (azul), CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (vermelho) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP (preto).....	32
Figura 15. Curva de correlação da CoFe ₂ O ₄ (preto), CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (vermelho) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP (azul).....	34
Figura 16. Imagens de TEM e as respectivas curvas de distribuição log normal do diâmetro da CoFe ₂ O ₄ (A), CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (B) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP (C).	37
Figura 17. Difratoograma e planos de reflexão assinalados para a CoFe ₂ O ₄ (preto) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (vermelho).	39
Figura 18. Curva de magnetização em função do campo para a CoFe ₂ O ₄ (preto) e CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ (vermelho) à temperatura de 300 K.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constante de dissociação ácida, coeficiente de partição e massa molar do fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A.....	12
Tabela 2. Principais atribuições das bandas no infravermelho para a CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$	29
Tabela 3. Principais atribuições das bandas no infravermelho para os nanomateriais CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$	30
Tabela 4. Principais atribuições de perda de massa para os materiais compósitos.	33
Tabela 5. Diâmetro hidrodinâmico, coeficiente de difusão, potencial zeta e condutividade dos diferentes materiais.....	35
Tabela 6. Diâmetro médio de partícula medido por TEM.....	38
Tabela 7. Picos de difração e separação entre planos referentes aos materiais CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	40

LISTA DE ABREVIATURAS

4-VP: 4-vinilpiridina (4-VP)

CoFe₂O₄: ferrita de cobalto

CoFe₂O₄@SiO₂: nanopartícula magnética de ferrita de cobalto encapada com sílica

CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP: nanopartícula magnética de ferrita de cobalto encapada com sílica superficialmente recoberta com o polímero poli (4-vinilpiridina)

D: coeficiente de difusão aparente das partículas

DLS- Espalhamento dinâmico de luz

DVB-Divinilbenzeno

EDC's – Desreguladores endócrinos

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

H: campo magnético

H_c: coercividade ou campo coercitivo

k_B: constante de Boltzmann

KPS - Persulfato de potássio

log *P*: coeficiente de partição octanol-água

M_r: magnetização remanente

M_s: magnetização de saturação

pH- Potencial hidrogeniônico

p*K_a*- Log da constante de dissociação ácida

P4VP- Poli(4-vinilpiridina)

PVP-Polivinilpirrolidona

PZ- Potencial zeta

R_h: raio hidrodinâmico

Si-OH: grupo silanol

Si-O-Si: grupo siloxano

T: temperatura

TEM: microscopia eletrônica de transmissão

TEOS: tetraetilortosilicato (tetraetoxisilano)

T_g- Temperatura de transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

U.P.: ultrapura

ε: constante dielétrica do meio

ζ: potencial zeta

η: viscosidade do meio

η: viscosidade do solvente

τ: tempo de decaimento (em DLS)

RESUMO

O presente estudo descreve a preparação de nanopartículas magnéticas a base de CoFe_2O_4 com interesse em desenvolver uma camada de sílica e poli (4-vinilpiridina) na superfície. A aplicação visa utilizar o material como adsorvente de desreguladores endócrinos (EDC's) (fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A) em corpos d'água. A síntese da nanopartícula magnética de CoFe_2O_4 se deu via coprecipitação. A nanopartícula foi recoberta apenas com o poli (4-vinilpiridina) (P4VP) via polimerização em miniemulsão e denominada $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$. Separadamente, o núcleo magnético também foi recoberto por uma camada de sílica ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$), empregando condições de Stöber. Na superfície desse material o P4VP foi inserido via polimerização em miniemulsão ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$). As caracterizações envolveram espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), termogravimetria (TGA), espalhamento de luz dinâmico (DLS), potencial zeta (PZ), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios X (XRD) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). A partir dos espectros de FTIR foi possível observar que as bandas dos estiramentos característicos da ferrita e dos grupos funcionais da sílica estão presentes. Nos materiais onde o polímero P4VP foi inserido, as bandas referentes ao recobrimento polimérico foram observadas apenas no material $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$. Isso sugere que a metodologia de recobrimento polimérico foi eficaz apenas para a amostra contendo a camada de sílica. Por meio da técnica de TGA foi avaliada a perda de massa frente ao aquecimento dos materiais desenvolvidos e assim, confirmar a presença do polímero P4VP apenas no material $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$. Dessa maneira, as caracterizações seguintes foram realizadas apenas com $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$. Com as análises de DLS foi possível obter o raio hidrodinâmico (R_h) das partículas, os quais foram inferiores a 100 nm para todas as amostras. O PZ das amostras obtidos em pH 4 (CoFe_2O_4) e pH 6 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$) indicou carga superficial positiva (+40,9 mV) para CoFe_2O_4 e negativa para $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ (-30,2 mV) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ (-24,8 mV). A mudança na carga superficial indica o recobrimento devido a presença de grupos ionizáveis presentes na superfície das partículas. Com as imagens de TEM foi possível medir e observar a morfologia aproximadamente esférica das nanopartículas e também o diâmetro das amostras secas, que foram inferiores aos valores obtidos por DLS. Isso acontece devido as interações de hidrogênio que o material faz com o ambiente aquoso. No XRD foi observado para CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ que o padrão de difração não foi alterado. Além disso, o tamanho do cristalito medido foi de 12,2 e 13,7 nm para a CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$, respectivamente. Os valores calculados por XRD se mostraram compatíveis com os obtidos por TEM. A análise de VSM mostrou um comportamento ferrimagnético para CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e diminuição na magnetização de saturação quando a nanopartícula foi recoberta com sílica. Estes materiais obtidos têm como foco a aplicação para adsorção de fenóis em águas naturais. Em virtude da pandemia causada pelo vírus SARS-Cov-2, as análises experimentais foram impossibilitadas. Assim uma avaliação teórica levando em consideração algumas propriedades dos EDC's fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A mostrou que a adsorção pode ser efetiva empregando $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ como adsorvente.

Palavras-chave: nanopartícula, magnético, polímero, sílica, adsorção.

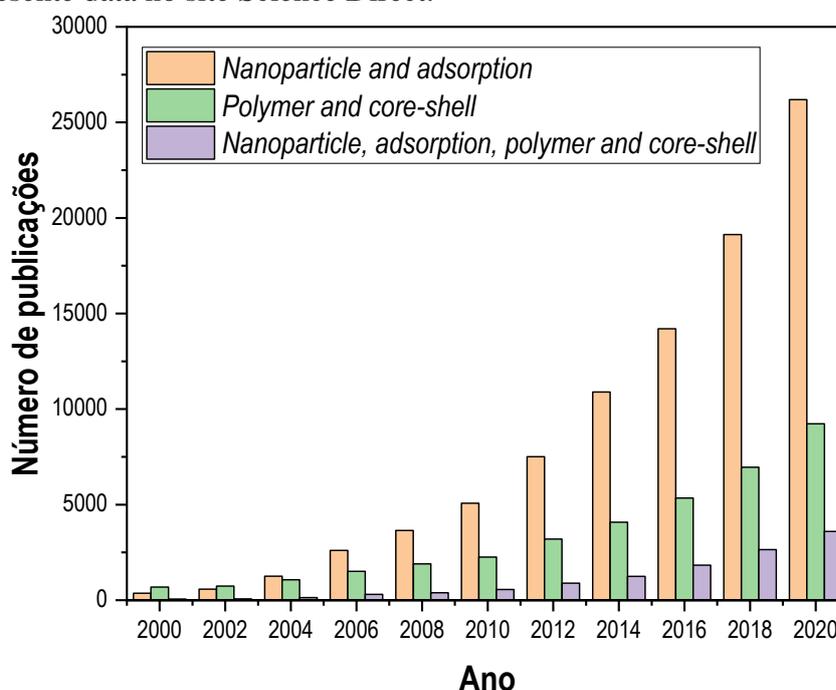
1. INTRODUÇÃO

1 Estudos utilizando nanopartículas magnéticas são de vasta aplicação e interesse na área
2 médica, farmacêutica e química. Nanopartículas metálicas são caracterizadas como estruturas
3 supramoleculares com tamanho submicrométrico (10^{-9} m). Por serem pouco reativas, há
4 necessidade de recobri-las quando usadas em sistemas de extração ou adsorção. Uma maneira
5 de recobrir nanopartículas é o sistema núcleo@casca (do inglês *core@shell*). *Core@shell* é
6 uma maneira simples e barata para se combinar materiais com a finalidade de produzir
7 adsorventes. Para a adsorção, uma casca comumente empregada é a sílica devido aos grupos
8 polares na superfície. A funcionalização com uma rede de sílica atribui estabilidade coloidal
9 além de permitir modificações físicas e químicas. A sílica atribui estabilidade química a
10 nanopartícula e diminui a agregação. Os grupos funcionais da sílica formam ligações de
11 hidrogênio e facilitam a deposição de diversas outras moléculas. Tratando-se de aplicações,
12 polímeros são materiais interessantes devido as suas características morfológicas e térmicas. Os
13 materiais poliméricos apresentam vantagens como facilidade de manipulação e rápida síntese.
14 Atualmente, revestimentos poliméricos são encontrados em diversas áreas como metalurgia,
15 medicina e engenharia.

16 Na adsorção, é necessária uma superfície inerte para não reagir de maneira irreversível.
17 Entretanto, a superfície deve conter sítios ativos para interagir o suficiente com o adsorvato de
18 modo que o equilíbrio seja deslocado do fluido para o sólido. O polímero poli (4-vinilpiridina)
19 (P4VP) é interessante devido às suas propriedades físico-químicas. O P4VP é comumente
20 utilizado como camada de recobrimento devido à sua estabilidade térmica e química. Por ser
21 um polímero semiconductor, não altera de maneira significativa as propriedades elétricas do
22 núcleo a ser recoberto. Além disso, com o P4VP tem-se a possibilidade de variar parâmetros de
23 rede em solução alterando características físico-químicas. Tratando-se de adsorção ou pré-
24 concentração de analitos, a deposição do P4VP é vantajosa pela sua alta estabilidade química e
25 capacidade de formar filmes. O P4VP atribui seletividade ao sistema, já que o anel piridínico
26 interage de forma desigual com diversos metais e contaminantes orgânicos. É possível
27 diversificar como e onde o material é aplicado já que pode ser usado em solução, sólido ou até
28 gel. O recobrimento de nanopartículas com polímeros para adsorção é um tema comumente
29 encontrado em publicações científicas. Na Figura 1, o gráfico de barras apresenta o número de
30 publicações do ano 2000 até 2020 com as palavras-chave “*nanoparticle and adsorption*”
31 “*polymer and core-shell*” e o encontro dessas quatro palavras-chave. O gráfico de barras
32 comprova que os temas de pesquisa apresentam um perfil ascendente. Entretanto, as palavras-

1 chave “*nanoparticle, adsorption, polymer and core-shell*” mostra que núcleos nanoparticulados
 2 *core-shell* utilizando polímeros para adsorção é um tema que merece atenção devido ao baixo
 3 número de publicações

4 Figura 1. Número de publicações em relação as palavras-chave “*polymer and core-shell*”,
 5 “*nanoparticle and adsorption*” e “*nanoparticle, adsorption, polymer and core-shell*” do ano
 6 2000 até a presente data no site Science Direct.



7
 8 Fonte: Elaborado pela autora (2020).

9 Dentro desse contexto, o presente estudo tem por objetivo desenvolver duas
 10 nanopartículas magnéticas do tipo núcleo@casca (*core@shell*). O *core@shell* será formado
 11 pela ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e a casca de P4VP e SiO_2 -P4VP, observando a potencialidade
 12 desses para a adsorção. Isso se dá, em grande parte, pelo apelo ambiental das últimas décadas
 13 e a possibilidade de reduzir a contaminação e diminuir a formação de resíduos. Nanomateriais
 14 magnéticos são uma alternativa viável já que pode ser separado do meio dispersivo com
 15 facilidade pelo emprego de um campo magnético. Efluentes contendo resíduos industriais são
 16 abordados atualmente como área de atuação para potenciais adsorventes. Na indústria, os fenóis
 17 ganham destaque pela quantidade em que são gerados e pela aplicabilidade. Algumas classes
 18 desses fenóis são as principais fontes de plastificantes utilizadas na indústria. Sendo assim, são
 19 buscadas metodologias e materiais alternativos que retirem esses contaminantes do meio
 20 ambiente, mas que não gerem subprodutos tóxicos após a etapa de tratamento.

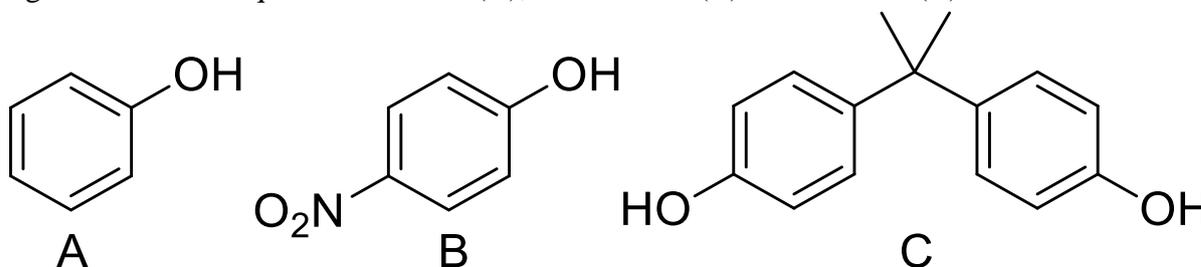
2. REVISÃO DA LITERATURA

1 2.1 Derivados fenólicos

2 A escassez de água é um dos grandes desafios do último século. Sabe-se que por fatores
3 climáticos, econômicos e políticos cerca de 40% da população tem sua saúde afetada pela falta
4 de água. Apesar da busca por melhorias na qualidade e no tratamento estima-se que um bilhão
5 de pessoas no mundo não tem acesso a água potável e esgoto. Um dos grandes problemas das
6 últimas décadas é a produção de resíduos sendo o setor industrial um dos grandes contribuintes.¹
7 Dentre as consequências abordadas na literatura sobre a contaminação de efluentes, uma
8 recentemente estudada é o efeito causado no sistema endócrino, que é responsável pela
9 produção de hormônios no corpo tanto de seres humanos quanto de outros animais. As
10 substâncias que interferem no equilíbrio do sistema endócrino são chamadas de desreguladores
11 endócrinos (*endocrine disrupting chemicals*, EDC's). Os EDC's são substâncias que
12 contaminam efluentes e interferem na produção, manutenção, equilíbrio e ação de diversos
13 hormônios. No organismo, os EDC's podem ser classificados devido a sua estrutura como
14 bifenilos, metais pesados e fenóis.^{2,3}

15 Os fenóis são substâncias que apresentam pelo menos um grupo hidroxila ligado ao anel
16 aromático. Esses compostos apresentam potencial de dissociação ácida (pK_a) acima de 7
17 implicando que, em água, estão majoritariamente na forma protonada.³ Nessa classe,
18 encontram-se o próprio fenol, o 4-nitrofenol e o bisfenol-A (Figura 2A, 2B, 2C,
19 respectivamente). Estas moléculas são amplamente utilizadas como plastificantes na síntese e
20 processamento de embalagens causando preocupação pelo ao alto grau de toxicidade e
21 bioacumulação em organismos vivos.⁴

22 Figura 2. Estrutura química do fenol (A), 4-nitrofenol (B) e bisfenol-A (C).



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

1 Na Tabela 1 são apresentadas algumas características físico-químicas do fenol, 4-
2 nitrofenol e bisfenol-A. Nessa tabela é apresentada a massa molar, a constante de dissociação
3 ácida (pK_a) e o coeficiente de partição octanol: água ($\log P$).

4 Tabela 1. Constante de dissociação ácida, coeficiente de partição e massa molar do fenol, 4-
5 nitrofenol e bisfenol-A.

Contaminante	Fenol	4-Nitrofenol	Bisfenol-A
pK_a^*	9,86	7,15	9,60
$\log P^*$	1,46	1,42	3,37
Massa molar/ $g\ mol^{-1}$	94,11	139,1	228,3

6 *Propriedades avaliadas em condições normais de pressão e temperatura, obtidas na plataforma Molinspiration
7 Cheminformatics (disponível em: <https://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>).
8 Fonte: elaborado pela autora (2020).

9 A remoção de fenóis de matrizes aquosas não é um problema essencialmente novo. Um
10 dos primeiros trabalhos a abordar técnicas de remoção de fenóis foi Kawabata et al. (1979).⁵
11 Os autores investigaram a capacidade de adsorção para o fenol utilizando um polímero formado
12 a partir do monômero divinilbenzeno e 2-vinilpiridina. O efeito sinérgico para a adsorção
13 utilizando os dois monômeros foi observado devido ao efeito de basicidade do anel piridínico
14 e as interações π - π dos anéis aromáticos. O trabalho mostrou as diferenças na cinética de
15 adsorção devido ao tamanho dos poros e como o grau de reticulação está associado a este efeito.
16 Assim, os autores concluíram que partículas menores possuem uma cinética de adsorção muito
17 mais rápida do que a apresentada pelas partículas maiores, pois o processo ocorre
18 majoritariamente na superfície com a inibição da etapa de difusão.⁵

19 Dentre as técnicas de remoção de compostos fenólicos em efluentes tem-se como
20 destaque o uso de catalisadores e adsorventes.^{5,6} A adsorção atrai o interesse devido ao baixo
21 custo, fácil manuseio e *design*.⁷ No trabalho desenvolvido por Santhosh et al. (2017)⁸, tem-se
22 um nanocompósito magnético recoberto com óxido de grafeno para adsorver negro de anilina.
23 O material desenvolvido apresentou excelentes capacidades de adsorção e recuperação, e o
24 modelo cinético indicou adsorção física. Assim, processos envolvendo adsorção com materiais
25 magnéticos são promissores visando aplicações ambientais.

26 2.2 Adsorção

27 A adsorção é um fenômeno que ocorre na interface de dois sistemas onde moléculas
28 ficam presas na superfície de um material. A substância que “prende” é dita adsorvente e aquela
29 que é “presa” ou adsorvida é dita adsorvato. O processo é denominado físico (fisiossorção)
30 quando ocorre de maneira rápida e há formação de multicamadas com pequeno calor de reação

1 (da ordem de 40 kJ mol^{-1}). A fisiossorção trata de interações de van der Waals (origem
2 puramente eletrostática). Já no processo químico (quimiossorção) há transferência de elétrons,
3 com uma cinética mais lenta e a formação de monocamadas sob a superfície.^{9,10}

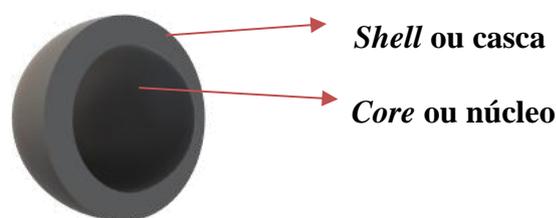
4 Diversos materiais para a adsorção foram criados visando o tratamento de resíduos que
5 apresentam riscos ao meio ambiente.¹¹ Dentre os materiais empregados na purificação
6 destacam-se óxidos, zeólitas e membranas semipermeáveis (técnica de osmose). Entretanto, a
7 concentração de contaminantes orgânicos que óxidos e zeólitas conseguem adsorver é
8 relativamente baixa. Já o alto preço de membranas para a técnica de osmose reversa indica a
9 necessidade de desenvolver novos materiais como, por exemplo, compósitos.^{12,13}

10 A síntese e aplicação de materiais compósitos para tratamento de efluentes é tema de
11 pesquisa e desenvolvimento nos anos recentes.¹⁴ A metodologia simples e reprodutível de
12 síntese desses sistemas tem atraído interesse de pesquisadores.^{15,16}

13 **2.3 Nanopartículas *core@shell***

14 As nanopartículas *core@shell* são materiais compósitos em que pelo menos uma
15 dimensão é inferior a 100 nm. Uma forma de nanoestruturas são as do tipo *core@shell*
16 (núcleo@casca), como apresentado na Figura 3. Sistemas *core@shell* baseiam-se em estruturas
17 em que um material nanométrico é revestido por outro a fim de se obter um efeito sinérgico
18 entre os constituintes. Por exemplo, recobrir uma nanopartícula magnética com polímeros
19 reside na atuação compartilhada entre o *core* magnético e as propriedades físico-químicas do
20 *shell* (polímero) para determinadas aplicações.

21 Figura 3. Nanopartícula do tipo *core@shell*.



22
23

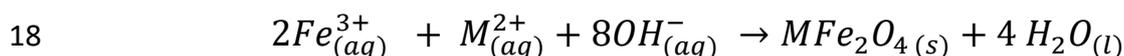
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

24 A aplicação industrial e tecnológica de materiais nanoparticulados teve um avanço na
25 última década, tornando a palavra nanotecnologia sinônimo de inovação. Um exemplo de
26 nanomaterial versátil são os nanomateriais magnéticos com núcleo de ferrita. Devido a
27 versatilidade, o núcleo de ferrita pode atuar em diferentes aplicações.^{17,18}

1 2.4 Ferritas

2 As ferritas são óxidos duplos de ferro do tipo MFe_2O_4 onde M é um metal divalente. A
 3 estrutura cúbica para as ferritas é favorecida para cátions divalentes com raios menores, tais
 4 como manganês, cobalto ou ferro. Quando o metal divalente é bário ou estrôncio, a estrutura
 5 hexagonal é favorecida.¹⁹ No caso de óxidos na forma de ferritas, quando os cátions divalentes
 6 ocupam somente os sítios A, tem-se o espinélio normal. Quando os cátions divalentes ocupam
 7 somente os sítios B, tem-se o espinélio inverso. Nesse último sistema, metade dos sítios B são
 8 ocupados por cátions divalentes e a outra metade, por cátions trivalentes. O mais comum são
 9 estruturas que apresentam proporções não tão bem definidas que são denominadas ferritas
 10 mistas.^{20,21}

11 Os métodos químicos como coprecipitação, microemulsão e pirólise são frequentemente
 12 reportados na literatura para síntese de ferritas. Uma das dificuldades de sintetizar
 13 nanopartículas é ter o controle do tamanho e evitar aglomerados. A coprecipitação é um dos
 14 métodos que utiliza sais de Fe^{3+} e o sal do metal divalente (M^{2+} : Fe^{2+} , Co^{2+} etc) em meio básico.
 15 Trata-se de um método relativamente simples, porém, em diâmetros menores que 20 nm é difícil
 16 ter controle com relação a distribuição de tamanho.²¹ Abaixo é apresentada a reação global de
 17 formação de ferritas por coprecipitação.

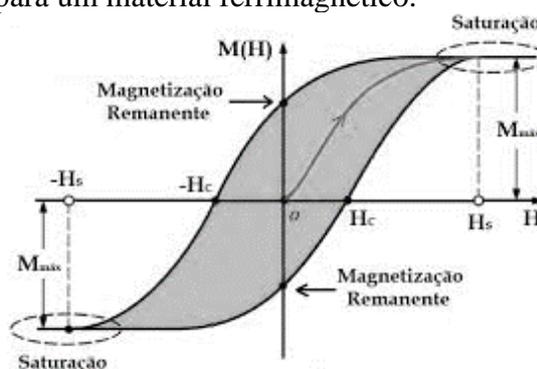


19 O método de coprecipitação para a formação de ferritas é realizado em meio aquoso
 20 com a adição de base para a precipitação das partículas. A mistura dos íons Fe^{3+} e outro metal
 21 divalente são solubilizadas em meio aquoso e ácido em temperatura elevada para que nenhuma
 22 espécie precipite. A adição de base aos cátions metálicos é dada em seguida, onde a velocidade
 23 de adição e agitação é um parâmetro crucial. Adições de base e agitação rápida tendem a formar
 24 partículas menores sem que ocorra a formação do material *bulk* (massivo). Dentre as
 25 características atrativas da ferrita nanométrica, estão as propriedades magnéticas.^{19,22}

26 A magnetização se divide uniformemente para a diminuição da energia magnetostática
 27 formando domínios magnéticos. Nas regiões entre domínios, a energia associada ao momento
 28 magnético é muito alta, entretanto essa fração é muito pequena, tornando a sua contribuição
 29 insignificante em materiais macroscópicos. Com a diminuição do tamanho de partícula e
 30 aumento da área superficial, mais espaços entre domínios são criados aumentando a

1 contribuição desses momentos magnéticos. A partir de um tamanho denominado diâmetro
 2 crítico a formação de um único domínio é favorecida sobre toda a superfície, o que gera
 3 superparamagnetismo (ausência de histerese). O comportamento está relacionado, neste caso,
 4 principalmente com fatores associados as dimensões próximas ao tamanho limite de
 5 monodomínios magnéticos.^{20,22} Em valores superiores ao diâmetro crítico o comportamento
 6 observado é ferrimagnético (Figura 4).

7 Figura 4. Curva de histerese para um material ferrimagnético.



Adaptado de Holanda et al. (2019).

8
9

10 A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é utilizada em diversos estudos devido ao seu elevado
 11 potencial de aplicação na área farmacêutica, industrial e química.^{18,23} As propriedades da
 12 CoFe_2O_4 estão diretamente ligadas à forma e distribuição catiônica dos sítios tetraédricos e
 13 octaédricos contidos na estrutura. A CoFe_2O_4 é um núcleo magnético conhecido por possuir
 14 uma forte anisotropia magnetocristalina^a (derivada do íon $\text{Co}^{2+} 3d^7$). Em comparação com
 15 outras ferritas, exibe um relaxamento dos spins mais lento e como consequência tem uma
 16 melhor resposta magnética ($M(H)$) e de saturação ($M_{\text{máx}}$).¹⁸ Além disso, apresenta
 17 ferrimagnetismo (magnetização remanescente) devido ao alinhamento antiparalelo de spins de
 18 diferentes magnitudes. Essas características a tornam excelente candidata para utilização em
 19 ímãs permanentes, meios de gravação e fluidos magnéticos.^{22,24}

20 Quando as nanopartículas de CoFe_2O_4 encontram-se dispersas em um ou mais solventes,
 21 esse sistema pode ser chamado de ferrofluido. Essa suspensão coloidal é termodinamicamente
 22 instável, mas possui uma certa estabilidade cinética devido ao movimento Browniano. As
 23 dimensões das partículas devem ser suficientemente pequenas para que a precipitação possa ser
 24 evitada.¹⁶ Devido às propriedades coloidais, as partículas sem agentes protetores tendem a

^a Quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, sua órbita também o faz. Isso causa diferentes magnetizações.

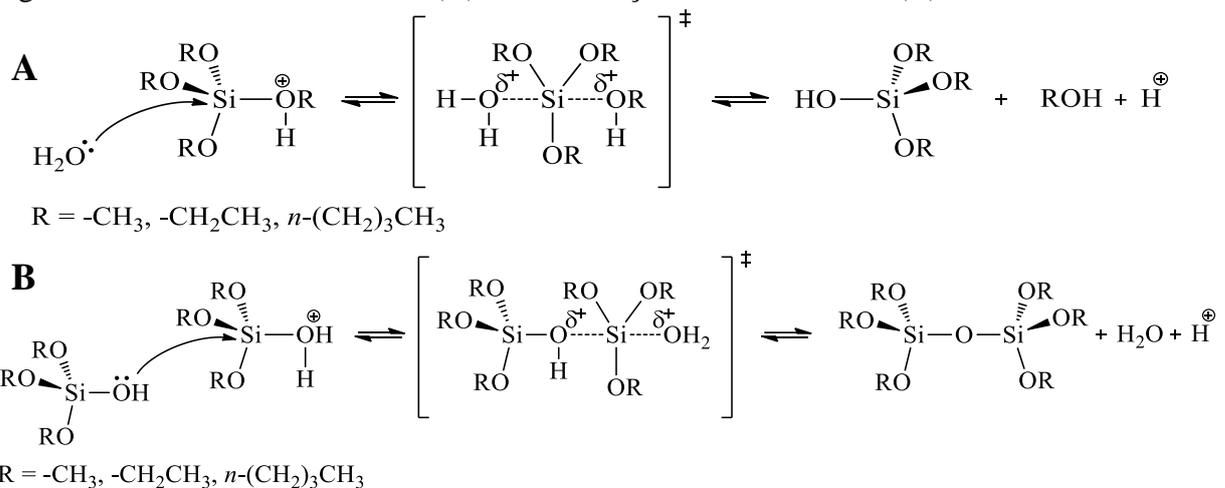
1 formar agregados mais facilmente. A proteção desses coloides pode ser feita pelo efeito de
2 carga ou estérico.

3 A funcionalização de nanopartículas com moléculas orgânicas em sua superfície atribuí
4 um efeito de seletividade física e química. As consequências do recobrimento e as propriedades
5 magnéticas ampliam as possíveis aplicações. A sílica e diversos polímeros são comumente
6 apresentados em trabalhos como camada de recobrimento para nanomateriais.²⁵ O recobrimento
7 de sílica é encontrado na literatura devido a estabilidade coloidal e possibilidade de
8 funcionalização com outras moléculas.²⁶

9 2.5 Sílica

10 A sílica é um material biocompatível que possui alta estabilidade térmica e é encontrada
11 de forma abundante na natureza. A superfície de sílica apresenta dois tipos de grupos
12 funcionais: siloxano (Si-O-Si) e silanol (Si-OH).²⁶ Uma das rotas sintéticas reportadas na
13 literatura para a deposição da rede de sílica em superfícies é o método de Stöber. Nessa rota de
14 síntese, parte-se de um organosilano como o TEOS (tetraetilortosilicato), sob catálise básica.
15 Como apresentado na Figura 5, a síntese se dá por uma reação de hidrólise (A) seguida de uma
16 condensação (B) a fim de formar uma rede amorfa. Conforme reportado por Sodipo et al.
17 (2016), essa metodologia é chamada de crescimento mediado por sementes devido a presença
18 de nanopartículas que atuam como núcleos para o crescimento da rede.²⁷

19 Figura 5. Mecanismo de hidrólise (A) e condensação da rede de sílica (B).



21
22 Fonte: Elaborado pela autora (2020).

23 A metodologia de Stöber baseia-se no crescimento de diversos núcleos que são
24 formados a partir da hidrólise do precursor. A etapa de hidrólise ocorre através do ataque
25 nucleofílico da base ao centro de sílica. As espécies monoméricas completamente hidrolisadas

1 são polimerizadas também em meio básico. A extensão de formação das cadeias condensadas
2 de sílica depende do grau de hidrólise do substrato considerada a espécie intermediária do
3 processo. A etapa de nucleação das partículas se dá quando os oligômeros atingem um estado
4 de supersaturação (metaestável) e a nucleação das partículas primárias ocorre. Esse processo
5 envolve um balanço de energia que envolve interações do próprio solvente com as partículas
6 primárias. As partículas primárias devido ao tamanho tendem a agregação formando partículas
7 secundárias. Essas partículas secundárias geralmente apresentam estabilidade coloidal
8 limitando o crescimento.^{26,27,28}

9 A modificação de nanopartículas magnéticas é essencial para equilibrar efeitos de
10 reatividade e biocompatibilidade para aplicações ambientais.²⁸ A deposição de sílica na
11 superfície de materiais nanométricos apresenta duas principais vantagens. A primeira, trata-se
12 da repulsão eletrostática o que evita aglomerações. A segunda, os grupos silanóis na superfície
13 podem propiciar a funcionalização com substituintes orgânicos. É possível controlar o tamanho
14 da partícula de sílica, porosidade e cristalinidade.²⁴ A sílica é utilizada como camada de
15 recobrimento de nanopartículas magnéticas principalmente por ser biocompatível e de fácil
16 funcionalização.^{29,26} A funcionalização não precisa ser necessariamente química já que alguns
17 trabalhos^{23,27,28} trazem a deposição de materiais a partir de interações não-covalentes. Um
18 exemplo é a deposição do poli (4-vinilpiridina) e o poli (2-vinilpiridina) na superfície da sílica.
19 Esses dois polímeros são capazes de interagir via ligações de hidrogênio com os grupos silanóis.
20 Além disso, as interações provenientes do anel aromático na própria rede polimérica
21 contribuem para a estabilização do compósito.³⁰

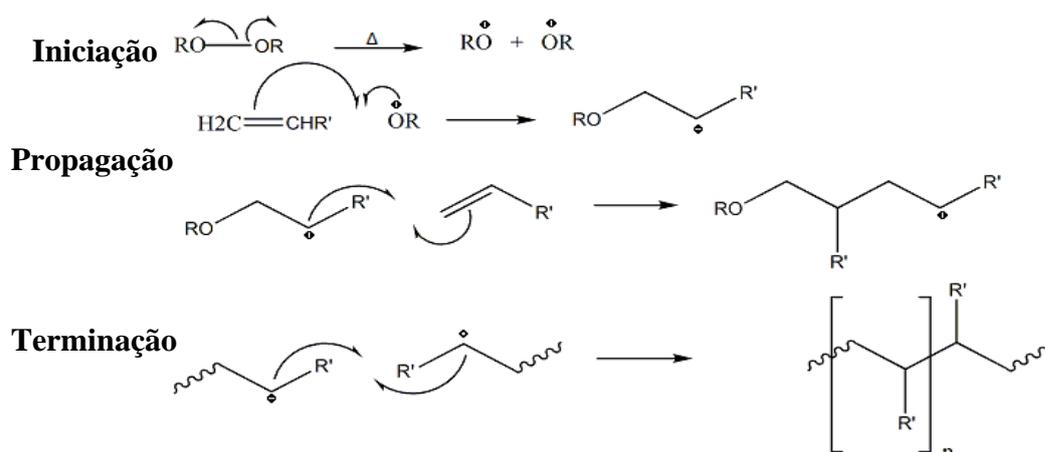
22 **2.6 Polímeros**

23 Os polímeros são macromoléculas formados pela repetição de determinados blocos
24 denominados monômeros. O número de vezes que o monômero se repete na cadeia define o
25 grau de polimerização e é diretamente proporcional a massa molar.³¹ Muitos polímeros
26 apresentam-se em um estado amorfo ou semicristalino, não formando uma estrutura
27 tridimensional definida. Essas propriedades são características dos polímeros, dentre eles, os
28 vínicos.³²

29 Os polímeros vínicos são uma classe de macromoléculas derivadas do etileno com ou
30 sem substituintes. O crescimento da cadeia desses materiais pode ser dado via radicalar em um
31 mecanismo composto de três etapas (Figura 6). A iniciação ocorre pela formação de uma

1 espécie ativa que sofre quebra homolítica e se liga ao monômero. A espécie formada é
 2 convertida em um radical que ataca outro monômero, seguindo a etapa de propagação da reação.
 3 A terminação pode ser dada devido à combinação de cadeias, a desproporção ou através da
 4 reação paralela do radical com alguma impureza do meio.³³

5 Figura 6. Mecanismo de polimerização por via radicalar.



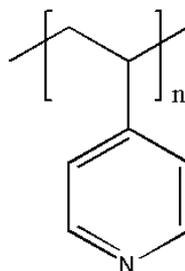
6

7

Fonte: Adaptado de Bruice (2014).

8 Um exemplo de polímero vinílico é o poli (4-vinilpiridina) (Figura 7). Esse polímero é
 9 constituído de uma cadeia linear com um caráter hidrofóbico e o anel piridínico que possui
 10 características dependentes do pH.³⁴ A mudança do pH da cadeia pode induzir a diferentes
 11 configurações em relação aos estados poliméricos como o inchaço da cadeia por moléculas de
 12 água. Acima do pK_a (4,8) do P4VP, os nitrogênios até então protonados são neutralizados e a
 13 natureza hidrofóbica é predominante no material.^{12,31}

14 Figura 7. Estrutura da poli (4-vinilpiridina) (P4VP).



15

16

Fonte: Adaptado de Zongcheng et al. (2017).

17 A poli (4-vinilpiridina) apresenta características de auto-montagem. Essa capacidade de
 18 formar estruturas supramoleculares faz com que um leque de aplicações seja possível. Devido
 19 às propriedades quelantes do polímero faz com que atue como ligante em complexos
 20 metálicos.^{12,35}

1 O interesse em recobrir partículas com polímeros ocorre desde o século 18 quando
2 partículas de ouro foram estabilizadas com amido em água.³⁶ Sabe-se que o estudo foi crucial
3 para o desenvolvimento e isolamento de nanopartículas. Na literatura, os polímeros mais
4 encontrados na estabilização de nanopartículas são o polivinilpirrolidona (PVP) e o
5 polietilenoglicol. Além da estabilização em solução, a funcionalização da superfície de
6 nanopartículas com matrizes poliméricas se tornou interessante. Existem duas maneiras
7 principais de se obter compósitos do tipo polímero-partícula. A primeira, trata-se da formação
8 da partícula *in situ* em meio a matriz polimérica. A segunda, envolve o processo inverso, onde
9 parte-se da partícula pronta e ocorre o crescimento da cadeia do polímero pelo efeito *template*.
10 Uma maneira de crescer um polímero na superfície sólida de partículas dispersas em um
11 solvente é através da polimerização em miniemulsão.^{12,36}

12 **2.7 Polimerização via miniemulsão**

13 Uma maneira de se obter polímeros vinílicos de alta massa molar é a polimerização em
14 miniemulsão. A emulsão é um sistema disperso composto por duas fases imiscíveis entre si. Se
15 a fase dispersa for oleosa (termo genérico para substâncias insolúveis em água) é dito emulsão
16 de óleo em água. Do contrário, se a fase dispersa for aquosa é chamada de emulsão do tipo água
17 em óleo. Considerando a termodinâmica de equilíbrio, as emulsões são um estado que tende a
18 segregar e sua condição de existência é atrelada à estabilidade cinética. Dentre os fenômenos
19 associados a instabilidade da emulsão podem ser citados a sedimentação, floculação,
20 coalescência e amadurecimento de Ostwald. A sedimentação resulta da diferença de densidade
21 entre as fases. A floculação está associada a colisões que as partículas semelhantes têm entre si
22 gerando aglomerados que levam a coalescência que é a quebra da emulsão. O amadurecimento
23 de Ostwald é um fenômeno de transferência de massa onde gotas maiores são aumentadas às
24 custas das gotas menores.³⁷

25 As emulsões feitas a partir de dois líquidos puros tendem a segregar de maneira rápida.
26 Sendo assim, agentes emulsificantes são espécies capazes de dar estabilidade cinética a este
27 sistema diminuindo a tensão interfacial entre os componentes. Na síntese de polímeros, utiliza-
28 se a metodologia de polimerização em miniemulsões baseada na nucleação micelar. Micelas
29 são estruturas constituídas de macromoléculas anfifílicas auto-organizadas que são
30 responsáveis pela diminuição da tensão interfacial entre substâncias com polaridades distintas.
31 A micela consiste em um nanoreator onde tem-se uma nucleação homogênea de moléculas

1 anfílicas que solubiliza o monômero no seu interior e ao mesmo tempo, sua superfície interage
2 bem com o solvente.³⁸

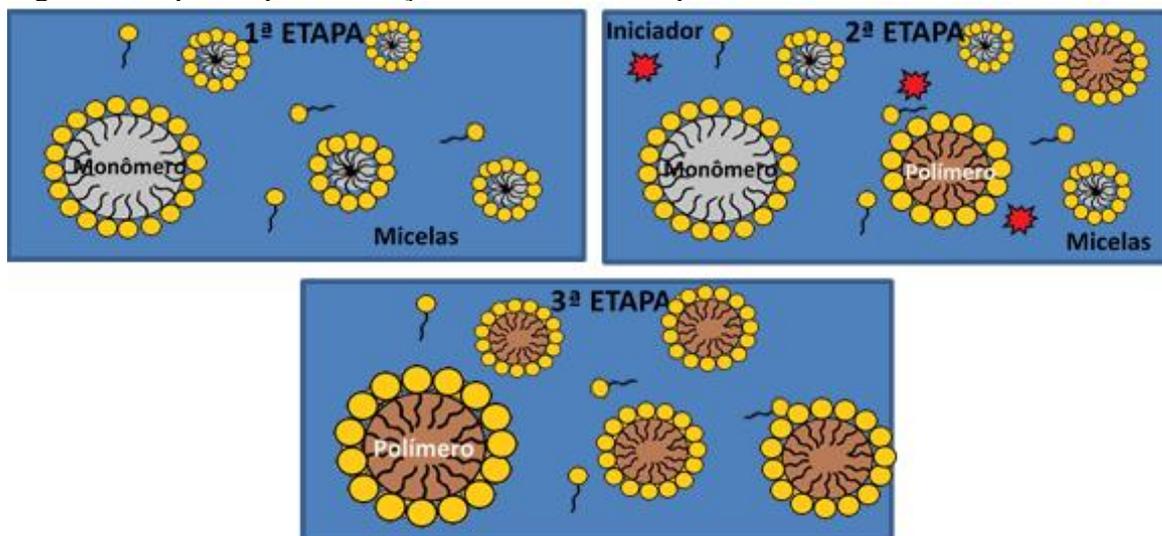
3 A miniemulsão é um sistema de alta energia adquirido por técnicas como agitação
4 mecânica no ultraturrax e ultrassonicação. Como principal vantagem, tem-se a eliminação do
5 processo de difusão do monômero no solvente. A miniemulsão difere da emulsão tradicional
6 devido ao tipo de nucleação que o sistema apresenta. Na polimerização via emulsão óleo em
7 água, a formação das partículas ocorre em dois locais: nas micelas e na fase aquosa, ou seja, o
8 polímero não tem preferência pelo meio. Já na miniemulsão o sistema é constituído
9 exclusivamente por gotas de monômero estabilizadas por surfactantes e um agente hidrofóbico.
10 O agente hidrofóbico favorece a formação das micelas e a migração do monômero para dentro
11 dela diminuindo efeitos de difusão. Uma das vantagens da miniemulsão é a capacidade de
12 incorporar monômeros insolúveis no meio contínuo já que dentro da estrutura micelar é
13 formado uma espécie de nanoreator. Sendo assim, devido as condições reacionais a
14 miniemulsão pode produzir uma diversidade maior de polímeros com uma gama de massas
15 molares e diâmetros controláveis.³⁶

16 Adicionando o iniciador, a área de polimerização se concentra apenas no interior da
17 micela promovendo um crescimento mais rápido e diminuindo a polidispersidade do material.
18 O número de partículas polimerizadas está diretamente relacionado a estabilidade promovida
19 pelo surfactante que retarda o efeito de coalescência e o coestabilizador que previne o
20 amadurecimento de Ostwald. Os coestabilizadores são moléculas responsáveis pelo
21 “inchamento” da micela. Estruturalmente, são muito semelhantes ao monômero e por isso
22 previnem o efeito de difusão.^{38,39}

23 A teoria de Harkins é uma forma de se explicar o mecanismo de polimerização em
24 miniemulsão de forma simples. Baseado em três etapas (Figura 8), a mecânica busca explicar
25 como o processo ocorre dentro da micela. A primeira etapa baseia-se na nucleação das
26 partículas devido sua diferença de polaridade. A segunda etapa é a formação dos primeiros
27 oligômeros (cadeias poliméricas com pequeno grau de repetição) com a inserção do iniciador.
28 Nesta parte, ocorre a migração do monômero contido nas gotas para a estrutura complexa das
29 micelas que comporta os primeiros oligômeros formados. Esta etapa acaba quando as gotas de
30 monômero terminam. Por fim a polimerização é completa e devido ao crescimento da cadeia
31 polimérica o efeito gel pode ser observado. O efeito gel é resultado do aumento da viscosidade

1 do meio e ocorre devido a redução da mobilidade de radicais que é controlado pelo mecanismo
2 de difusão.²⁷

3 Figura 8. Etapas de polimerização em miniemulsão pela teoria de Harkins



4 Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5
6
7 Polimerizações iniciadas na superfície de nanopartículas podem ser uma estratégia
8 promissora na modificação de materiais onde a funcionalidade, densidade e espessura do
9 polímero pode ser controlada. Para realizar esse método, primeiro a superfície é modificada de
10 modo a adquirir sítios de interação e depois, tratado com o monômero desejado. A
11 polimerização idealmente acontece na interface, não na solução. No trabalho desenvolvido por
12 Behbahani et al. (2016), os autores sintetizaram um nanogel que responde a variação do pH,
13 composto de nanopartículas de magnetita que foram recobertas *in situ* com sílica e poli(4-
14 vinilpiridina). A polimerização foi realizada por via radicalar em miniemulsão.^{28,40}

15 Li et al. (2020) reportaram a síntese de P4VP sobre a superfície de ferrita de cobalto
16 utilizando miniemulsão. Desse modo, a casca polimérica foi formada através do efeito *template*
17 ao redor da superfície do óxido a fim de construir um catalisador.⁴¹

18 Desse modo, estudos envolvendo ferrita, sílica e P4VP são promissores para diversas
19 aplicações como adsorção e pré-concentração. Assim, o desenvolvimento de compósitos
20 *core@shell* utilizando esses materiais possuem potencial para aplicações diversas. Onde, na
21 adsorção, o emprego de nanopartículas magnéticas possibilita a remoção de espécies nocivas
22 sem a deposição de outras.

3. OBJETIVOS

1 3.1 Objetivo Geral

2 Obter nanopartículas magnéticas do tipo *core@shell* recobertos com poli (4-
3 vinilpiridina) baseados em ferrita de cobalto, com e sem camada intermediária de sílica
4 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$), para aplicação em adsorção de compostos
5 fenólicos.

6 3.2 Objetivos específicos

- 7 (i) Obter nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método de coprecipitação;
- 8 (ii) Sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto recobertas por sílica ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$) via
9 método de Stöber;
- 10 (iii) Sintetizar nanopartículas *core@shell* ferrita de cobalto/poli(4-vinilpiridina)
11 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$) e ferrita de cobalto/sílica/poli(4-vinilpiridina) ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$)
12 empregando o método de miniemulsão;
- 13 (iv) Analisar a presença de grupos funcionais nos nanomateriais por espectroscopia na região
14 do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- 15 (v) Avaliar a perda de massa frente ao aquecimento dos materiais por análise termogravimétrica
16 (TGA).
- 17 (vi) Caracterizar a morfologia das nanopartículas *core@shell* empregando espalhamento de luz
18 dinâmico (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de raios X (XRD);
- 19 (vii) Avaliar a estabilidade e carga superficial da dispersão coloidal dos nanomateriais por
20 potencial zeta (PZ);
- 21 (viii) Caracterizar as propriedades magnéticas dos materiais através da magnetometria de
22 amostra vibrante (VSM);
- 23 (ix) Avaliar a partir de uma revisão bibliográfica a potencial aplicação dos novos nanomateriais
24 como adsorventes dos compostos fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

1 4.1 Reagentes

2 Cloreto de cobalto hexahidratado (Neon), nitrato férrico nonahidratado (Neon),
3 hidróxido de amônio (Lafan), hidróxido de sódio (Neon), ácido nítrico (Lafan),
4 tetraetilortosilicato (TEOS) (Acros Organics), etanol 99,8% (Neon), nitrogênio gasoso (White
5 Martins). Cloreto férrico anidro, ácido clorídrico, 4-vinilpiridina (4-VP) 95%,
6 polivinilpirrolidona M_w 40.000 (PVP), poli (4-vinilpiridina) M_w 40000 (P4VP) divinilbenzeno
7 (DVB) 80%, ácido cítrico 99,5%, persulfato de potássio (KPS) 99%, e etanol 99,5% foram
8 todos obtidos através da Sigma Aldrich. Os reagentes e solventes eram de grau analítico e foram
9 usados sem purificação adicional.

10 4.2 Síntese da $CoFe_2O_4$

11 A síntese da ferrita de cobalto foi baseada na metodologia reportada por Tourinho et al.
12 (2007) com pequenas modificações.⁴² 300 mmol de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e 150 mmol de $FeCl_3$ anidro
13 foram adicionados em um béquer com 30 mL de HCl concentrado e 300 mL de água ultrapura,
14 que ficou sob agitação por 30 min sob aquecimento próximo de 100 °C. Em outro béquer foram
15 aquecidos 1500 mL de NaOH 2,0 mol L⁻¹ até 100 °C e em seguida adicionada a solução de
16 cloretos quente ao béquer com solução básica quente, sob vigorosa agitação. A mistura foi
17 mantida sob aquecimento (90 °C) e agitação por 2 h. Após o resfriamento e com auxílio de imã
18 de neodímio, o sobrenadante foi removido e o sólido lavado com água ultrapura até pH 7,0. Um
19 volume de 200 mL de ácido nítrico 1,0 mol L⁻¹ foi adicionado ao sólido e a mistura permaneceu
20 sob agitação por 20 min. O sobrenadante foi removido após decantação com o imã e em seguida
21 adicionados 200 mL de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 1,0 mol L⁻¹ sob agitação e aquecimento. Após início
22 da ebulição da água, a mistura permaneceu sob agitação por 30 min sob aquecimento. Com
23 auxílio do imã, o sobrenadante foi removido. Lavagens sucessivas foram realizadas com
24 acetona para remover o nitrato, e após cada volume de acetona adicionado a mistura foi
25 sonicada em banho ultrassônico, em seguida com o auxílio do imã o sobrenadante foi
26 devidamente removido e o sistema permaneceu em agitação *overnight* até a completa
27 evaporação da acetona. Água ultrapura foi adicionada para a formação do ferrofluido. A
28 amostra seca foi obtida após 24 h em estufa de circulação à 70°C.

1 **4.3 Recobrimento da CoFe_2O_4 com sílica: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$**

2 Esta etapa do desenvolvimento do trabalho foi desenvolvida conforme metodologia
3 reportada por Caon et al. (2020).⁴³ Inicialmente, o ferrofluido foi sonicado em banho
4 ultrassônico por 60 min e foi retirada uma alíquota que forneceu 2,0 g de nanopartículas a serem
5 recobertas com sílica (4,65 mL do ferrofluido de CoFe_2O_4). Esta alíquota foi citratada com
6 adição de 50 mL ácido cítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sonicada por 20 min, seguida de decantação com
7 auxílio de imã de neodímio e remoção do sobrenadante. Esta etapa foi repetida 4 vezes. Em
8 seguida, foram adicionados 40 mL de água ultrapura e $80 \mu\text{L}$ de NH_4OH concentrada à massa
9 de nanopartículas citratadas e sonicados por 30 min até verificação de formação de ferrofluido
10 estável, sem aglomerados visíveis. O agitador mecânico microprocessado modelo RW 20 marca
11 IKA com haste de vidro e pá de teflon acoplada foi utilizado para evitar aglomeração das
12 nanopartículas que poderia ser induzida por agitação magnética.

13 Em um béquer de 2 L adicionou-se 750 mL de etanol, 235 mL de água ultrapura e 15
14 mL de NH_4OH concentrada. Sob agitação mecânica de 450 rpm, o ferrofluido citratado
15 permaneceu agitando por 10 min até homogeneização. Após este período, o volume calculado
16 de TEOS para obtenção de casca de sílica com espessura de 5 nm (12,7 mL) foi adicionado,
17 sob gotejamento durante um período de 10 min. O tempo de reação para hidrólise e condensação
18 do TEOS foi de 12 h. Ao término do tempo de reação, a suspensão foi colocada sob efeito do
19 imã de neodímio para auxiliar na decantação do produto de reação ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e lavado
20 com etanol sucessivamente. Após as lavagens, o produto foi seco em estufa de circulação e
21 renovação de ar marca Tecnal modelo TE-394/I a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

22 **4.4 Recobrimento dos materiais com polímero: $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$**

23 O respectivo material *core@shell* foi obtido através da deposição do P4VP sobre a
24 superfície através da polimerização via radicalar como descrito em Zongcheng et al. (2017).²³
25 O processo foi realizado para CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ onde, cerca de 0,1 g de nanopartícula
26 foi dispersa em 100 mL de polivinilpirrolidona (PVP) 0,15% (m/v) sob ultrassonicação. A
27 suspensão foi misturada em uma emulsão de 4-vinilpiridina (4-VP) (0,125 g) e divinilbenzeno
28 (DVB) (0,125 g) em solução aquosa (20 mL) que continha PVP (0,05 g) obtida via agitação
29 mecânica em Ultra-Turrax® (modelo IKA® T125) em 8000 rpm durante 40 min. Em seguida,
30 a mistura foi adicionada em um frasco com três entradas. A suspensão permaneceu em agitação
31 mecânica, por 2 h sob atmosfera de nitrogênio a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, com o agitador mecânico

1 microprocessado modelo RW 20 marca IKA com haste de vidro e pá de teflon acoplada para
2 evitar aglomeração das nanopartículas que poderia ser induzida por agitação magnética. Após
3 este período, a polimerização do 4-VP foi iniciada por persulfato de potássio (KPS) (10 mg).
4 Após 6 h, os nanomateriais foram decantados com auxílio de um ímã de neodímio e lavadas
5 com H₂O deionizada e etanol para a terminação da reação. O processo foi repetido 3 vezes. O
6 sobrenadante de lavagem foi então seco em estufa de circulação de ar à 60°C durante 12 h.²³

7 **4.5 Caracterizações dos materiais**

4.5.1 Determinação da concentração e densidade do ferrofluido de CoFe₂O₄

8 Três alíquotas de 750 µL do ferrofluido foram transferidas utilizando micropipeta de
9 5000 µL para uma placa de Petry. O sistema foi seco em estufa de circulação e renovação de ar
10 marca Tecnal modelo TE-394/I a 50 °C. A concentração e densidade dos ferrofluidos foram
11 calculadas conforme a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente:

$$C = \frac{\text{massa seca (g)}}{\text{volume transferido (mL)}} \quad \text{Equação 1}$$

$$d = \frac{\text{massa da dispersão (g)}}{\text{volume transferido (mL)}} \quad \text{Equação 2}$$

4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

12 As amostras foram secas e maceradas em gral de ágata com KBr grau espectroscópico,
13 e a proporção em massa de aproximadamente 5% de amostra por pastilha. Imediatamente após
14 a produção da pastilha sob lâmpada incandescente, os espectros foram adquiridos no
15 espectrômetro modelo IR-Prestige 21 marca Shimadzu, em modo absorbância, na faixa de 400
16 a 4000 cm⁻¹, com 64 aquisições e resolução espectral de 2 cm⁻¹.⁴⁴

4.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

17 Para aquisição das curvas termoanalíticas foi utilizada a termobalança modelo TGA-50
18 Series marca Shimadzu, onde aproximadamente 12 mg da amostra foram depositados em
19 suporte de platina e aquecidos até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando
20 nitrogênio (50 mL min⁻¹) como gás de arraste.³²

4.5.4 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

1 A determinação do raio hidrodinâmico (R_h) e distribuição de tamanho de partículas foi
2 realizada utilizando o equipamento multiusuário modelo Zetasizer Nano Series marca Malvern
3 Instruments, com laser de 633 nm, disponível no Laboratório de Catálise Biomimética
4 (LaCBio). A intensidade do espalhamento de luz foi verificada a 173° , em triplicata, e cada
5 medida acumulou 15 correlogramas. Foi utilizada célula capilar plástica de 3 mL e a
6 concentração de cada dispersão foi de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$.

4.5.5 Potencial Zeta (PZ)

7 Foi utilizado o equipamento multiusuário modelo Zetasizer Nano Series marca Malvern
8 Instruments, com laser de 633 nm, disponível no Laboratório de Catálise Biomimética
9 (LaCBio) que também permite medidas de condutividade. A análise foi realizada em célula
10 capilar plástica de 1 mL em pH 4 para a CoFe_2O_4 e pH 6 para os demais materiais.⁴⁵

4.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

11 A distribuição de tamanhos dos nanomateriais, espessura da casca de sílica e P4VP
12 foram medidos utilizando análise das imagens adquiridas nos microscópios eletrônicos modelo
13 JEM-1011 TEM marca JEOL e modelo JEM-2100 TEM marca JEOL, disponíveis no
14 Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e Laboratório Multiusuário de
15 Microscopia de Alta Resolução (LabMic/UFG). Foram preparadas dispersões diluídas de cada
16 material em solvente escolhido após verificação da melhor distribuição das partículas no
17 microscópio, as quais foram sonicadas e depositadas sobre o grid (cobre recoberto com filme
18 de carbono e formvar) com auxílio de micropipeta. Após secagem, a amostra foi armazenada
19 adequadamente. Cada histograma foi realizado com a contagem de 200 partículas (compósitos)
20 e 1000 partículas (ferrita) através do *software open source ImageJ* e assumindo uma
21 distribuição log-normal.

4.5.7 Difração de Raios X (XRD)

22 Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro modelo X'pert PRO Multi-Purpose
23 Diffractometer, marca PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ de $1,540598 \text{ \AA}$, tensão do gerador de
24 45 kV, corrente de 40 mA, em velocidade de varredura de $0,0668^\circ \text{ s}^{-1}$. Esse equipamento
25 encontra-se disponível no Laboratório de Difração de Raios X (multiusuário), no Departamento
26 de Física da UFSC. Estas análises foram realizadas em parceria com o Professor Fabrício Luiz

1 Faita (atualmente no Instituto de Física/UFRGS). O tamanho médio de cristalito para todas as
2 amostras foi obtido pela equação de Scherrer.

4.5.8 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

3 O equipamento multiusuário modelo PPMS EverCool-II® DynaCool 9 Tesla, equipado
4 com Vibrating Sample Magnetometer (VSM) marca Quantum Design, disponível no
5 Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM) da UFSC, foi
6 utilizado para obtenção das curvas de histerese em temperatura de 300 K, de -50 a +50 kOe. As
7 medidas foram realizadas em parceria com o Professor André Avelino Pasa (Departamento de
8 Física/UFSC) e o Professor Fabrício Luiz Faita (Instituto de Física/UFRGS).

4.6 Estudo de adsorção

10 Essa etapa baseou-se em um estudo de revisão bibliográfica para prever a possível
11 aplicação futura dos novos materiais aqui sintetizados. Buscou-se avaliar e destacar após a
12 revisão da literatura científica acerca da aplicação dos nanomateriais para a remoção dos
13 contaminantes fenólicos: fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A. O estudo foi avaliado sobre possíveis
14 condições de otimização do processo além de qual ou quais teriam uma resposta na adsorção
15 mais efetiva.

4.7 Segurança no laboratório

17 As sínteses foram todas efetuadas na capela com o exaustor ligado de modo a evitar que
18 vapores formados ficassem no ambiente. Todos os reagentes foram manipulados de forma
19 segura utilizando jaleco, luvas e máscaras quando necessário. Os resíduos da síntese do
20 recobrimento com sílica foram acidificados até pH em torno de 7. O ferrofluido que não reagiu
21 foi aquecido de forma branda para a concentração e descartado adequadamente. O resíduo da
22 síntese polimérica foi então concentrado de forma a diminuir o volume de H₂O contida no meio
23 e reduzir o volume do resíduo de nanopartículas que não foram possíveis de retirar da
24 suspensão. O concentrado foi então descartado no resíduo adequado.

25

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

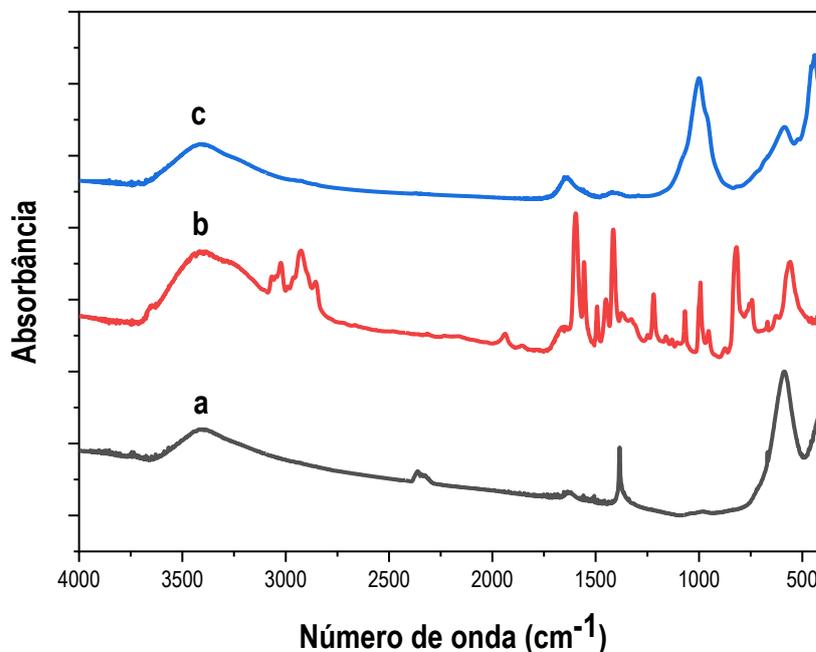
1 A caracterização do ferrofluido de CoFe_2O_4 e de todos os materiais derivados será
 2 discutida conforme a ordem a seguir: primeiro serão apresentadas as propriedades de
 3 concentração e densidade do ferrofluido de CoFe_2O_4 . Em seguida, serão discutidos os grupos
 4 funcionais por FTIR nos diferentes materiais; o perfil de degradação com temperatura (TGA);
 5 caracterização de tamanho de partícula por DLS, TEM, e XDR; a carga superficial por PZ e
 6 propriedades magnéticas (VSM).

7 O ferrofluido de CoFe_2O_4 obtido por coprecipitação apresentou concentração e
 8 densidade de $0,43 \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1}$ e $1,20 \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram
 9 muito semelhantes aos valores obtidos por Caon et al. (2020), onde a ferrita e a maghemita
 10 foram sintetizados por coprecipitação.⁴³

11 5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

12 Os espectros de infravermelho forneceram informações importantes acerca da presença
 13 ou ausência de grupos funcionais de interesse nos compósitos. Na Figura 9 estão contidos os
 14 espectros de CoFe_2O_4 , P4VP (reagente P.A.) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$.

15 Figura 9. Espectros da CoFe_2O_4 (a), P4VP (b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$ (c).



16
17

Fonte: elaborado pela autora (2020).

18 Os principais estiramentos dos espectros da CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$ estão
 19 atribuídos na Tabela 2.

1 Tabela 2. Principais atribuições das bandas no infravermelho para a CoFe_2O_4 e
 2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$.

Banda	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$
O-H	3400	3400
Fe-O	570	570
S=O	-	1000
C-N	-	1600
C=C	-	1480

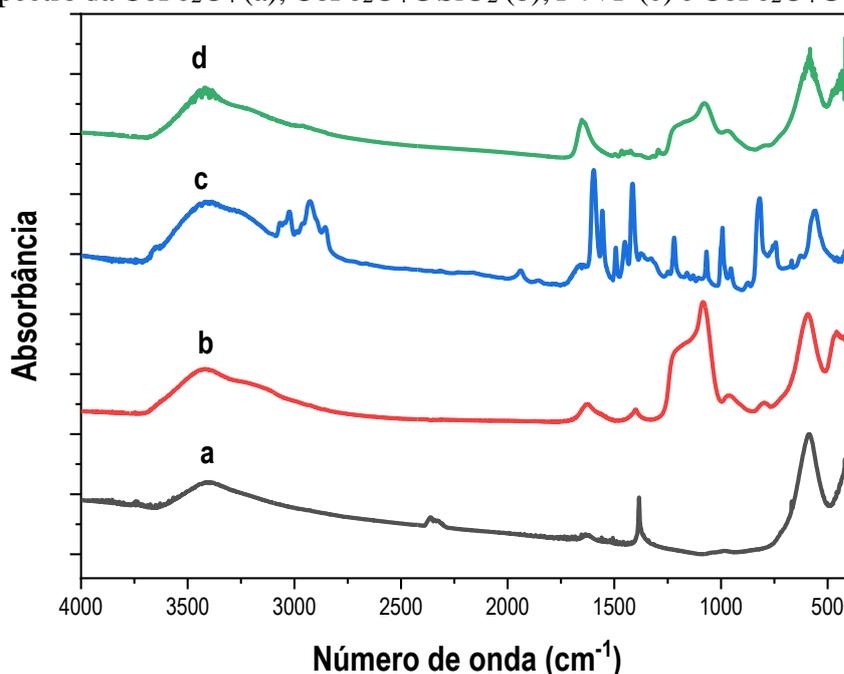
3

Fonte: elaborado pela autora (2020).

4 Observa-se na Figura 9a um sinal em 1382 cm^{-1} (deformação assimétrica de $-\text{NO}$), que
 5 indica nitrato residual contido na amostra de CoFe_2O_4 . Além disso, os estiramentos
 6 característicos ferro-oxigênio (sítio tetraédrico) em 570 cm^{-1} são observados em todos os
 7 espectros que contém a CoFe_2O_4 (Figura 9a e 9c). Segundo Li et al. (2020), os *core@shell* que
 8 contém o polímero P4VP na superfície apresentam bandas características. Na Figura 9c, em
 9 torno de 1600 cm^{-1} podem ser atribuídos aos modos vibracionais do anel piridínico. A banda
 10 em 1000 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento S=O do sulfato que não foi removido.^{41,44} A presença
 11 do sulfato pode ser um indicativo de que a polimerização não ocorreu na superfície da
 12 nanopartícula. Os sinais observados, podem ser referentes à impurezas do precursor piridínico.

13 Os espectros do *core@shell* modificado com sílica e P4VP estão apresentados na Figura
 14 10. A modificação das nanopartículas com sílica foi confirmada com o surgimento das bandas
 15 referentes ao estiramento axial do Si-OH em torno de 1000 cm^{-1} seguida da deformação axial
 16 do Si-O-Si convoluída na região de 1100 cm^{-1} (Figura 10b).⁴⁵

17 Figura 10. Espectro da CoFe_2O_4 (a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b), P4VP (c) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$ (d).



18
19

Fonte: elaborado pela autora (2020).

1 Os principais estiramentos da CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$ estão
2 apresentados na Tabela 3.

3 Tabela 3. Principais atribuições das bandas no infravermelho para os nanomateriais CoFe_2O_4 ,
4 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$.

Banda	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$
O-H	3400	3400	3460
Fe-O	570	570	570
Si-OSi	-	1081	1081
Si-OH	-	969	969
C-N	-	-	1620
C=C	-	-	1490

5 Fonte: elaborado pela autora (2020).
6

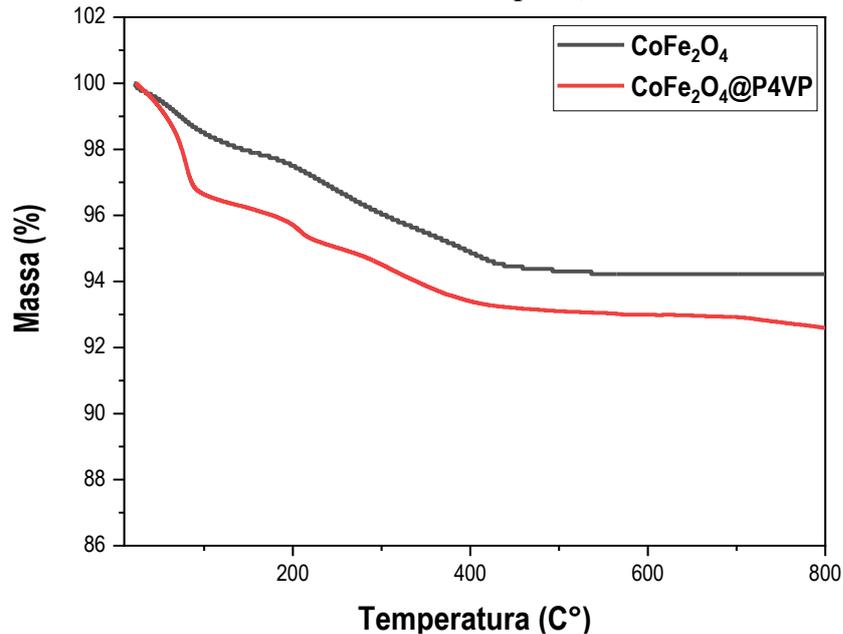
7 Na Figura 10d, a banda em 1620 cm^{-1} corresponde ao alongamento do C-N do polímero
8 P4VP, assim como em 1490 cm^{-1} (alongamento C=C). Além disso, na Figura 10d observa-se
9 um aumento na intensidade da banda em 3490 cm^{-1} com pequeno deslocamento indicando
10 ligações de hidrogênio. Os principais estiramentos dos materiais estão contidos na **Erro! Fonte**
11 **de referência não encontrada..** A presença de um ombro em torno de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pode
12 ser referente ao dobramento angular no plano do aromático (Figura 10d). Tanto nos espectros
13 não contendo a camada de sílica (Figura 9) como aqueles que contém a fase intermediária
14 (Figura 10) é observada a presença de bandas que podem ser atribuídas ao P4VP.⁴⁵

15 Somente através da espectroscopia de infravermelho (FTIR) não foi possível confirmar
16 o recobrimento em ambos os nanomateriais. Tanto na nanopartícula pura quanto na modificada
17 com sílica, há bandas semelhantes após a polimerização na superfície. Até então, indicando que
18 a camada de sílica não seria necessária para a formação do compósito. Entretanto, é importante
19 ressaltar a possibilidade da presença de resíduos do monômero mesmo após as lavagens com
20 etanol. Sendo assim, a análise termogravimétrica (TGA) será capaz de confirmar a presença ou
21 ausência do P4VP na superfície devido a sua degradação ser em uma faixa de temperatura muito
22 bem conhecida.

23 5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTG)

24 O TGA é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa de uma
25 amostra em função de um programa de temperatura, em uma atmosfera controlada. O
26 equipamento é constituído de um forno e uma termobalança de pesagem contínua e precisa³².
27 A termogravimetria pode fornecer uma aproximação quantitativa do teor de P4VP nos
28 materiais. Na Figura 11 e Figura 12 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG das amostras
29 CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$.

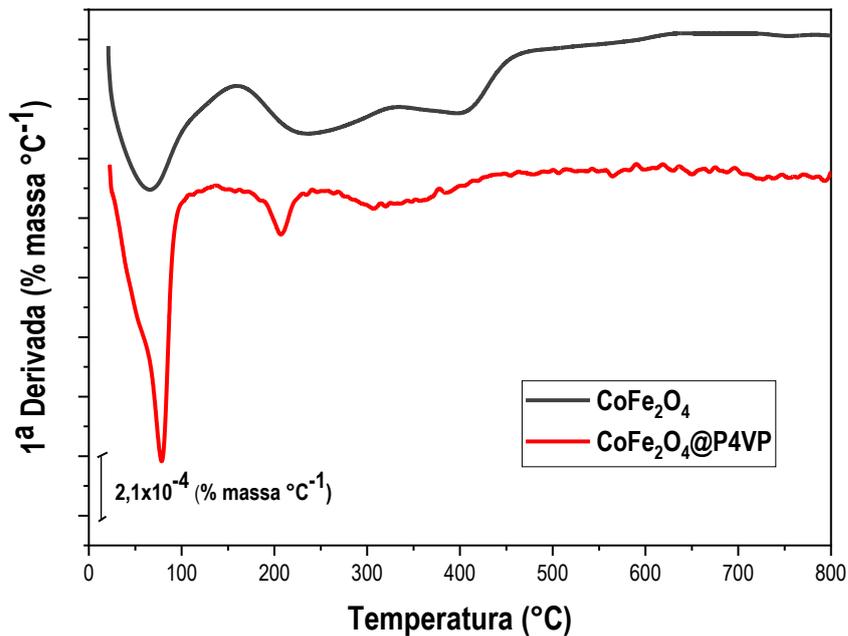
1 Figura 11. Curva termoanalítica referente a CoFe_2O_4 (preto) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ (vermelho).



2
3

Fonte: elaborado pela autora (2020).

4 Figura 12. Curva referente a primeira derivada da massa em relação a temperatura da CoFe_2O_4
5 (vermelho) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ (preto).



6
7

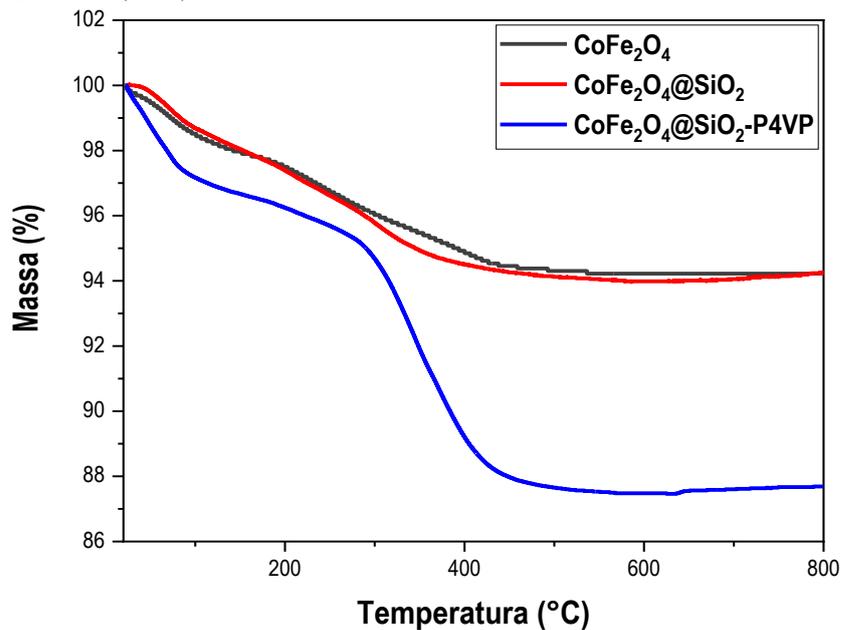
Fonte: elaborado pela autora (2020).

8 Na Figura 11 observa-se a comparação entre as perdas de massa da ferrita de
9 cobalto pura e da funcionalizada com poli (4-vinilpiridina). Na Figura 12, as curvas da primeira
10 derivada da massa em relação à temperatura apresentam picos nos intervalos de temperatura
11 em que ocorrem os eventos de perda de massa. A nanopartícula de CoFe_2O_4 não apresenta
12 perdas significativas de massa indicando a estabilidade térmica do óxido. Para CoFe_2O_4 ,
13 observa-se uma queda próxima a 100 °C referente a água presente na estrutura. A segunda perda

1 de massa em torno de 200 °C a 340 °C é referente à degradação de nitrato residual da síntese,
 2 liberando NO₂ gasoso. O nanomaterial CoFe₂O₄@P4VP não apresenta quedas significativas de
 3 massa indicando que o polímero P4VP não foi fixado na superfície da nanopartícula.³²

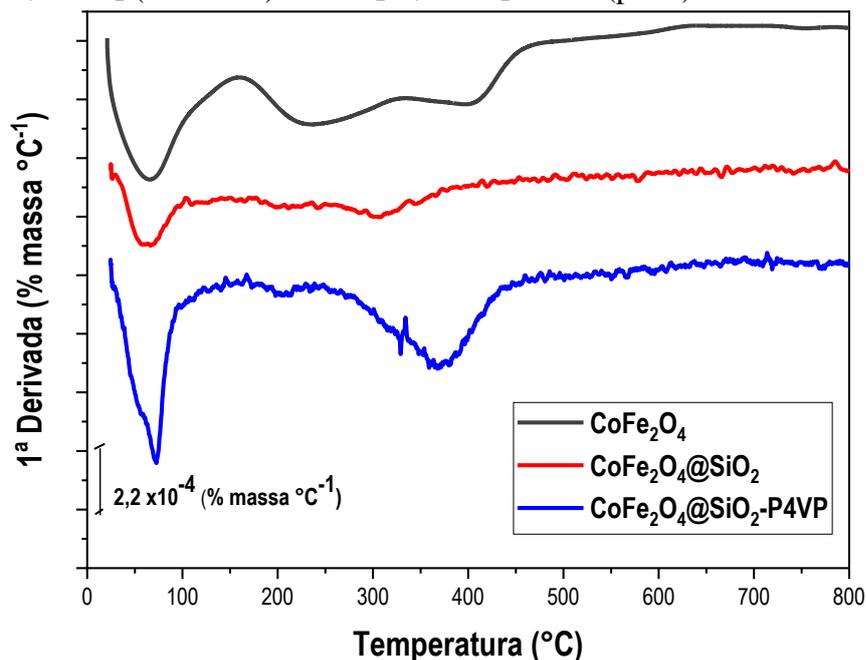
4 Nas Figura 13 e Figura 14 estão apresentadas as curvas termoanalíticas e primeira
 5 derivada das amostras CoFe₂O₄, CoFe₂O₄@SiO₂ e CoFe₂O₄@SiO₂@P4VP, respectivamente.

6 Figura 13. Curva termogravimétrica da CoFe₂O₄ (preto), CoFe₂O₄@SiO₂ (vermelho) e
 7 CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP (azul).



Fonte: elaborado pela autora (2020).

10 Figura 14. Curva referente a primeira derivada da massa em relação a temperatura da CoFe₂O₄
 11 (azul), CoFe₂O₄@SiO₂ (vermelho) e CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP (preto).



Fonte: elaborado pela autora (2020).

1 Para a CoFe_2O_4 , e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, observam-se perdas pequenas e não tão bem definidas
 2 de massa. A sílica apresenta estabilidade térmica com uma perda de massa pouco significativa.
 3 O $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresenta um declive íngreme em torno de 70°C referente ao etanol residual
 4 da etapa de síntese. A segunda perda de massa nesta curva pode estar associada a fração do
 5 TEOS que não foi hidrolisado no processo de obtenção do *shell* de sílica.^{12,23}

6 O material contendo P4VP ligada a camada de sílica apresentou uma queda em torno de
 7 70°C referente ao etanol utilizado no processo de purificação. O P4VP foi avaliado de forma
 8 quantitativa na Figura 14, onde a temperatura de degradação do polímero é conhecida com uma
 9 queda bem definida em torno de 380°C (Tabela 4). Assim, é possível sugerir que a camada de
 10 sílica é essencial na fixação do P4VP na superfície do *core@shell*.

11 Behbahani et al. (2016) reportam um compósito similar, onde a incorporação de
 12 polímero foi de 15%. A diferença de massa pode estar associada a heterogeneidade da superfície
 13 e ao núcleo magnético. Vale ressaltar que a metodologia apresentada no presente trabalho é
 14 mais simples. Além de ser em meio aquoso, o processo ocorre em uma única uma etapa.^{23,28} Ko
 15 et al. (2015) desenvolveram uma partícula de sílica seguida com a polimerização do P4VP,
 16 empregando solventes orgânicos e tempo de reação de 24 h. Os autores reportaram um
 17 percentual em massa de 5%. No presente trabalho, o percentual de massa de polímero inserido
 18 foi de 9,3% (Tabela 4), indicando que os resultados aqui obtidos apresentam coerência com o
 19 que já existe na literatura.⁴⁶

20 Tabela 4. Principais atribuições de perda de massa para os materiais compósitos.

Amostra	Estágio 1		Estágio 2		Massa residual
	T1 ^a	P1 ^b	T2 ^a	P2 ^b	% ^c
CoFe₂O₄@P4VP	210	3,0	380	2,4	94,6
CoFe₂O₄@SiO₂	200	1,1	-	-	98,9
CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP	200	0,9	382	9,3	89,8

21 ^a Temperatura de máxima velocidade de degradação, $^\circ\text{C}$

22 ^b Porcentagem de massa em cada estágio de degradação

23 ^c Massa residual a 800°C

24 Fonte: elaborado pela autora (2020).

25 Apesar da semelhança entre os espectros de FTIR mostrados anteriormente, o material
 26 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ não apresenta perda de massa referente ao polímero. Os estiramentos que
 27 aparecem no FTIR do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{P4VP}$ podem ser oriundos dos materiais de partida da síntese,
 28 que representariam apenas impurezas no sólido formado, constituído basicamente por ferrita de
 29 cobalto. A ausência de polímero confirmada pelo TGA/DTG implica na necessidade da camada
 30 de sílica para obtenção do compósito polimérico. Isto indica fortemente que o polímero é
 31 formado na interface e interage com a superfície de sílica através de ligações de hidrogênio com

1 os grupos silanóis. Assim, como a polimerização foi obtida apenas no compósito contendo
2 sílica, a sequência de caracterizações se deu apenas para o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-P4VP}$.

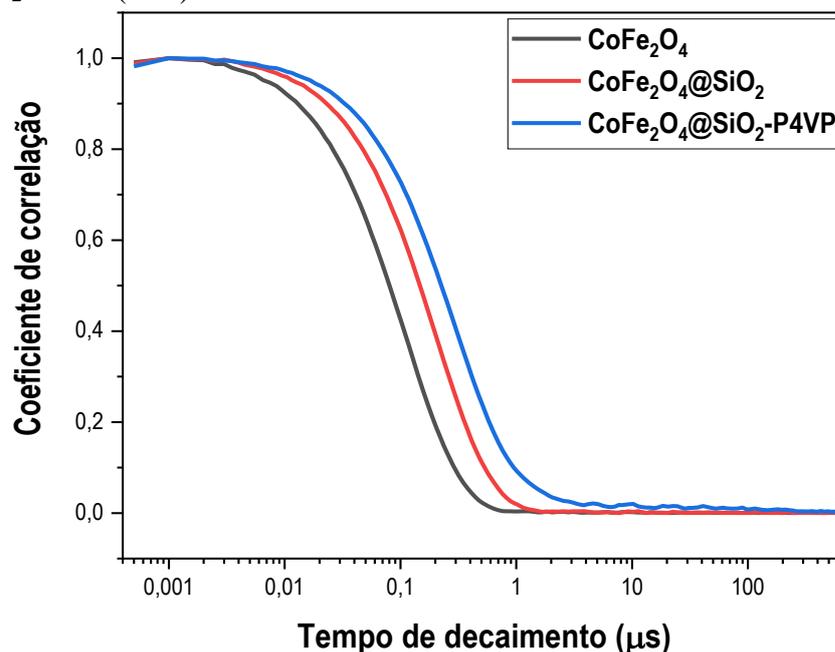
3 5.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta (ZP)

4 O espalhamento de luz é uma técnica que mede o quanto a luz é desviada após atingir
5 um material particulado. O espalhamento dinâmico mede a flutuação de intensidade do feixe
6 espalhado em função do tempo. O espalhamento de luz dinâmico (DLS) refere-se ao fato de
7 que a intensidade da luz espalhada varia conforme as partículas se movimentam no meio
8 analítico. A curva de autocorrelação no DLS está associada o quão rápido as partículas
9 difundem em um meio.⁴⁷ Quanto menores as partículas, mais rapidamente acontece o
10 decaimento da curva como mostrado na Equação 3.

$$g^1(\tau) = Ae^{-Dq^2\tau} + B \quad \text{Equação 3}$$

11 Em que A é a amplitude da função de correlação, B é a linha base, D é o coeficiente de difusão
12 aparente das partículas, q é a magnitude do vetor de espalhamento e τ é o tempo de decaimento.
13 O espalhamento de luz foi avaliado a um ângulo fixo para obter o tamanho da partícula em
14 solução e o coeficiente de difusão. Apresentado na Figura 15, tem-se as curvas de
15 autocorrelação para as três amostras, em meio aquoso.

16 Figura 15. Curva de correlação da CoFe_2O_4 (preto), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (vermelho) e
17 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-P4VP}$ (azul).



Fonte: elaborado pela autora (2020).

1 Observa-se um retardamento no tempo de decaimento à medida que aumenta o
 2 recobrimento. A curva de autocorrelação apresentada na Figura 15 obteve um ajuste superior a
 3 um $R^2= 0,99$ com um decaimento de 1ª ordem para todos os materiais. Isso pode ser um
 4 indicativo que mesmo contendo multicamadas, majoritariamente há somente uma distribuição
 5 de populações com tamanhos similares. Através desta técnica é possível mensurar o raio
 6 hidrodinâmico da partícula utilizando a relação de Stokes-Einsten (Equação 4).

$$D = \frac{TK_B}{6\pi\eta R} \quad \text{Equação 4}$$

7 Em que o coeficiente de difusão (D), constante de Boltzmann (K_B), viscosidade (η) e
 8 temperatura (T) do meio tornam possível calcular o raio hidrodinâmico (R) da partícula. Essa
 9 relação vale para uma esfera cujo raio seja tão grande que o meio viscoso seja considerado
 10 contínuo.^{46,47} Observa-se na Tabela 5 o diâmetro hidrodinâmico (o dobro do raio) para cada
 11 material, apresentado dessa maneira para facilitar a comparação direta com os dados de TEM e
 12 XRD.

13 Tabela 5. Diâmetro hidrodinâmico, coeficiente de difusão, potencial zeta e condutividade dos
 14 diferentes materiais.

Material	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂	CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ -P4VP
Diâmetro hidrodinâmico/nm	30,4 ± 1,9	60,1 ± 3,0	109,9 ± 3,6
Coefficiente de difusão/ $\mu\text{m}^2\text{s}$	16,2	8,2	4,5
Índice de polidispersidade	0,175	0,178	0,317
Potencial zeta/mV	+40,9 ± 1,9	-30,1 ± 0,75	-24,8 ± 1,2
Condutividade/ mS.cm ⁻¹	0,091	0,013	0,011

15 Fonte: elaborado pela autora (2020).

16 A camada de sílica, apesar de ser intencionalmente fina, é capaz de realizar ligações de
 17 hidrogênio mais fortemente e por isso, o diâmetro hidrodinâmico praticamente dobra com
 18 relação a partícula pura. Como esperado, o CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP foi o que apresentou o maior
 19 raio hidrodinâmico, já que possui mais camadas na superfície da partícula. Além disso o
 20 tamanho de partícula foi semelhante ao encontrado por Rahola et al. (2018), que realizou um
 21 estudo utilizando P4VP com um núcleo nanoparticulado de ouro. As medidas de espalhamento
 22 de luz realizadas por estes autores apresentaram características interessantes e dentre elas, um
 23 tamanho de partícula muito similar ao aqui apresentado. Os autores concluíram que em pH
 24 acima de 6, devido à ausência de cargas na rede polimérica o P4VP colapsa tendo seu menor
 25 diâmetro possível.⁴⁸ Na Tabela 5 também é apresentado o coeficiente de difusão de cada
 26 material decorrente do gradiente de potencial químico da solução. Observa-se que, com o
 27 aumento do diâmetro hidrodinâmico há uma diminuição significativa do coeficiente de difusão.

1 A relação é esperada já que a difusão é um transporte de massa e, quanto maior a massa do
2 agregado maior a “dificuldade” de movimento da partícula no meio.⁴⁹

3 Os materiais em contato com um líquido adquirem carga elétrica na sua superfície
4 através da dissociação ou adsorção de grupos ionizáveis. A carga líquida afeta a distribuição de
5 íons na vizinhança da partícula que, por sua vez, aumenta a quantidade de contra-íons. A
6 formação dessa dupla camada elétrica está diretamente relacionada com a estabilização de
7 partículas coloidais que tendem a agregação. Desta maneira, o potencial zeta é referente a essa
8 superfície da partícula parcialmente blindada devido ao plano de cisalhamento formado por
9 essas cargas elétricas. No plano de cisalhamento o potencial decai exponencialmente com a
10 distância adequando-se a um modelo de Gouy-Chapman.³⁸ O modelo de Gouy-Chapman
11 considera que as cargas elétricas estão distribuídas de forma igualitária sob a superfície da
12 partícula. Neste caso, os contra-íons são considerados como adsorvidos na superfície e a
13 camada difusa segue uma distribuição sigmoide. Para calcular o potencial zeta utiliza-se a
14 equação de Helmholtz-Smoluchowski (Equação 5)

$$\zeta = \frac{4\pi\mu\eta}{\varepsilon E} \quad \text{Equação 5}$$

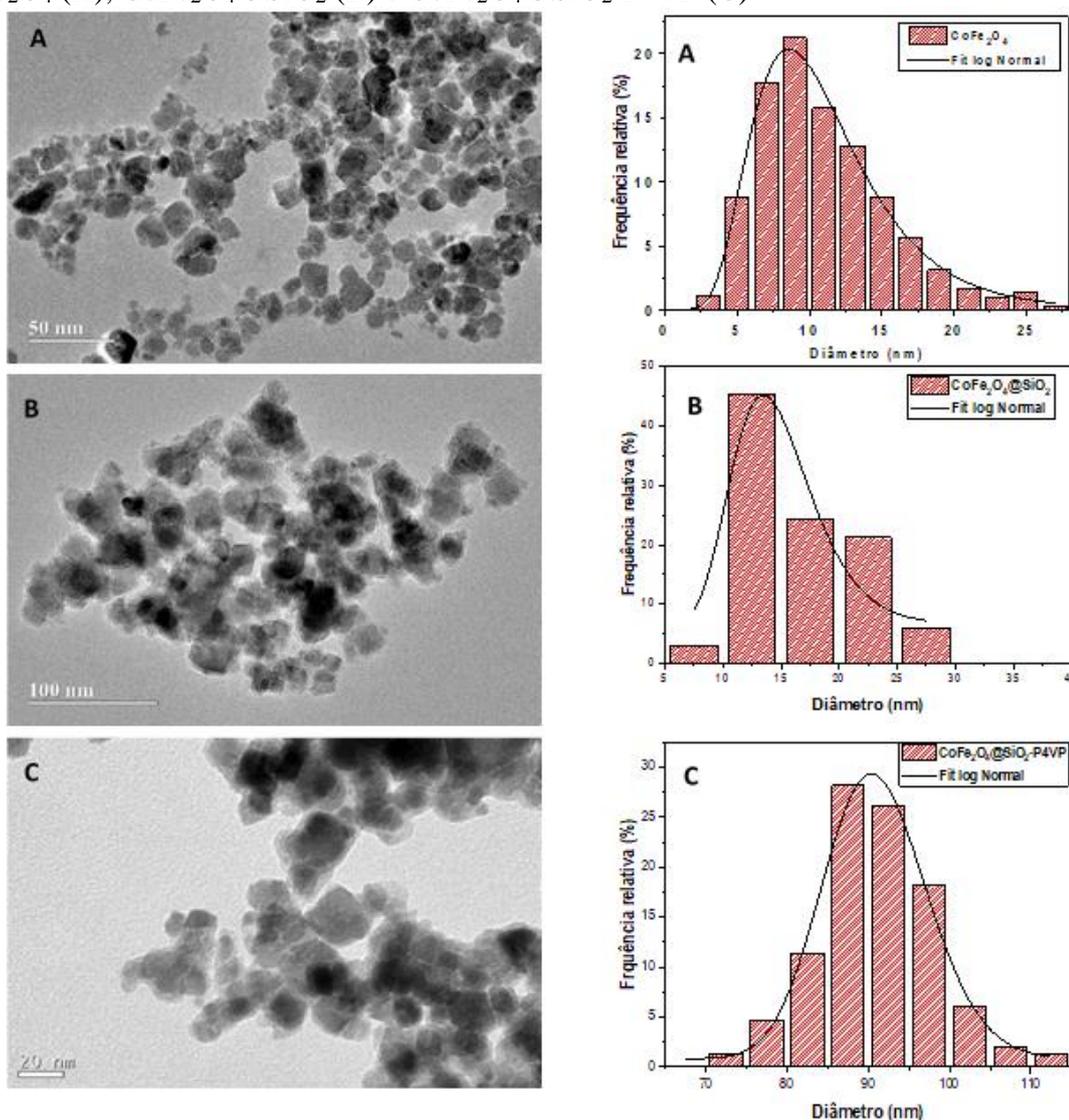
15 Em que o potencial zeta (ζ) leva em consideração a viscosidade do meio (η), o campo
16 elétrico aplicado (E), mobilidade eletroforética (μ) e a constante dielétrica do solvente (ε). O
17 potencial zeta (PZ) pode ser usado para prever a estabilidade de suspensões ou emulsões.
18 Quando maior o seu valor em módulo, mais partículas carregadas se repelem superando as
19 forças de Van der Waals. Os resultados apontados no potencial zeta para os três diferentes
20 materiais também são apresentados na Tabela 5. Todos os sistemas avaliados contendo
21 recobrimento apresentaram densidade elétrica superficial negativa. A inversão da polaridade de
22 carga quando comparada a nanopartícula pura é devido a presença de grupos silanol ionizado
23 da sílica, no pH avaliado (pH 6,0). Na presença do P4VP uma parte das cargas são blindadas
24 devido ao nitrogênio protonado do anel piridínico. Segundo Shaw (1975), os valores de
25 potencial zeta permitem avaliar a estabilidade do sistema coloidal. O recobrimento é
26 significativo na estabilidade do compósito pois é avaliado na Tabela 5 um decréscimo no
27 valor do potencial zeta em módulo. Observa-se então, a variação na estabilidade do
28 nanomaterial a medida com que o material não magnético é depositado na superfície da
29 nanopartícula.³⁸

1 Na Tabela 5 é apresentada a condutividade e observa-se um decréscimo nos seus
 2 valores com relação a ferrita. Este resultado indica que além troca de sinal do potencial zeta, o
 3 recobrimento de sílica não conduz eletricidade quanto a nanopartícula pura. Entretanto observa-
 4 se que a diferença de condutividade entre os compósitos não é tão significativa, o que é esperado
 5 já que o P4VP é conhecido por ser um polímero semicondutor.⁵⁰ Estudos futuros para avaliar
 6 as propriedades elétricas deste polímero na superfície dos compósitos são perspectivas. Espera-
 7 se que utilizando uma camada condutora o material seja eficaz em muitas outras aplicações.

8 5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

9 As imagens obtidas por TEM e os respectivos histogramas estão apresentadas na Figura
 10 16. Os histogramas foram ajustados assumindo uma distribuição log-normal.

11 Figura 16. Imagens de TEM e as respectivas curvas de distribuição log normal do diâmetro da
 12 CoFe_2O_4 (A), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (B) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$ (C).



Os histogramas foram construídos de acordo com a Equação 6. Onde $\ln D_0$ é o valor médio de $\ln D$ e σ é o desvio padrão. Foi considerado como D_{ME} (diâmetro obtido por microscopia eletrônica) o valor de D_0 e o desvio padrão é o valor de σ da distribuição log-normal. Os valores do diâmetro para cada material estão apresentados na Tabela 6.

$$P(D) = \frac{1}{D (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln D_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Equação 6}$$

Tabela 6. Diâmetro médio de partícula medido por TEM.

	CoFe₂O₄	CoFe₂O₄@SiO₂	CoFe₂O₄@SiO₂-P4VP
D_{mp}/nm	10,2 ± 0,41	14,3 ± 0,25	90,1 ± 0,07
D₀/nm	12,1	13,4	89,7

Fonte: elaborado pela autora (2020).

As medidas de TEM são sob condições de vácuo e, por isso, as moléculas de água são totalmente evaporadas.⁵¹ Sem água entre as redes poliméricas o tamanho de partícula é menor que o encontrado no DLS. As amostras seguiram a tendência observada por DLS referente ao diâmetro. Entretanto, observa-se que a rede de sílica tem uma disparidade significativa quando comparada a amostra seca. No trabalho de Kevadiya et al. (2017) a camada de sílica apresentou valores semelhantes aos aqui obtidos tanto no DLS quanto TEM. Neste artigo, os autores afirmam que o diâmetro dado pelo DLS está associado a aglomerados de partículas primárias.⁵²

A amostra contendo o polímero P4VP apresentou uma diferença comparada ao DLS de 10 nm no seu diâmetro quando seco. A variação no tamanho é reportada por Rahola et al. (2018). Neste estudo, os resultados indicam que em pH em torno de 7, o polímero retrai suas cadeias. A forma colapsada se comporta como uma interface de característica hidrofóbica que não é capaz de “arrastar” as moléculas de água em solução diminuindo seu diâmetro aparente. O diâmetro do TEM e o raio hidrodinâmico no estado colapsado em que o polímero se encontra é de $D_{TEM} / D_h = 0,87$. Essa relação é geralmente apresentada em nanossistemas caracterizados por um núcleo denso e uma casca mais leve. Essa relação retrata a natureza da distribuição de massa de D_{TEM} e a natureza dinâmica de D_h , devido ao movimento aleatório da partícula no solvente.^{42,48}

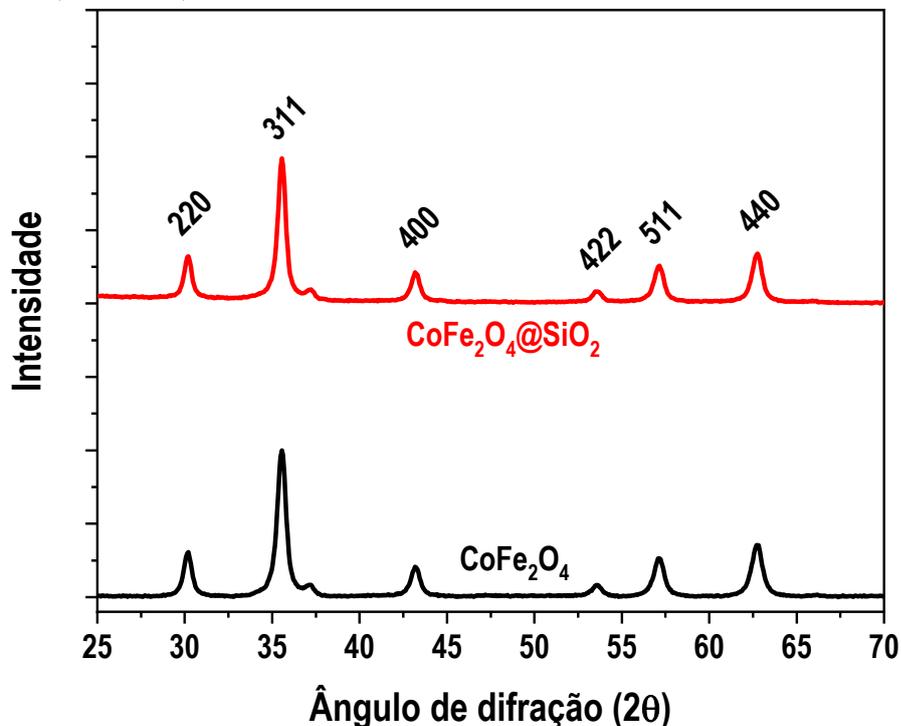
5.5 Difração de Raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X é a mais utilizada para obter informações estruturais como parâmetro de rede, determinação de fases cristalinas e tamanho de cristalito. No método de pó, o cristal a ser examinado está na forma de um pó muito fino, o qual é colocado no feixe

1 de raios X monocromático (filtrado). Assim, por causalidade alguns cristais estarão orientados
 2 de tal maneira que seus planos irão reemitir o feixe incidente na forma semelhante a uma
 3 reflexão.⁵⁵ A técnica foi utilizada neste trabalho para determinar o tamanho médio de cristalito,
 4 utilizando a equação de Scherrer (Equação 7), onde, θ é o ângulo de Bragg, β é a medida do
 5 alargamento na meia altura do sinal. λ é o comprimento de onda do raio X, K é um fator
 6 adimensional e τ é o tamanho médio do domínio ordenado.⁵³ Os difratogramas da nanopartícula
 7 pura com seu análogo recoberto com sílica são apresentados na Figura 17.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 7}$$

8 Figura 17. Difratograma e planos de reflexão assinalados para a CoFe_2O_4 (preto) e
 9 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (vermelho).



Fonte: elaborado pela autora (2020).

10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19

Estes difratogramas possibilitaram avaliar se houve alteração na estrutura cristalina da ferrita de cobalto após etapa de recobrimento com sílica. Nela, foi possível classificar os picos de difração como pertencentes a estruturas em espinélio e ao grupo espacial de simetria Hermann-Mauguin $Fd-3m:2$.⁵⁴ Infelizmente não foi possível obter o difratograma para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-P4VP}$. Entretanto, pode-se esperar que também não apresente alterações cristalográficas já que polímeros possuem estruturas predominantemente amorfas como reportado por Zongcheng et al. (2017).²³

1 Na Tabela 7 estão apresentados os ângulos de Bragg e planos cristalinos dos
 2 difratogramas de CoFe_2O_4 , e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Pode ser observado na Tabela 7, que os ângulos
 3 de difração praticamente não sofrem alterações quando comparada a CoFe_2O_4 pura com o
 4 difratograma da respectiva $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Com isto, é possível confirmar que a reação de
 5 hidrólise e condensação do TEOS não afeta a estrutura cristalina da ferrita. Além disso,
 6 calculado através da Equação 7, o tamanho médio do cristalito permanece praticamente
 7 inalterado após o crescimento da camada de sílica sobre o núcleo de CoFe_2O_4 , com valores de
 8 12,2 nm para CoFe_2O_4 e 13,7 nm para $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

9 Tabela 7. Picos de difração e separação entre planos referentes aos materiais CoFe_2O_4 e
 10 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Nanomaterial	(2 2 0)	(3 1 1)	(4 0 0)	(4 2 2)	(5 1 1)	(4 4 0)
CoFe_2O_4	30,16	35,53	43,18	53,56	57,10	62,70
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	30,13	35,49	43,14	53,49	57,05	62,65
Distância entre planos (d)	2,956	2,523	2,094	1,712	1,612	1,481

11 Fonte: elaborado pela autora (2020).
 12

13 Utilizando a Equação 8 é possível calcular o parâmetro de rede de uma célula cúbica. A
 14 relação utiliza os índices de Miller (h,k,l) com o parâmetro de rede de uma célula cúbica (a) e
 15 as distâncias entre os planos de difração (d).

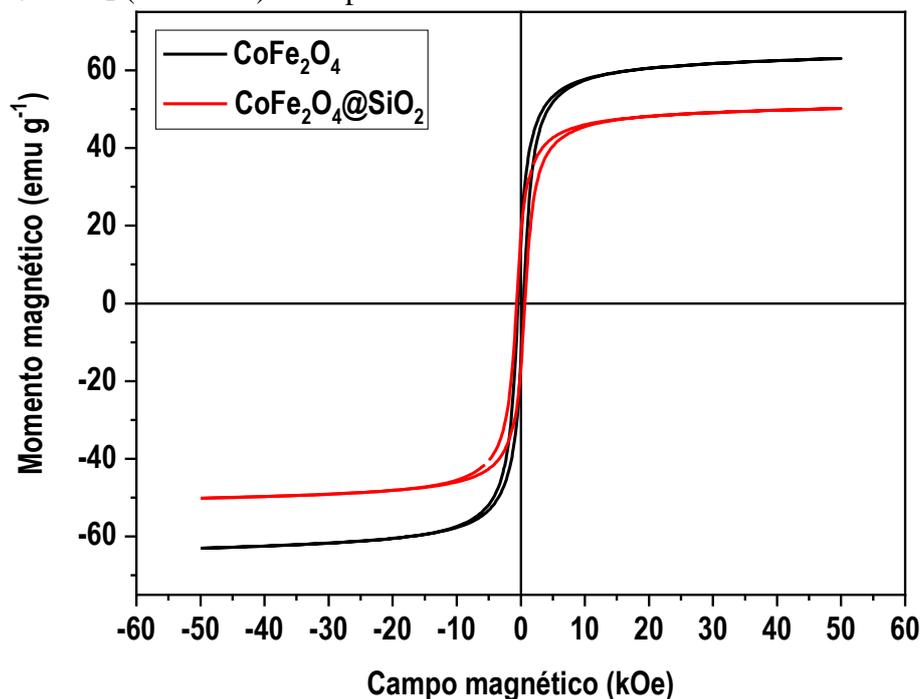
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \text{Equação 8}$$

16 O valor obtido para o parâmetro de rede e o volume da célula para ambos os materiais
 17 foram de foi de 8,367 Å e 585,5 Å³.⁵⁹ Os valores foram comparados aos dados obtidos por
 18 Ferreira et al. (2003), onde foi observado um desvio de 0,2 e 0,5% para o parâmetro de rede e
 19 o volume da célula, respectivamente. Isso indica que há falhas cristalográficas, entretanto não
 20 são predominantes.⁵⁴

21 5.6 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

22 As curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas a 300 K, para a
 23 CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ estão apresentadas na Figura 18.

- 1 Figura 18. Curva de magnetização em função do campo para a CoFe_2O_4 (preto) e
 2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (vermelho) à temperatura de 300 K.



3
4

Fonte: elaborado pela autora (2020).

5 Para esses materiais, as curvas de histerese apresentam remanência (M_r) e coercividade
 6 (H_c) com valor pequeno, mas significativo. A remanência para a CoFe_2O_4 foi de $14,9 \text{ emu g}^{-1}$ e
 7 coercividade de 417 Oe . Esses resultados indicam um comportamento ferrimagnético já que em
 8 temperatura ambiente a CoFe_2O_4 está bloqueada (magnetização constante). O comportamento
 9 está de acordo com alguns trabalhos já reportados na literatura onde a CoFe_2O_4 apresenta alta
 10 coercitividade sendo classificada como uma ferrita dura.^{43,55,56}

11 A magnetização de saturação (M_s) para a CoFe_2O_4 foi de $63,07 \text{ emu g}^{-1}$ ($d_{\text{XRD}} = 12,2$
 12 nm). O valor de M_s foi semelhante ao obtido por Stein et al. (2018). Além disso, se comparado
 13 o valor de M_s obtido com o valor de M_s para ferrita de cobalto massiva (80 emu g^{-1}), verifica-
 14 se que o material nanoparticulado apresenta um valor menor de M_s . Esta diminuição é esperada
 15 pois na forma de nanopartícula há mais átomos ocupando a superfície, podendo ter mais falhas
 16 estruturais.^{55,56} A sílica melhora a dispersão das partículas em solução além da possibilidade de
 17 funcionalização. Entretanto, devido ao tamanho dessa camada pode haver um
 18 comprometimento da resposta magnética⁴³, uma vez que há relação direta entre a espessura da
 19 camada e o teor de material diamagnético no *core@shell*.

20 O crescimento da camada de sílica na superfície da CoFe_2O_4 diminuiu o valor da
 21 magnetização de saturação como mostrado na Figura 18. A redução do valor de M_s , quando

1 comparada a ferrita de cobalto pura, pode ser atribuído, devido a combinação de efeitos de
2 superfície. O material não magnético que foi depositado pode ter desestabilizado o arranjo de
3 spin colinear que produz diversas estruturas de spin inclinadas e aleatórias na superfície.⁵⁵
4 Entretanto, o tamanho nanométrico da CoFe_2O_4 torna esse efeito minoritário, não afetando
5 significativamente o conteúdo magnético. O conteúdo magnético é dado pela Equação 9.⁵⁷

$$\text{Conteúdo magnético (\%)} = \left(\frac{M_s}{M_{s_0}} \right) 100 \quad \text{Equação 9}$$

6 Infelizmente, não foi possível realizar o experimento para a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -
7 P4VP. Espera-se que, com a adição de polímero ocorra uma diminuição do conteúdo magnético.
8 O trabalho desenvolvido por Caon et al. (2020) apresentou $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ modificada com *n*-
9 octadecil para extração em fase sólida magnética de contaminantes. Os valores de M_s de 39
10 emu g^{-1} das fases extratoras foram suficientes para uma boa remoção da fase magnética quando
11 dispersa em solventes orgânicos e aquosos. Os autores indicaram que este valor de
12 magnetização de saturação é suficiente para a remoção do compósito disperso em água
13 utilizando um imã.⁴³

14 5.7 Estudo de Adsorção

15 Devido as diversas implicações da pandemia Sars-CoV-2 e da quarentena estabelecida
16 no Brasil desde março/2020, essa etapa do projeto foi impossibilitada. Entretanto, visto que
17 num futuro próximo será possível a retomada das atividades, espera-se que toda parte
18 metodológica referente ao estudo de adsorção seja concluída.

19 Pela justificativa anteriormente exposta, aqui está apresentada uma discussão teórica
20 sobre os possíveis fatores que afetariam o processo de adsorção de compostos fenólicos pelos
21 nanomateriais desenvolvidos. Os parâmetros mais importantes na adsorção de compostos
22 fenólicos em amostras de águas a temperatura constante, seriam o pH e a força iônica da
23 solução, bem como a massa do adsorvente.¹⁰

24 De acordo com o pH, é possível controlar a distribuição de espécies passíveis de
25 protonação/desprotonação em um meio. Na adsorção, o pH é extremamente importante já que
26 dependendo da espécie majoritária o processo pode ou não ser favorecido. Neste caso, será
27 tratado a camada polimérica depositada na superfície do nanomaterial e o adsorvatos. O P4VP
28 apresenta $\text{p}K_a$ de 4,8. Já os adsorvatos propostos: fenol, 4-nitrofenol e bisfenol-A apresentam
29 $\text{p}K_a$'s em torno de 9,86, 7,15 e 9,60 respectivamente.

1 No processo espera-se uma fisiossorção, onde há interações intermoleculares reversíveis
2 sem o compartilhamento de elétrons.¹⁰ Isto pode ser indicado devido a estabilidade química e
3 térmica do compósito sintetizado que possui um núcleo de óxido com uma camada de sílica e
4 um polímero inerte. Somente a deposição deste material em solução não favorece que reações
5 químicas de fato ocorram. Como a ideia é simular um efluente, os adsorvatos serão analisados
6 em meio aquoso. Espera-se que a resposta a adsorção ocorra de maneira mais eficiente entre os
7 pH's 5 a 7. Nesta faixa o polímero estará totalmente desprotonado e os grupos hidroxilas dos
8 fenóis ainda não estão majoritariamente ionizados.^{12,48}

9 Com relação a força iônica é difícil afirmar quais efeitos serão majoritários por se tratar
10 de uma amostra com três componentes. Sabe-se que espécies carregadas ou com pares de
11 elétrons livre interagem bem com íons. As interações são dependentes da temperatura, pH,
12 espécies envolvidas, concentração etc. Pode se esperado que com o aumento da força iônica do
13 meio, as espécies sejam “empurradas” para a fase sólida. Esse efeito de promover a migração
14 de uma espécie entre diferentes fases é chamado de *salting-out*. Porém, isto deve ser analisado
15 com cautela, pois os íons carregados positivamente podem competir com os grupos hidroxilas
16 na interação com o nitrogênio do anel piridinico. De maneira contrária, o efeito *salting-in* gera
17 a estabilidade de uma substância na fase devido concentrações muito baixas de íons em solução.
18 Com relação ao coeficiente de partição espera-se que o adsorvato mais hidrofóbico (maior log
19 P) migre mais rapidamente para o adsorvente.^{43,10}

20 Normalmente, a adição de maior quantidade de massa de adsorvente aumenta a remoção
21 do analito da solução. O quão vantajoso é adicionar ou não mais material é uma consequência
22 experimental. Vale ressaltar que cada um dos parâmetros aqui avaliados foi considerado em um
23 processo univariado, porém essa não é a melhor metodologia para ser abordada. O método de
24 superfície de resposta é uma técnica de planejamento experimental baseado em conceitos
25 estatísticos. Nela, é possível avaliar a relação entre as variáveis e descrever as melhores
26 condições com um número mínimo de experimentos e reduz soluções empíricas.⁵⁸

27 No estudo desenvolvido por Santhosh et al. (2017) os autores sintetizaram a ferrita de
28 cobalto recoberta com uma camada de sílica e grafeno para remoção de contaminantes. Os
29 autores avaliaram a capacidade de adsorção do material para Cr^{6+} e o corante negro ácido. Para
30 ambos os adsorvatos foi observada um aumento na remoção com a adição de massa de
31 adsorvente. Além disso, foi observada um aumento no percentual de remoção com a diminuição
32 do pH para os dois componentes. A cinética indicou um processo um processo de pseudo-

1 primeira ordem com um tempo de até 2 h para o equilíbrio ser atingido. A isoterma ajustada ao
2 modelo de Langmuir mostrou valor ligeiramente superior para a capacidade de adsorção do
3 corante (136 mg g^{-1}) quando comparada ao metal (130 mg g^{-1}). Para o íon metálico a eficiência
4 de adsorção diminuiu de 75 para 45% com a adição de sal (NaCl). O efeito da força iônica
5 também foi observado para o composto orgânico. O autor explica que esse fenômeno ocorre
6 devido a “quebra” da superfície catiônica do adsorvente pelos íons cloreto. O material
7 apresentou funcionalidade até cinco ciclos.⁸

8 No trabalho desenvolvido por Prete et al. (2019) foram sintetizados diversos compósitos
9 baseados em P4VP, sílica e sílica modificada com o grupo 3-aminopropil em diferentes
10 proporções para a adsorção de bisfenol-A. Os autores investigaram os diferentes materiais e as
11 respectivas respostas a adsorção. Neste estudo o autor também sugere que para o P4VP, na faixa
12 de pH entre 5 e 7 as interações se dão por ligações de hidrogênio com o anel piridínico.¹² Além
13 disso, os estudos cinéticos utilizando apenas o P4VP mostrou uma adsorção mais rápida do que
14 os demais materiais. Onde, o processo de adsorção atingiu o equilíbrio após 30 min de contato
15 com o adsorvato e foi adequado ao modelo de difusão intrapartícula e prevendo dois sítios
16 diferentes de adsorção. O P4VP sem os demais constituintes apresentou a maior capacidade de
17 adsorção avaliada (295 mg g^{-1}). O autor ainda afirma que no processo de adsorção a causa
18 principal são as interações do tipo π - π e ligações de hidrogênio o que permite a remoção desta
19 substância de águas naturais.¹²

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

1 No presente estudo foi descrita a síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas
2 do tipo *core@shell* baseadas em CoFe_2O_4 . Essa nanopartícula foi recoberta com uma camada
3 de sílica e de polímero poli (4-vinilpiridina). A preparação dos nanomateriais magnéticos
4 envolveu a etapa de síntese da ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação. A camada de
5 sílica recobriu a nanopartícula através do método de síntese sol-gel para formar o compósito
6 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$. Já a deposição do polímero se deu via polimerização radicalar em
7 miniemulsão sem e com a camada de sílica para formar o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$ e o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-$
8 $P4VP$, respectivamente.

9 Os nanomateriais $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ apresentaram bandas
10 características do polímero por FTIR. O TGA indicou a estabilidade térmica da CoFe_2O_4 e da
11 camada de sílica. A perda de massa polimérica foi verificada apenas para a amostra
12 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ e que a nanopartícula $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P4VP$ não foi obtida. Desta maneira, a
13 presença da camada de sílica é determinante para que o polímero seja impregnado na
14 nanopartícula. O percentual em massa obtida foi semelhante a trabalhos publicados
15 anteriormente.

16 A morfologia avaliada através das técnicas de DLS, TEM e XRD indicaram um tamanho
17 de partícula inferior a 100 nm para o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ podendo o mesmo ser caracterizado
18 como um nanomaterial. O DLS indicou para todos os nanomateriais a presença majoritária de
19 apenas uma população de partículas. No TEM, a distribuição de tamanhos de todos os
20 compósitos seguiu uma curva log normal com bons ajustes e diâmetros compatíveis com a
21 modificação. Na análise de XRD foi observado pouca diferença no tamanho médio de cristalito
22 e no padrão de difração para as amostras CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$. Esses resultados indicam
23 que a camada de sílica encontra-se amorfa. Para $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$, espera-se que o
24 tamanho médio de cristalito e o padrão de difração não apresentem diferenças significativas
25 quando comparados aos resultados para CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$. Porém não foi possível
26 realizar a medida devido à pandemia de SARS-CoV-2.

27 A estabilidade coloidal foi investigada através da análise de potencial zeta (PZ). A ferrita
28 de cobalto apresentou um potencial alto e positivo. Já os derivados $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ e
29 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@SiO_2-P4VP$ apresentaram valores negativos. Através desse estudo foi possível
30 concluir que todos os compósitos possuem carga superficial negativa. O coeficiente de difusão
31 mostrou um decréscimo com a adição de materiais na superfície, sendo um efeito do aumento

1 de massa no agregado. A condutividade medida também através da técnica de PZ mostrou o
2 caráter isolante da sílica e semicondutor do polímero, características já reportadas na literatura.

3 A caracterização magnética dos materiais foi realizada através da técnica de VSM. A
4 curva da magnetização em função do campo magnético aplicado apresentou diferenças
5 significativas para os materiais. A nanopartícula de ferrita de cobalto mostrou um alto valor na
6 magnetização de saturação e um valor pequeno, mas significativo de magnetização
7 remanescente. Estes resultados são característicos de um comportamento ferrimagnético. Já a
8 nanopartícula recoberta com sílica ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$) apresentou uma diminuição no valor de
9 magnetização de saturação e um valor muito semelhante de magnetização residual. O
10 comportamento ferrimagnético foi mantido no compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$. A tendência
11 esperada é a mesma para o nanomaterial contendo polímero entretanto as medidas não foram
12 realizadas devido à pandemia de SARS-CoV-2.

13 A avaliação baseada na literatura em materiais semelhantes foi realizada para uma
14 possível aplicação dos materiais para a adsorção. Os adsorvatos escolhidos são contaminantes
15 industriais como o fenol, 4-nitrofenol e o bisfenol-A. Os parâmetros avaliados na discussão
16 foram o pH, força iônica e massa de adsorvente. Neste estudo preliminar, espera-se que a
17 melhor faixa de pH seja em condições levemente ácidas e neutras. Já a força iônica pode
18 favorecer *salting-in* ou *salting-out* dependendo da concentração no meio. Espera-se que a massa
19 de adsorvente afete a adsorção de maneira direta onde, quanto maior a massa, maior a remoção
20 dos contaminantes. Entretanto, para uma melhor condição de adsorção é necessário a utilização
21 de um *screening* de variáveis e em seguida, planejamento experimental de superfície de
22 resposta. Nesse tipo de experimento é estudado o efeito das variáveis entre si refletindo mais
23 adequadamente o efeito dos fatores no fenômeno investigado.

7. REFERÊNCIAS

- 1 ¹ WANG, X.; OU, H.; HUANG, J. One-pot synthesis of hyper-cross-linked polymers
2 chemically modified with pyrrole, furan, and thiophene for phenol adsorption from aqueous
3 solution from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 538, p. 499–506,
4 2019.
- 5 ² SUN, H.; LIU, S.; ZHOU, G.; *et al.* Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of
6 Aqueous Organic Pollutants. **ACS Applied Materials and interfaces**, v. 4, p. 5466–5471,
7 2012.
- 8 ³ DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.; GIUDICE, L. C.; *et al.* Endocrine-
9 Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statementg. , v. 30, n. June, p. 293–
10 342, 2009.
- 11 ⁴ ZHOU, L.; CAO, H.; DESCORME, C.; *et al.* Phenolic compounds removal by wet air oxidation
12 based processes. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 12, p. 1-20, 2018.
- 13 ⁵ KAWABATA, N.; OHIRA, K. Removal and Recovery of Organic Pollutants from Aquatic
14 Environment. 1. Vinylpyridine-Divinylbenzene Copolymer as a Polymeric Adsorbent for
15 Removal and Recovery of Phenol from Aqueous Solution. **American Chemical Society**, v. 31,
16 n. 1, 1979.
- 17 ⁶ JAVAID, R. Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An
18 Overview. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, p.
19 1–27, 2019.
- 20 ⁷ ELIAS, L.; CARNEIRO, M.; PINHEIRO, R. B.; *et al.* Evaluation of efficiency of advanced
21 oxidative process in degradation of 2-4 dichlorophenol employing UV-C radiation reator.
22 **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 21, p. 147–
23 157, 2017.
- 24 ⁸ SANTHOSH, C.; DANESHVAR, E.; KOLLU, P.; *et al.* Magnetic SiO₂@CoFe₂O₄
25 nanoparticles decorated on graphene oxide as efficient adsorbents for the removal of anionic
26 pollutants from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, n. October, p. 472–487, 2017.
- 27 ⁹ FELIPE, M.; PEGO, F. **MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE CARVÃO ATIVADO**
28 **UTILIZANDO TRATAMENTO CORONA**, 2016. Dissertação (Mestrado), Universidade
29 Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- 30 ¹⁰ NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; *et al.* **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos**
31 **e aplicações ambientais**. Fortaleza: Universidade Federal de Fortaleza, 2014.
- 32 ¹¹ BARONCELLO, G. **ESTRUTURAS CORE-SHELL TiO₂@Fe₂O₃ e Fe₂O₃@TiO₂ PARA**
33 **OXIDAÇÃO DE As (III) EM MEIO AQUOSO VIA FOTOCATÁLISE**
34 **HETEROGÊNEA**, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduado), Universidade
35 Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2018.
- 36 ¹² PRETE, C. M.; TARLEY, R. T. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating
37 organic and inorganic components of hybrid polymer (polyvinylpyridine/SiO₂/APTMS).
38 **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 102-114 2019.

- 1 ¹³ DENG, Z.; WANG, X.; WANG, X.; *et al.* A core-shell structured magnetic covalent organic
2 framework (type Fe₃O₄@COF) as a sorbent for solid-phase extraction of endocrine-disrupting
3 phenols prior to their quantitation by HPLC. **Springer**, v. 186, p. 108, 2019.
- 4 ¹⁴ YOON, S.; LEE, C.; PARK, J.; *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for
5 phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**,
6 v. 236, p. 341–347, 2014.
- 7 ¹⁵ SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. “Aplicação de óxidos de ferro
8 nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas
9 residuais,” **Química Nova**, v. 38, p. 393–398, 2015.
- 10 ¹⁶ LÓPEZ, M. A.; RIVAS, J.; BLANCO, M. C.; *et al.* “Synthesis of Nanoparticles in
11 Microemulsions,” in *Nanoscale Materials*, Luis M. Liz-Marzán Prashant V. Kamat, Ed.
12 Boston: **Kluwer Academic Publishers**, p. 135–155, 2004.
- 13 ¹⁷ BASINSKA, T. Hydrophilic Core-Shell Microspheres: A Suitable Support for Controlled
14 Attachment of Proteins and Biomedical Diagnostics. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p.
15 1145–1168, 2005.
- 16 ¹⁸ ZHAO, J.; LIU, Y.; ZHENG, C.; *et al.* Pickering emulsion polymerization of poly (ionic
17 liquid) encapsulated nano-SiO₂ composite particles with enhanced electro-responsive
18 characteristic. **Polymer**, v. 146, p. 109–119, 2018.
- 19 ¹⁹ KRAUS, A.; JAINAE, K.; UNOB, F.; *et al.* Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite
20 nanoparticles and their adsorption properties in relation to Au(III). **Journal of Colloid And
21 Interface Science**, v. 338, n. 2, p. 359–365, 2009.
- 22 ²⁰ KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**,
23 v. 200, n. January, p. 359–372, 1999.
- 24 ²¹ CAMILO, R. L. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS**
25 **MAGNÉTICAS DE FERRITA DE COBALTO RECOBERTAS POR 3-**
26 **AMINOPROPILTRIEOXISSILANO PARA USO COMO MATERIAL HÍBRIDO EM**
27 **NANOTECNOLOGIA**, 2006. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo,
28 2006.
- 29 ²² CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-
30 substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic
31 Materials**, v. 314, n. 1, p. 60–67, 2007.
- 32 ²³ ZONGCHENG, M.; XIN, S.; RAMELLA, D. Synthesis of a Fe₃O₄@P4VP@metal–organic
33 framework core–shell structure and studies of its aerobic oxidation reactivity. **The Royal
34 Society of Chemistry**, v. 7, p. 2773–2779, 2017.
- 35 ²⁴ JUNIOR, V. J.; **Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização**
36 **Microestrutural e de Propriedades Magnéticas**, 2015. Dissertação (Mestrado), Universidade
37 Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 2015.
- 38 ²⁵ DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; *et al.* Organically modified silica: Synthesis and
39 applications due to its surface interaction with organic molecules. **Advances in Colloid and**

- 1 **Interface Science**, v. 140, p. 77–94, 2008.
- 2 ²⁶ LIU, J.; KITAMOTO, Y. Influence of silica coating process on fine structure and magnetic
3 properties of iron oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 183, p. 148–152, 2015.
- 4 ²⁷ SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. Recent advances in synthesis and surface modification of
5 superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica. **Journal of Magnetism and Magnetic**
6 **Materials**, v. 416, p. 275–291, 2016.
- 7 ²⁸ BEHBAHANI, M.; BIDE, Y.; BAGHERI, S. *et al.* A pH responsive nanogel composed of
8 magnetite, silica and poly(4-vinylpyridine) for extraction of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II).
9 **Microchimica Acta**, v. 183, p. 111-121.2016.
- 10 ²⁹ IQBAL, Y.; BAE, H.; RHEE, I.; *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials
11 Magnetic heating of silica-coated manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and**
12 **Magnetic Materials**, v. 409, p. 80–86, 2016.
- 13 ³⁰ DAI, Q.; LAM, M.; SWANSON, S.; *et al.* Monodisperse Cobalt Ferrite Nanomagnets with
14 Uniform Silica Coatings. **Langmuir**, v. 26, n. c, p. 17546–17551, 2010.
- 15 ³¹ STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press,
16 1999.
- 17 ³² HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications**
18 **to Polymer Science**. 2. Ed. British: Other Wiley Editorial Offices, 1997.
- 19 ³³ BRUICE, Paula Y. **Fundamentos de química orgânica**. 2. Ed. São Paulo: Pearson Education
20 do Brasil, p.560-584, 2014.
- 21 ³⁴ SAHINER, N.; OZAY, O.; AKTAS, N. Aromatic organic contaminant removal from an
22 aqueous environment by P(4-VP)-based materials. **Chemosphere**, v. 85, p- 832–838. 2011.
- 23 ³⁵ GUO, W.; WANG, G.; WANG, Q.; *et al.* A hierarchical Fe₃O₄@P4VP@MoO₂(acac)₂
24 nanocomposite: Controlled synthesis and green catalytic application. **Journal of Molecular**
25 **Catalysis A: Chemical**, v.378, p.344-349. 2013.
- 26 ³⁶ LOPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON J. L.; *et al.* Miniemulsification of Monomer-Resin
27 Hybrid Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 6289-6297,
28 2008.
- 29 ³⁷ MCCLEMENTS, D. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization
30 of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 611–649.
31 2007.
- 32 ³⁸ SHAW, Ducan J. **Introdução à química dos coloides e de superfícies**.1. Ed. São Paulo:
33 Edgard Bluncher, 158-159, 1975.
- 34 ³⁹ ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; *et al.* Encapsulation of Inorganic Particles
35 via Miniemulsion Polymerization. III. Characterization of Encapsulation. **Journal of Polymer**
36 **Science**, v. 38, p. 4441–4450, 2000.

- 1 ⁴⁰ SÁ, E. M. F. **SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA OBTENÇÃO DE**
2 **NANOCOMPÓSITO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA EM**
3 **POLIESTIRENO EXPANSÍVEL**, 2015. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa
4 Catarina, Florianópolis, 2015.
- 5 ⁴¹ LI, Y.; WANG, Y.; LU, H.; *et al.* Preparation of CoFe₂O₄ e P4VP@Ag NPs as effective and
6 recyclable catalysts for the degradation of organic pollutants with NaBH₄ in water.
7 **International journal of hydrogen energy**, v. 45, p.16080-16093, 2020.
- 8 ⁴² TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese
9 and cobalt ferrites. **Trends Colloid Interface Science III**, v. 79, n. 7, p. 128–134, 2007.
- 10 ⁴³ CAON, N. B.; CARDOSO, C. S.; FAITA, F. L.; *et al.* Magnetic solid-phase extraction of
11 triclosan from water using *n*-octadecyl modified silica-coated magnetic nanoparticles. **Journal**
12 **of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104003, 2020.
- 13 ⁴⁴ SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 1 a ed. São Paulo,
14 Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- 15 ⁴⁵ BHATTACHARJEE, S. Review article DLS and zeta potential – What they are and what
16 they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.
- 17 ⁴⁶ KO, T.; KIM, K.; KIM, S. K.; *et al.* Organic/inorganic composite membranes comprising of
18 sulfonated Poly (arylene ether sulfone) and core-shell silica particles having acidic and basic
19 polymer shells. **Polymer**, v. 71, p 70-81, 2015.
- 20 ⁴⁷ HASSAN, P. A; RANA, S.; VERMA, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid
21 Characterization by Dynamic Light Scattering. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 3–12, 2015.
- 22 ⁴⁸ RAHOLA, C. J.; MOSCOSO, A.; MUELLE, R. B. A.; *et al.* Au@p4VP core@shell pH-
23 sensitive nanocomposites suitable for drugentrapment. **Journal of Colloid and Interface**
24 **Science**, v. 514, p. 704-714, 2018.
- 25 ⁴⁹ CUSSLER, E. L. **Diffusion. Mass transfer in fluid systems**. 3 ed. Cambridge, England:
26 Cambridge University Press ,2007.
- 27 ⁵⁰ FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, London, 1953.
- 28 ⁵¹ WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy**. New York:
29 Plenum Press, 155-173, 1996.
- 30 ⁵² KEVADIVA, B. D.; BADE, A. N.; WOLDSTAD, C.; *et al.* Development of europium doped
31 core-shell silica cobalt ferrite functionalized nanoparticles for magnetic resonance imaging.
32 **Acta Biomaterialia**, v. 49, p. 507-520, 2017.
- 33 ⁵³ BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; *et al.* On the estimation of average crystallite size of
34 zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-
35 dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 75–90,
36 2009.

- 1 ⁵⁴ FERREIRA, T. A. S.; WAERENBORGT, J. C.; MENDONÇA, M. H. R. M.; *et al.* Structural
2 and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a
3 coprecipitation method. **Solid State Sciences**, v. 5, p 383-392, 2003.
- 4 ⁵⁵ STEIN, C. R. BEZERRA, M. T. S.; HOLANDA, G. H. A.; *et al.* Structural and magnetic
5 properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing
6 temperatures. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 056303, 2018.
- 7 ⁵⁶ RAO, K. S.; CHOUDARY, G.S.; RAO, K. H. *et al.* Structural and Magnetic Properties of
8 Ultrafine CoFe₂O₄ Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 19–27, 2015.
- 9 ⁵⁷ TENÓRIO-NETO, E. T.; JAMSHADA, T.; EISSAC, M. *et al.* TGA and magnetization
10 measurements for determination of composition and polymer conversion of magnetic hybrid
11 particles. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 10, p. 1199–1208, 2015.
- 12 ⁵⁸ WANG, M.; YUAN, H.; DENG, W.; *et al.* A Taiji-principle-designed magnetic porous C-
13 doped graphitic carbon nitride for environment-friendly solid phase extraction of pollutants
14 from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1412, p. 12–21, set. 2015.
- 15 ⁵⁹ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711013695#b0155>